



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Technologiczny
w Szczecinie

WIMiM



WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I MECHATRONIKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Agata Zubkiewicz

**Synteza, struktura a właściwości funkcjonalne
nowych kopolimerów opartych na surowcach
odnawialnych**

Promotor:

dr hab. inż. Anna Szymczyk, prof. ZUT

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, prof. ZUT

Szczecin, 2024

Składam serdeczne podziękowania:

***Mojemu promotorowi dr hab. inż. Anna Szymczyk, Prof. ZUT za wskazanie kierunku badań,
poświęcony czas, krytyczne uwagi i wsparcie.***

***Mojemu promotorowi pomocniczemu dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, Prof. ZUT za
życzliwość, wsparcie oraz cenne uwagi.***

***Panu Prof. Tiberio Ezquerra i Pani dr Amelii Linares z Instytutu Struktury Materii CSIC
oraz Pani Prof. Nadii Lotti i Pani dr Giulii Guidotti za ciepłe przyjęcie, podzielenie się
swoją wiedzą i doświadczeniem oraz zapoznanie z interesującymi technikami badań.***

***Koleżankom i Kolegom z Katedry Technologii Materiałowych za miłą atmosferę w pracy i
okazaną serdeczność.***

Rodzinie i przyjaciołom za wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Wszystkim pozostałym osobom, bez których ta praca by nie powstała.

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). Zadbano 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.

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.

SPIS TREŚCI

SKRÓTY I OZNACZENIA	8
WSTĘP	10
CZĘŚĆ LITERATUROWA	14
1. Kwas 2,5-furanodikarboksyłowy	14
2. Poli(furaniań etylenowy) (PEF)	15
2.1 Metody otrzymywania	16
2.2 Struktura i właściwości	18
2.3 Zastosowania	21
2.4 Środowiskowa ocena cyklu życia	21
3. Poli(2,5-furaniań alifatykne) w porównaniu do poli(tereftalanów alifatykne)	24
4. Biodegradowalne poliestry alifatykne	28
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	31
5. Cel i zakres pracy	31
6. Materiały i metody badań	33
6.1 Wykaz surowców i materiałów	33
6.2 Synteza kopolimerów opartych na kwasie 2,5-furanodikarboksyłowym	34
6.2.1 Synteza aromatyczno-alifatykne kopolimerów statystycznych	34
6.2.2 Synteza kopolimerów segmentowych z udziałem PTF lub PBF jako segmentu sztywnego	36

6.3 Przygotowanie próbek do badań	40
6.4 Metody badawcze	42
7. Wyniki i dyskusja	51
7.1 Kopolimery furanowo-alifatyczne	51
7.1.1 Kopolimery statystyczne: poli(2,5-furanian trimetylenu-co-suberynian trimetylenu) (PTFcoPTSub) i poli(2,5-furanian trimetylenu-co-sebacynian trimetylenu) (PTFcoPTSeb)	53
7.1.1.1 Budowa chemiczna i podstawowe właściwości fizyczne	53
7.1.1.2 Analiza przejść fazowych, stopnia krystaliczności i stabilności termicznej	57
7.1.1.3 Objętość swobodna i ruchliwość molekularna	69
7.1.1.4 Właściwości fizykochemiczne	77
7.1.1.5 Termicznie indukowany efekt pamięci kształtu	81
7.1.1.6 Właściwości barierowe	84
7.1.1.7 Degradacja enzymatyczna i biodegradacja w kompoście	86
7.1.2 Kopolimery statystyczne: poli(2,5-furanian trimetylenu-co-adypinian trimetylenu) (PTFcoPTAd) i poli(2,5-furanian trimetylenu-co-dodekanodian trimetylenu) (PTFcoPTDod)	96
7.1.2.1 Budowa chemiczna i podstawowe właściwości fizyczne	96
7.1.2.2 Analiza przejść fazowych, stopnia krystaliczności i stabilności termicznej	101
7.1.2.3 Ruchliwość molekularna	109
7.1.2.4 Właściwości fizykochemiczne	113
7.1.2.5 Termicznie indukowany efekt pamięci kształtu	117
7.1.2.6 Właściwości barierowe	119
7.1.2.7 Biodegradacja w kompoście	120
7.1.3 Podsumowanie badań nad furanowymi kopolimerami statystycznymi	129

7.2 Kopolimery segmentowe: poli(2,5-furanian trimetylenu)- <i>b</i> -polikaprolakton- <i>b</i> - politetrahydrofuran- <i>b</i> -polikaprolakton (PTF- <i>b</i> -PCL- <i>b</i> -PTHF- <i>b</i> -PCL) i poli(furanian butylenu)- <i>b</i> -polikaprolakton- <i>b</i> -politetrahydrofuran- <i>b</i> -polikaprolakton (PBF- <i>b</i> -PCL- <i>b</i> - PTHF- <i>b</i> -PCL)	133
7.2.1 Budowa chemiczna i podstawowe właściwości fizyczne	137
7.2.2 Analiza przejść fazowych, stopnia krystaliczności i stabilności termicznej	141
7.2.3 Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu	149
7.2.4 Właściwości mechaniczne przy cyklicznym rozciąganiu	153
7.2.5 Właściwości barierowe	156
7.2.6 Degradacja hydrolityczna, enzymatyczna i biodegradacja w kompoście	157
8. Wnioski	166
LITERATURA	169
SPIS RYSUNKÓW	188
SPIS TABEL	194
SUPLEMENT	196
WYKAZ DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ	209

SKRÓTY I OZNACZENIA

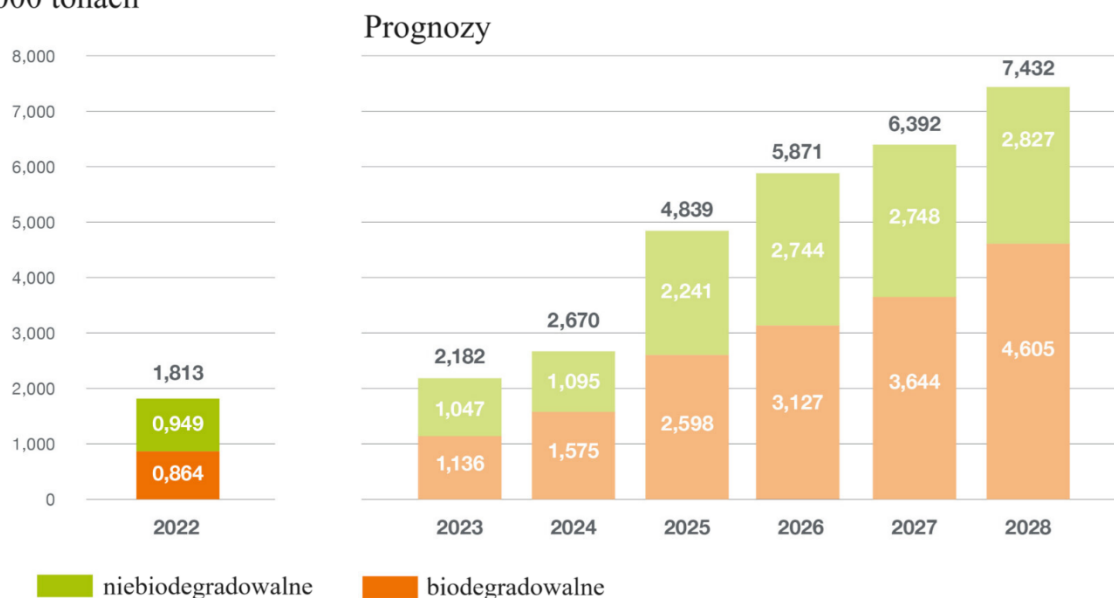
ΔC_p , J/(g·K)	zmiana pojemności cieplnej w temperaturze zeszklenia
ΔH_{cc} , J/g	entalpia zimnej krystalizacji
ΔH_c , J/g	entalpia krystalizacji
ΔH_m , J/g	entalpia topnienia
BD	1,4-butanodiol
DMA _d	adypinian dimetylowy
DMD _{od}	dodekanodian dimetylowy
DMFDCA	ester dimetylowy kwasu 2,5-furandikarboksylowego
DMS _{eb}	sebacynian dimetylowy
DMS _{ub}	suberynian dimetylowy
DMTA	analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
DTG	pochodna ubytku masy (dm/dT) na krzywych TGA
E, MPa	moduł Young'a
E', MPa	moduł zachowawczy
E'', MPa	moduł stratności
ϵ'	rzeczywista przenikalność dielektryczna
ϵ''	urojona część przenikalności dielektrycznej
HMF	5-hydroksymetylofurfural
H, ShD	twardość Shore'a D
FDCA	kwas 2,5-furanodikarboksylowy
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
M_n , g·mol ⁻¹	liczbowo średnia masa cząsteczkowa
M_w , g·mol ⁻¹	wagowo średnia masa cząsteczkowa
PBF	poli(furanian butylenu)
PBF- <i>b</i> -PCL- <i>b</i> -PTHF- <i>b</i> -PCL	kopolimery segmentowe oparte na poli(2,5-furanianie butylenu) (PBF), polikaprolaktonie (PCL) i politetrahydrofuranie (PTHF)
PBS	buforowana fosforanem sól fizjologiczna o pH 7,3-7,5
PDI	polidispersyjność (M_w/M_n)
PDO	1,3-propanodiol
PTAd	poli(adypinian trimetylenu)

PTDod	poli(dodekanodian trimetyleny)
PTF	poli(furanian trimetyleny)
PTSeb	poli(sebacynian trimetyleny)
PTSub	poli(suberynian trimetyleny)
PTF- <i>b</i> -PCL- <i>b</i> -PTHF- <i>b</i> -PCL	kopolimery segmentowe oparte na poli(2,5-furanie trimetyleny) (PTF), polikaprolaktonie (PCL) i politetrahydrofuranie (PTHF)
R	stopień losowości
R _f , %	stosunek stabilności kształtu
R _r , %	stosunek odzysku kształtu
T _{5%} , °C	temperatura odpowiadająca 5 % ubytku masy
T _{15%} , °C	temperatura odpowiadająca 15 % ubytku masy
T _{50%} , °C	temperatura odpowiadająca 50 % ubytku masy
T _{cc} , °C	temperatura zimnej krystalizacji
T _{DTG} , °C	temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy
T _g , °C	temperatura zeszklenia
TA	kwask tereftalowy (ang. terephthalic acid)
TBT	tetrabutoksytytan
TGA	analiza termogravimetryczna
T _m , °C	temperatura topnienia
WAXS	szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska
X _c , %	stopień krystaliczności
XRD	dyfrakcja rentgenowska

WSTĘP

W ostatnich latach świadomość społeczeństwa w zakresie ekologii znacznie wzrasta, a co za tym idzie, tworzywa oparte na surowcach odnawialnych są coraz bardziej pożądane i poszukiwane na rynku. Malejące zasoby paliw kopalnianych, oraz ograniczona biodegradacja, powodująca problemy z zagospodarowaniem wykorzystanych materiałów sprawiają, że poszukiwanie alternatywnych tworzyw sztucznych stało się nie tylko trendem, ale wręcz koniecznością. Szczególnie dużym działem przemysłu, gdzie wykorzystywane są tworzywa sztuczne jest przemysł opakowaniowy. Zgodnie z przedstawionym niedawno raportem dotyczącym danych rynkowych za rok 2023, światowa produkcja tworzyw opartych na surowcach odnawialnych wzrośnie z około 2,67 mln ton w 2024 r. do 7,4 mln ton w 2028 r. (rysunek 1) [1]. Około 33% rynku tworzyw opartych na surowcach pochodzenia naturalnego stanowią polimery takie jak bio polietylen (PE), poli(tereftalan etylenu) (PET) oraz poliamidy (PA). Ponadto niemal 43% tego typu tworzyw znajduje zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Widoczny wzrost w produkcji tworzyw sztucznych opartych na surowcach odnawialnych jest wynikiem intensywnych badań nad innowacyjnymi polimerami takimi jak polihydroksyalkiniany (PHA), czy też polipropylen (PP), który jest otrzymywany z wykorzystaniem surowców roślinnych [2].

W 1000 tonach



Rysunek 1. Zdolność produkcyjna tworzyw sztucznych opartych na surowcach odnawialnych na rynku światowym [1].

Zastępowanie polimerów opartych na paliwach kopalnych polimerami zrównoważonymi jest stymulowane przez wprowadzenie nowych przepisów i programów finansowych na poziomie globalnym, takich jak na przykład przyjęta przez ONZ agenda na rzecz zrównoważonego rozwoju w celu ograniczenia zmian klimatycznych, lub na poziomie europejskim poprzez: Europejski Zielony Ład [3,4]. W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania and nowymi materiałami poliestrowymi spełniającymi kryteria zrównoważonego rozwoju.

Obecnie jednym z najczęściej wykorzystywanych tworzyw sztucznych do produkcji różnego rodzaju opakowań jest poli(tereftalan etylenu) (PET), który jest otrzymywany z kwasu tereftalowego (TA) pozyskiwanego z ropy naftowej. Nic więc dziwnego w tym, że uwaga naukowców skupiała się początkowo na poszukiwaniu alternatywnego, opartego na surowcach odnawialnych materiału mogącego zastąpić PET. Pomimo tego, że produkcja monomerów do syntezy PET z surowców roślinnych również jest możliwa, a bio-PET oparty na surowcach odnawialnych dostępny jest na rynku, nie osiągnięto jego zakładanej ilości produkcyjnej na rynku światowym [2]. Zamiast tego uwaga skupiła się na opracowaniu nowych polimerów przy wykorzystaniu alternatywnych monomerów. Jedną z najbardziej obiecujących alternatyw dla ropopochodnego TA okazał się kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA), który jest otrzymywany z hydroksymetylofurfuralu (HMF) wytwarzanego z cukrów pozyskiwanych z różnych źródeł biomasy na przykład skrobi i lignocelulozy. Obecnie jego produkcja jest komercjalizowana przez kilka firm w tym Avantium, Du Pont i Stora Enso [5]. Otrzymywany z FDCA poli(2,5-furanian etylenu) (PEF) charakteryzuje się niezwykle obiecującymi właściwościami takimi jak wysoka stabilność termiczna, nadzwyczajne właściwości barierowe w stosunku do O_2 i CO_2 oraz bardzo dobre właściwości mechaniczne, co zostało potwierdzone w wielu raportach [6].

Kolejnym poliestrem opartym na FDCA budzącym duże zainteresowanie jest poli(2,5-furanian trimetylenu) (PTF). Dlaczego PTF znajduje również się w centrum uwagi? Przede wszystkim dlatego, że PTF posiada wyjątkowe właściwości barierowe (16-krotnie mniejsza przepuszczalność O_2 i 48-krotnie mniejsza przepuszczalność CO_2 niż PET), nawet znacznie lepsze niż PEF, a szczególnie w stosunku do przepuszczalności CO_2 . Ponadto współczynnik stosunku przepuszczalności CO_2/O_2 jest bliski 1, zamiast wartości 4 zwykle obserwowanej dla innych polimerów, takich jak między innymi PET. Wyjątkowa bariera dla CO_2 jest rygorystycznym wymogiem w przypadku butelek do napojów bezalkoholowych, a zatem jest to ważną zaletą PTF do zastosowań w opakowaniach sztywnych.

Liczne badania, zwłaszcza nad furanowymi poliestrami wskazały jednak, że potencjał FDCA nie został w pełni wykorzystany. Oparte na surowcach odnawialnych odpowiedniki stosownych w przemyśle tworzyw sztucznych powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i barierowymi, nie ustępując przy tym materiałom stosowanym obecnie. W zależności od określonego zastosowania, materiał powinien charakteryzować się takimi właściwościami funkcjonalnymi, aby jak najlepiej spełniać swoją rolę. Dlatego w celu poszerzenia możliwości aplikacyjnych oraz otrzymania materiałów opartych na FDCA charakteryzujących się zróżnicowanymi właściwościami, wykorzystywana jest kopolimeryzacja. Kopolimery oparte na FDCA w zależności od składu oraz udziału komonomerów mogą charakteryzować się różnymi właściwościami, będąc materiałami amorficznymi bądź semikrystalicznymi i sztywnymi lub elastycznymi. Ponadto kopolimeryzacja przy określonym udziale molowym składników pozwala na uzyskanie materiałów charakteryzujących się unikalnymi właściwościami takimi jak pamięć kształtu, wyjątkowa barierowość, czy też zdolność do biodegradacji tak bardzo pożądana w przemyśle opakowaniowym. Kopolimeryzacja jest istotna, ze względu na to, że poliestry takie jak PEF i PTF mają swoje ograniczenia. Pomimo niewątpliwego potencjału aplikacyjnego homopolimerów na bazie FDCA oraz ich doskonałych właściwości termicznych, mechanicznych i barierowych, charakteryzują się one również małą zdolnością do krystalizacji oraz wysoką sztywnością i kruchością. Ponadto poliestry te nie są biodegradowalne. W związku z wymienionymi ograniczeniami homopolimeru PTF, w niniejszej pracy podjęto się modyfikacji poliestru poli(2,5-furanianu trimetylenowego) (PTF) poprzez kopolimeryzując z alifatycznymi poliestrami pochodzenia roślinnego opartymi na kwasach dikarboksyłowych takich jak: kwas adypinowy, kwas suberynowy (korkowy), kwas sebacynowy i kwas dodekanodiowy, a także modyfikacją PTF i poli(2,5-furanianu butylenowego) (PBF) poprzez kopolimeryzację z biodegradowalnym triblokowym diem poliestrowo-eterowym poli(kaprolakton)-*b*-poli(tetrahydrofuran)-*b*-poli(kaprolakton) (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL), w celu otrzymania segmentowych kopolimerów o właściwościach elastotermoplastycznych.

Zakres badań obejmował syntezę oraz zbadanie wpływu struktury na właściwości funkcjonalne takie jak właściwości barierowe, mechaniczne i termiczne nowych kopolimerów opartych na FDCA i innych monomerach pochodzących z surowców odnawialnych. Oceniono również wpływ ich budowy chemicznej na degradację enzymatyczną, hydrolityczną bądź degradację w kompoście.

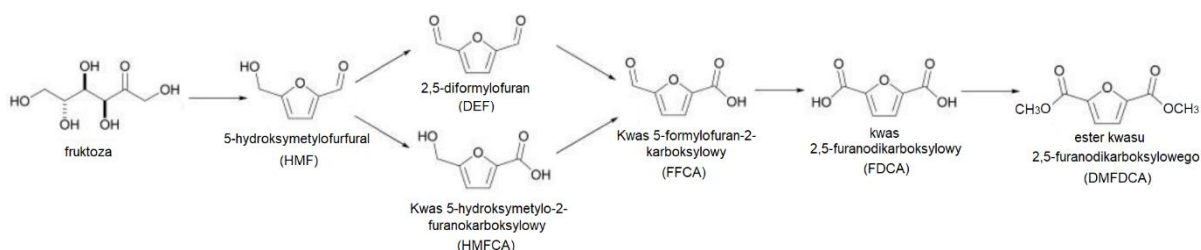
Dokonany przegląd literaturowy dotyczy kwasu furanodikarboksylowego oraz poliestrów opartych na FDCA, a w szczególności PEF. Część eksperymentalną podzielono na 2 główne rozdziały. Pierwszy dotyczy furanowo alifatycznych kopolimerów PTF z alifatycznymi kwasami dikarboksylowymi o różnej długości łańcucha alifatycznego. W drugim omówiono 2 serie kopolimerów segmentowych, w których segment sztywny stanowił furanowy poliester (PTF lub PBF), a segment giętki triblokowy poliestrowo-eterowy diol o masie cząsteczkowej 2000 g/mol. Kopolimery otrzymano metodą polikondensacji w masie, będącą przyjazną dla środowiska metodą syntezy polimerów, ze względu na brak konieczności stosowania rozpuszczalników.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Kwas 2,5-furanodikarboksylowy

Kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA) otrzymywany jest z polisacharydów, a dzięki budowie chemicznej podobnej do szeroko wykorzystywanego w przemyśle kwasu tereftalowego (TA), budzi coraz większe zainteresowanie, jako oparty w 100% na surowcach odnawialnych odpowiednik TA. FDCA cechuje się wysoką temperaturą topnienia, wynoszącą 342 °C i nierozpuszczalnością w większości popularnych rozpuszczalników [7]. Pierwszą syntezę FDCA opisali Fittig i Heinzelman w 1876 r. [8]. Polegała ona na reakcji kwasu galaktarowego z kwasem bromowodorowym. Niska wydajność tej metody, długi czas trwania oraz szereg powstających produktów ubocznych sprawiły, że poszukiwane były nowe sposoby otrzymywania FDCA. Obecnie FDCA otrzymywany jest głównie poprzez utlenianie 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF), produkowanego na drodze dehydratacji cukrów (m. in. fruktozy, celulozy, glukozy) [9,10].

Ze względu na duży potencjał wykorzystania FDCA w zastępstwie TA, produkcją FDCA na skalę przemysłową zainteresowały się liczne firmy takie jak: DuPont & ADM [11,12], Hoechst [13], AVA Biochem [14], Origin Materials [15], Avantium z BASF (Synvina) [16,17] i Stora Enso [18]. Pomimo tego, że wzrost zainteresowania FDCA widoczny był dopiero w ostatnich kilkunastu latach, a jego technologie produkcji wciąż są nowe, intensywne badania sprawiają, że wkrótce FDCA może być produkowany na skalę przemysłową. Firma DuPont wraz z ADM opracowała technologię otrzymywania estru dimetylowego FDCA (DMFDCA) na drodze stopniowego utleniania HMF, uzyskiwanego z fruktozy (rysunek 2) [12].



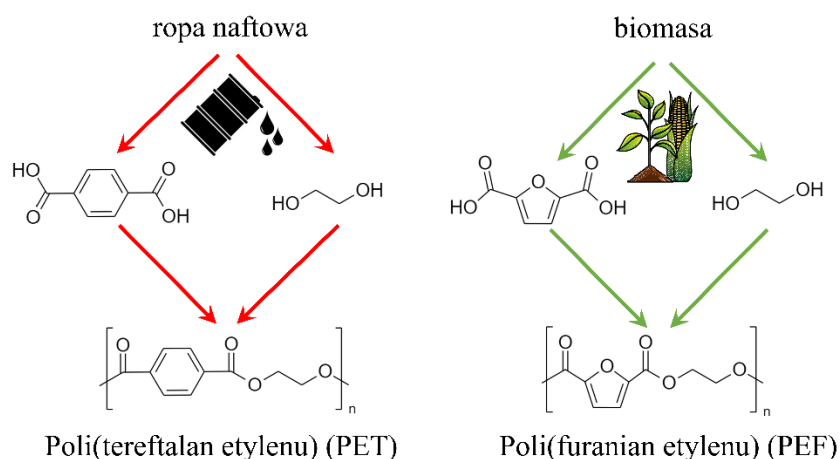
Rysunek 2. Schemat otrzymywania DMFDCA z fruktozy [9].

Według doniesień firmy DuPont, DMFDCA jest łatwiejszy w oczyszczaniu i bardziej stabilny, a jego produkcja jest bardziej ekonomiczna niż w przypadku FDCA [9]. Firma Hoechst otrzymuje FDCA poprzez utlenianie HMF w wodzie w obecności katalizatora Pd/C

[13]. Firma AVA Biochem od 2014 r. z powodzeniem produkuje na skalę przemysłową wysokiej czystości HMF. Część otrzymanego HMF wykorzystuje do produkcji FDCA [14]. Kilka lat temu firma Origin Materials nabyła od Eastman Chemicals technologię produkcji wysokiej czystości FDCA [19]. Wiodąca firma Avantium poczyniła największe kroki w celu komercjalizacji FDCA. Wykorzystując zastrzeżoną technologię YXY®, polegającą na przetwarzaniu biomasy ligninocelulozowej w metoksymetylofurfural, który następnie jest przekształcany w FDCA, firma Avantium obecnie jest w stanie produkować 40 ton FDCA rocznie [9]. W ostatnim czasie firma ta rozpoczęła budowę pierwszej na świecie fabryki FDCA, która będzie mieściła się w Delfzijl w Holandii i pozwoli na zwiększenie produkcji do 50 000 ton rocznie [20]. Stora Enso pracuje z kolei nad alternatywnymi źródłami cukru, który mógłby być wykorzystany do produkcji FDCA i który jest pozyskiwany z drewna, i innej biomasy niespożywczej tj. pozostałości rolniczych oraz pudełek kartonowych pochodzących z recyklingu [18].

2. Poli(furanian etylenowy) PEF

Poli(furanian etylenowy) (PEF) to w 100 % oparty na surowcach odnawialnych odpowiednik ropopochodnego poli(tereftalanu etylenu) (PET), będącego jednym z najpopularniejszych tworzyw sztucznych wykorzystywanych w przemyśle (rysunek 3). Obecnie możliwa jest synteza opartego na surowcach odnawialnych PET. Posiada on niewątpliwe zalety takie jak dobrze znane właściwości, analogiczny sposób otrzymywania do tradycyjnego PET oraz możliwość recyklingu. Dużym wyzwaniem jest jednak otrzymywanie głównego monomeru, kwasu tereftalowego, opartego na surowcach odnawialnych wykorzystywanego do syntezy bio PET [6]. W związku z tym w ostatnich latach, badania skupiły się na furanowym odpowiedniku PET, a mianowicie na PEF. Produkcja PEF w zastępstwie za PET pozwoliłaby na zmniejszenie zużycia energii ze źródeł nieodnawialnych nawet do 50%, oraz zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do 55%, co w obecnym kryzysie ekologicznym stanowi niewątpliwą zaletę tego materiału [21]. Ponadto, PEF oparty na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym (FDCA) otrzymywanym z m. in. polisacharydów, w porównaniu do PET, oferuje wiele korzyści istotnych zwłaszcza dla przemysłu opakowaniowego, takich jak znacznie polepszone właściwości barierowe oraz doskonałe właściwości mechaniczne i termiczne.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie składu PET i PEF.

W porównaniu z PET, PEF charakteryzuje się lepszą wytrzymałością mechaniczną, wyższą stabilnością termiczną oraz bardzo wysoką barierowością w stosunku do gazów. Jego przepuszczalność O₂, CO₂, H₂O jest odpowiednio 5, 8 i 5 razy niższa niż w przypadku PET [22,23].

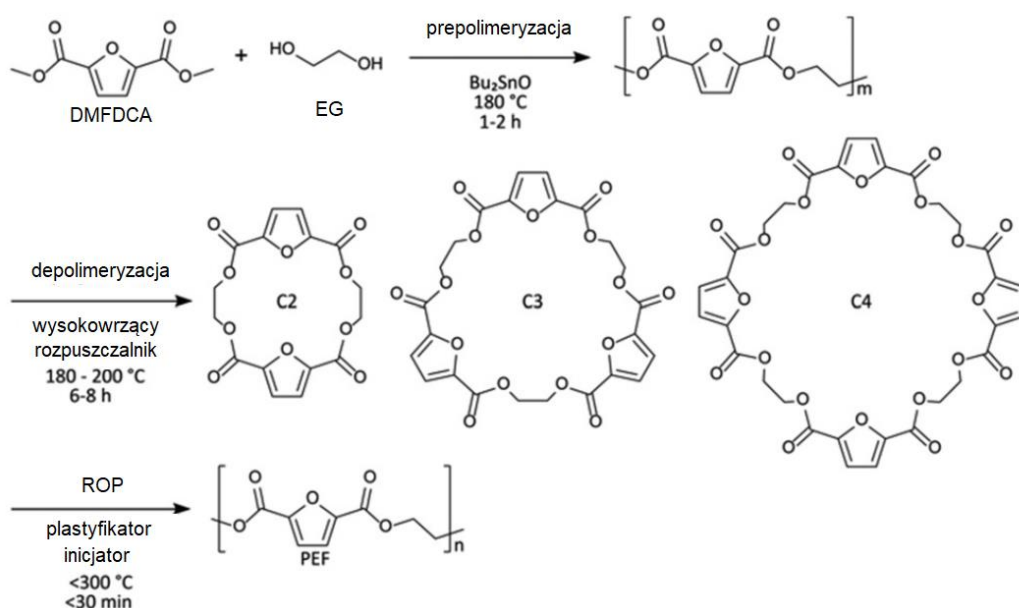
2.1 Metody otrzymywania

Po raz pierwszy syntezę PEF opisano w 1946 r., kiedy to amerykańska firma Celanese Corporation złożyła patent dotyczący transestryfikacji FDCA glikolem w masie [24]. Było to więc tuż po tym, jak po raz pierwszy otrzymano PET, jednak w przeciwieństwie do PET, badania nad poliestrami opartymi na FDCA nabrały tempa dopiero w 2010 r., co było częściowo spowodowane uznaniem FDCA przez Amerykański Departament Energii jako jednego z 12 najbardziej obiecujących związków pochodzenia roślinnego [25,26]. Stosunkowo mała liczba badań nad PEF w porównaniu do PET we wcześniejszych latach wynikała z trudności w uzyskaniu wysokiej czystości monomeru FDCA. Od czasu wspomnianego raportu, wykorzystywano wiele metod syntezy PEF, takich jak m. in. polimeryzacja w roztworze [27,28], polimeryzacja międzyfazowa [27], polimeryzacja z otwarciem pierścienia oligoestrów [29,30], czy też polikondensacja w stanie stopionym [27,31–41].

Polimeryzacja w roztworze pozwala na syntezę PEF w łagodnych warunkach, dzięki czemu otrzymany polimer nie ma żółtego zabarwienia. Z drugiej strony, otrzymuje się materiał o niższej masie cząsteczkowej niż w przypadku innych metod, a czas reakcji jest stosunkowo długi. Wady te sprawiają, że jest to jedna z mniej popularnych metod otrzymywania PEF. Polimeryzację w roztworze zastosował m.in. Gandini wraz z zespołem, wykorzystując do syntezy PEF dichlorek FDCA i glikol etylenowy (EG) [28]. Publikacja Gandiniego była jedną z pierwszych po ponad 40-letniej przerwie i zapoczątkowała intensywne badania nad

aromatycznymi poliestrami furanowymi. Podobnie syntezę przeprowadzał Gomes i in., wykorzystując dichlorek FDCA, EG, oraz 2,2-tetrachloroetan jako rozpuszczalnik [27], liczbowo średnia masa cząsteczkowa (M_n) otrzymanego poliestru nie przekroczyła jednak 2 000 g/mol.

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) oligoestrów jest interesującą metodą syntezy PEF ze względu na szybkość, stosunkowo łagodne warunki reakcji, oraz niemal całkowity brak produktów ubocznych, dzięki czemu materiał końcowy nie ma żółtego zabarwienia. ROP przeprowadzał m. in. Rosenboom wraz z zespołem, chcąc otrzymać PEF o wysokiej masie cząsteczkowej w krótkim czasie [30]. W trakcie polimeryzacji z otwarciem pierścienia po wstępnej prepolimeryzacji przeprowadzana jest depolimeryzacja w celu otrzymania cyklicznych oligomerów zbudowanych w tym wypadku z jednostek furanianu etylenu. Uzyskane cykliczne oligoestry można następnie polimeryzować przy wykorzystaniu odpowiedniego inicjatora poprzez katalityczną ROP. W zależności od warunków w jakich prowadzony był proces, synteza trwała od kilku do kilkudziesięciu minut, a uzyskane materiały miały M_n między 9 300 a 40 000 g/mol [30]. Przykładowy schemat reakcji otrzymywania PEF tą metodą przedstawiono na rysunku 4.



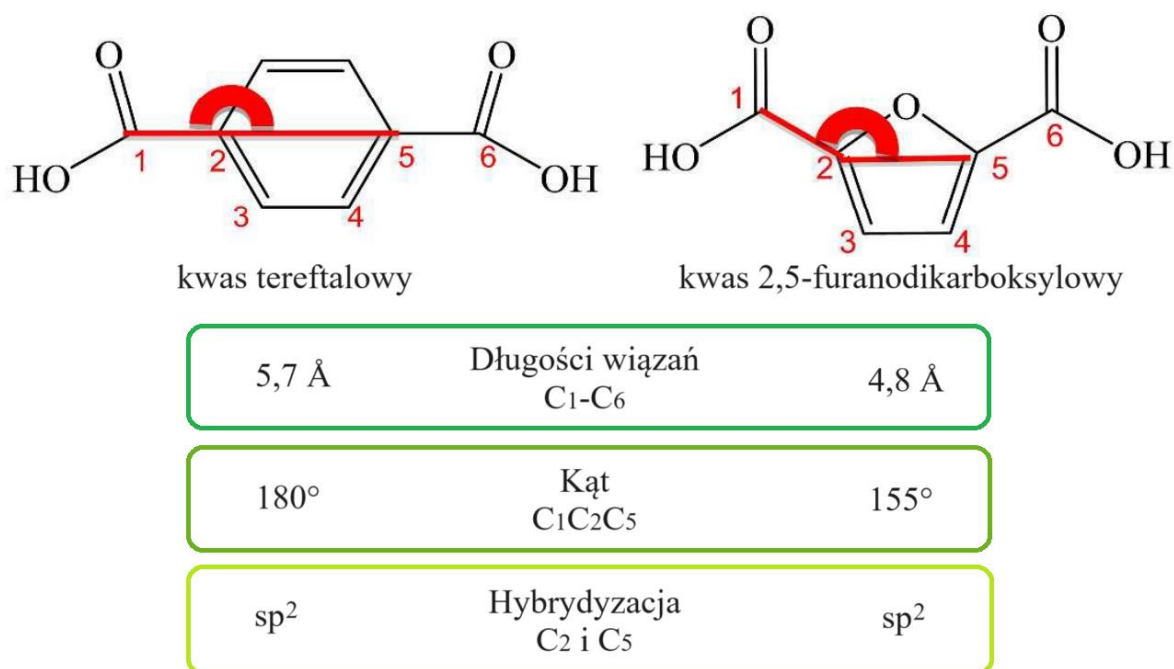
Rysunek 4. Schemat syntezy PEF metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia [6].

Najbardziej popularną przyjazną środowisku metodą syntezy PEF, ze względu na jej liczne zalety takie jak wysoka masa cząsteczkowa produktu końcowego, oraz brak toksycznych rozpuszczalników jest polikondensacja w stanie stopionym. Metoda ta jest z powodzeniem wykorzystywana również w przemyśle. W pierwszym etapie zachodzi reakcja estryfikacji FDCA bądź transestryfikacji estru dimetylowego kwasu 2,5-furanodikarboksylowego

(DMFDCA) z glikolem etylenowym (EG). Ze względu na łatwość w oczyszczaniu oraz łagodniejsze warunki reakcji, do syntezy w zastępstwie za FDCA zazwyczaj wykorzystywany jest DMFDCA [31,34,35,37,41]. W drugim etapie pod obniżonym ciśnieniem zachodzi reakcja polikondensacji. Jednym z problemów, który pojawia się podczas syntezy PEF, jest jego lekko żółte zabarwienie. W zależności od warunków syntezy, czystości wykorzystanych monomerów oraz rodzaju zastosowanego katalizatora problemy z przebarwieniem mogą być bardziej, bądź mniej widoczne. W celu ograniczenia niepożądanego zabarwienia, czystość stosowanego FDCA lub DMFDCA powinna wynosić min. 99,9%. Gruter wraz z zespołem [42] zbadał wpływ temperatury, rodzaju monomeru (FDCA i DMFDCA) oraz rodzaju wykorzystanego katalizatora na otrzymany furanowy poliester. Jak zauważył wysokie temperatury reakcji sprzyjają powstawaniu żółtego zabarwienia. Poza czystością FDCA istotny okazał się również rodzaj zastosowanego katalizatora (spośród 45 sprawdzonych katalizatorów największe zabarwienie poliestru otrzymano gdy jako katalizator wykorzystany był acetyloacetonian glinu, natomiast najmniejsze gdy użyto octan antymonu) [42]. Do syntezy furanowych poliestrów zazwyczaj wykorzystywane są katalizatory oparte na tlenkach metali, których całkowite usunięcie pozostałości z produktu końcowego jest wyjątkowo trudne [23,43].

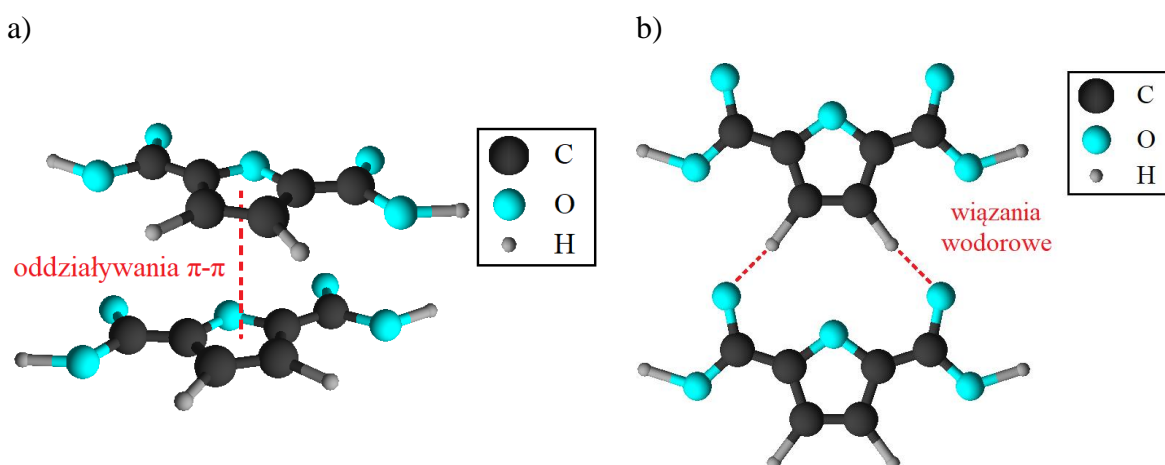
2.2 Struktura i właściwości

PEF uznawany jest przez wielu badaczy jako najlepszy kandydat pochodzenia roślinnego, który może zastąpić PET. Zarówno FDCA jak i glikol etylenowy (EG), z którego syntezowany jest PEF, są całkowicie oparte na surowcach odnawialnych. PEF został w ostatnich latach szeroko zbadany i jak zauważono ma wiele potencjalnych zastosowań. Związane jest to z podobną budową chemiczną kwasu furanodikarboksylowego do kwasu tereftalowego, oraz unikalnymi właściwościami PEF wynikającymi z jego struktury. Obecność sztywnego, polarnego pierścienia furanowego przyczynia się do zmniejszonej ruchliwości molekularnej łańcucha [44]. Cząsteczka FDCA w przeciwieństwie do TA ma nieliniową oś obrotu, a co za tym idzie jego ruchy są tłumione [45,46]. Spowodowane jest to innymi kątami pomiędzy atomami węgla pochodzącymi od grup karboksylowych w jednostce tereftalowej, które wynoszą 180° i jednostce furanowej, gdzie kąty wynoszą 155° [44] (rysunek 5).



Rysunek 5. Struktura chemiczna kwasu tereftalowego (TA) i kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (FDCA) wraz z długościami wiązań pomiędzy atomami węgla, kątem między wiązaniami i rodzajem hybrydyzacji [47].

W stanie amorficznym oddziaływania π - π pomiędzy pierścieniami furanowymi wpływają na powstawanie zwartych helikalnych konformacji, dzięki czemu przepuszczalność gazów przez poliestry oparte na FDCA jest ograniczona (rysunek 6a) [48,49].



Rysunek 6. Oddziaływania π - π (a) i wiązania wodorowe (b) powstające pomiędzy cząsteczkami 2,5-FDCA.

Z drugiej strony w stanie semikrystalicznym, łańcuchy polimerowe przybierają konfigurację zygzakowatą w celu zmaksymalizowania upakowania, a faza krystaliczna stabilizowana jest dodatkowo przez wiązania wodorowe powstające pomiędzy atomami wodoru w pierścieniu furanowym, a atomami tlenu w grupie karbonylowej (rysunek 6b)

[50,51]. Cechy te wpływają na wyjątkowe właściwości barierowe PEF. Pomimo tego, że wartość objętości swobodnych dla PEF jest wyższa niż dla PET ($FFV_{PEF} = 0,153$, $FFV_{PET} = 0,130$), wykazuje on ponad 5-krotnie mniejszą przepuszczalność dla O_2 i 8-krotnie mniejszą przepuszczalność dla CO_2 [44,45,52]. Badana była również sorpcja wody przez PEF w różnych temperaturach. Ze względu na polarność pierścienia furanowego, PEF charakteryzuje się około 1,8 razy większą sorpcją wody niż PET (wartość uśredniona z zakresu temperatur 15 °C- 45 °C) [53].

Sztywność pierścienia furanowego przyczynia się do wyższej temperatury zeszklenia PEF w porównaniu do PET. PEF charakteryzuje się temperaturą zeszklenia (T_g) wynoszącą 87 °C i temperaturą topnienia (T_m) równą 221 °C [31]. Niższa temperatura topnienia sprawia, że przetwórstwo PEF jest bardziej korzystne energetycznie niż jego tereftalowego odpowiednika. Entalpia topnienia w 100% krystalicznego PEF wynosi 137 J/g [31,54]. Ponadto PEF charakteryzuje się bardzo wysoką stabilnością termiczną, do 350 °C [55].

PEF charakteryzuje się wolno przebiegającą krystalizacją [56,57]. Jednymi z pierwszych, którzy opisali jego strukturę krystaliczną byli Kazaryan i Medvedeva [58], według których komórka elementarna PEF ma układ trójskośny o wymiarach: $a = 4.56 \text{ \AA}$, $b = 5.94 \text{ \AA}$, $c = 10.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$ i $\gamma = 112^\circ$, a gęstość kryształów wynosi $1,565 \text{ g/cm}^3$. Zgodnie z danymi literaturowymi gęstość fazy amorficznej PEF wynosi natomiast $1,4299 \text{ g/cm}^3$, czyli jest wyższa niż dla PET ($1,3346 \text{ g/cm}^3$) [44]. W zależności od temperatury wygrzewania, tworzą się trzy różne formy kryształów: α , α' i β . W temperaturze $T > 160^\circ\text{C}$ łańcuchy PEF krystalizują w tzw. formę α . Wygrzewanie PEF poniżej 160°C powoduje powstawanie mniej doskonałej, metastabilnej formy α' , która może przekształcić się w bardziej doskonałą strukturę α po wygrzaniu w 190°C [54,59,60]. Ponadto istnieje jeszcze jedna, trzecia postać krystaliczna (β), która znacznie różni się od formy α i powstaje przez krystalizację z roztworu w rozpuszczalniku [59,60]. Knoop wraz z zespołem [61] badali izotermiczną krystalizację PEF w różnych temperaturach i zaobserwowali nakładające się na siebie efekty topnienia przy niższych temperaturach wygrzewania ($<180^\circ\text{C}$), co było związane z niedoskonałościami i różnymi formami kryształów. Wraz ze zwiększeniem temperatury izotermicznej krystalizacji, T_m przesuwają się w stronę wyższych wartości [61].

Właściwości mechaniczne PEF są podobne do PET, jednak ze względu na większą sztywność cząsteczki, PEF charakteryzuje się nieco wyższym modułem Younga, wynoszącym ponad 2 GPa i niewielkim odkształceniem przy zerwaniu nieprzekraczającym 5% [55,61]. Dla porównania wartość modułu Younga i odkształcenia przy zerwaniu dla PET wynosi odpowiednio ok. 1700 MPa i ponad 40% [6]. Inną jego zaletą jest jego większa odporność na

naprężenia mechaniczne. Dzięki swoim wysokim właściwościom barierowym PEF szczególnie nadaje się do opakowań żywności i napojów.

2.3 Zastosowania

PEF ze względu na jego wyjątkowe właściwości barierowe może być z powodzeniem wykorzystywany w przemyśle opakowaniowym, do produkcji m. in. pojemników, butelek i folii, a także do produkcji włókien [23]. Zgodnie z danymi literaturowymi, PEF charakteryzuje się ponad 5-krotnie mniejszą przepuszczalnością O₂ i ponad 8-krotnie mniejszą przepuszczalnością CO₂ niż PET [62]. Opakowania z PEF ze względu na niską przenikalność gazów, pozwalałyby na przedłużenie daty ważności produktów. Ponadto nadzwyczajne właściwości barierowe PEF, mogą umożliwić stosowanie pojedynczych warstw, nie wymagających dodatkowych warstw zabezpieczających jak ma to miejsce obecnie w przemyśle opakowaniowym. Oznacza to, że opakowanie może być cieńsze, co zmniejsza jego wagę i ilość potrzebnego materiału opakowaniowego.

Potencjał PEF dostrzegła m. in. holenderska firma Avantium, która już w 2009 r. zaczęła niekomercyjnie wytwarzać z tego poliestru puszki do napojów, filmy i włókna. Pomimo lekko żółtego zabarwienia, potwierdzone wyjątkowe właściwości PEF, sprawiły, że materiałem tym zainteresowały się również takie firmy jak Coca-Cola, Danone i APLA, które w późniejszych latach zostały partnerami Avantium, podpisując umowę o wspólnym rozwoju PEF jako materiału wykorzystywanego do produkcji butelek [63]. Po wieloletnich badaniach, w 2021 r., firma Avantium nadała PEF klasę produktu mogącego mieć bezpośredni kontakt z żywnością i napojami [63].

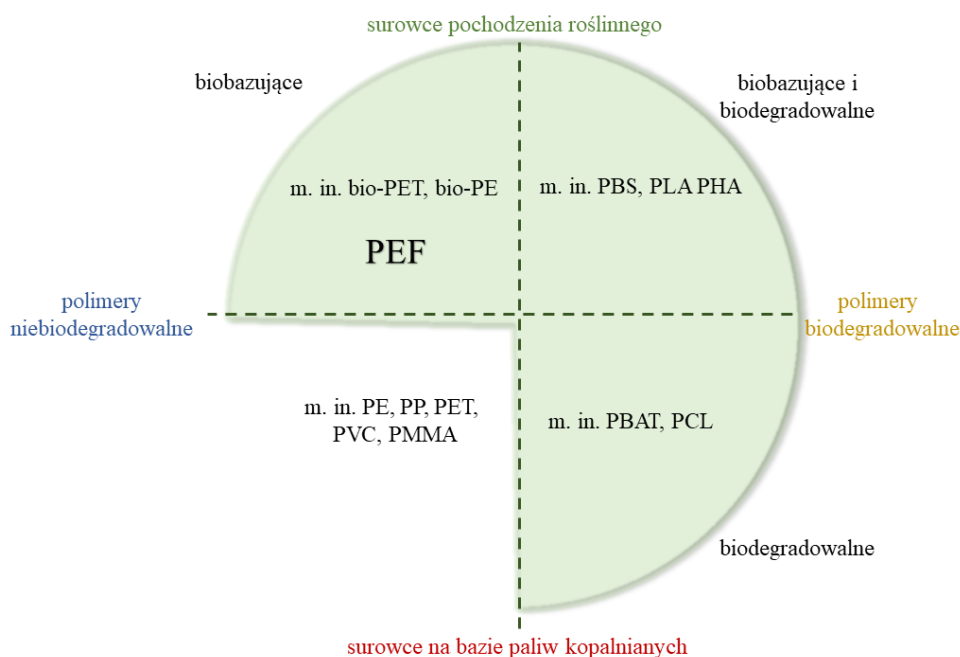
Dzięki takim cechom jak optymalna przyczepność, niski skurcz termiczny i termoplastyczność wykazano również, że PEF może być wykorzystany jako filament wielokrotnego użytku w drukarkach 3D [64,65]. Ponadto ostatnie badania dowiodły, że PEF jest obiecującym materiałem do zastosowania jako termoplastyczny klej wielokrotnego użytku o wysokiej przyczepności do szkła i metali [66].

2.4 Środowiskowa ocena cyklu życia

Pełne wykorzystanie potencjału PEF będzie możliwe wtedy, gdy zmierzmy się z wszystkimi wyzwaniami związanymi z jego ekologiczną produkcją i przetworzeniem na wyroby, ale również z użyciem i zagospodarowaniem odpadów poużytkowych (sortowanie, recykling, odzysk energii, składowanie) w sposób zrównoważony dla środowiska.

Przeprowadzane badania oddziaływania PEF na środowisko naturalne uwzględniały m. in. zużycie wody i paliw kopalnianych oraz emisję gazów cieplarnianych w czasie produkcji PEF. W zależności od sposobu syntezy, w porównaniu do PET, produkcja PEF (z ligninocelulozy) pozwala na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych nawet o 163%, ograniczenie zużycia paliw kopalnianych o 79%, a w przypadku jednej z badanych metod dodatkowo zmalało zapotrzebowanie na zużycie wody o 77% [67]. Ponadto dodatkowe ograniczenie emisji CO₂ można uzyskać stosując rozwijający się obecnie tzw. proces TERRA wykorzystujący do produkcji PEF technologię konwersji elektrochemicznej [68]. Proces TERRA pozwala na równoczesną syntezę w jednym reaktorze FDCA oraz glikolu etylenowego [68].

Ważnym etapem oceny cyklu życia jest określenie sposobu zagospodarowania odpadów pokonsumpcyjnych. Pomimo tego, że PEF degradowuje w kompoście znacznie szybciej niż PET, zaliczany jest on do materiałów niebiodegradowalnych (rysunek 7).



Rysunek 7. Podział polimerów ze względu na pochodzenie surowców oraz degradowalność [69].

W zależności od tego czy PEF był lub nie był poddany ekspozycji na działanie czynników atmosferycznych, jego 90% ubytek masy w kompoście w warunkach kompostowania przemysłowego (w 58 °C) wynosił odpowiednio 240 dni lub 385 dni [63]. W warunkach naturalnych PEF zaczyna rozpadać się po 1 roku kompostowania [63]. 10-letnie badania biodegradacji w warunkach terenowych przeprowadza obecnie firma Avantium we współpracy z Uniwersytetem w Amsterdamie [70]. W międzyczasie w związku ze stale rosnącym problemem z dużą ilością odpadów z tworzyw sztucznych poszukiwane są efektywne metody recyklingu PEF.

Jednym ze sposobów pozwalających na zaoszczędzenie zasobów i ponowne wykorzystanie polimerów wycyfowanych z eksploatacji jest recykling chemiczny. Dzięki niemu polimer przekształcany jest w procesach depolimeryzacji w monomery, które następnie mogą być ponownie wykorzystane do syntezy polimerów. Opisano liczne metody chemicznego recyklingu PEF [71,72]. Jedną z nich jest hydroliza, na drodze której PEF rozkłada się w wodnym środowisku o charakterze kwaśnym bądź zasadowym [72]. Lepsze efekty można uzyskać stosując metanolizę. Wykorzystanie metanolu wraz z odczynnikiem depolimeryzującym w przypadku PEF, w niecałą godzinę prowadzi do powstawania DMFDCA i glikolu etylenowego [73,74]. Kolejną opisaną metodą chemicznego recyklingu PEF jest glikoliza. Wykorzystując glikol monoetylenowy i odpowiedni katalizator można uzyskać furanian bis-2-hydroksyetylu (BHEF) [75]. Ponadto niedawno powstała praca opisująca wykorzystanie do chemicznego recyklingu PEF głęboko eutektycznego rozpuszczalnika (DES) opartego na octanie cynku [76].

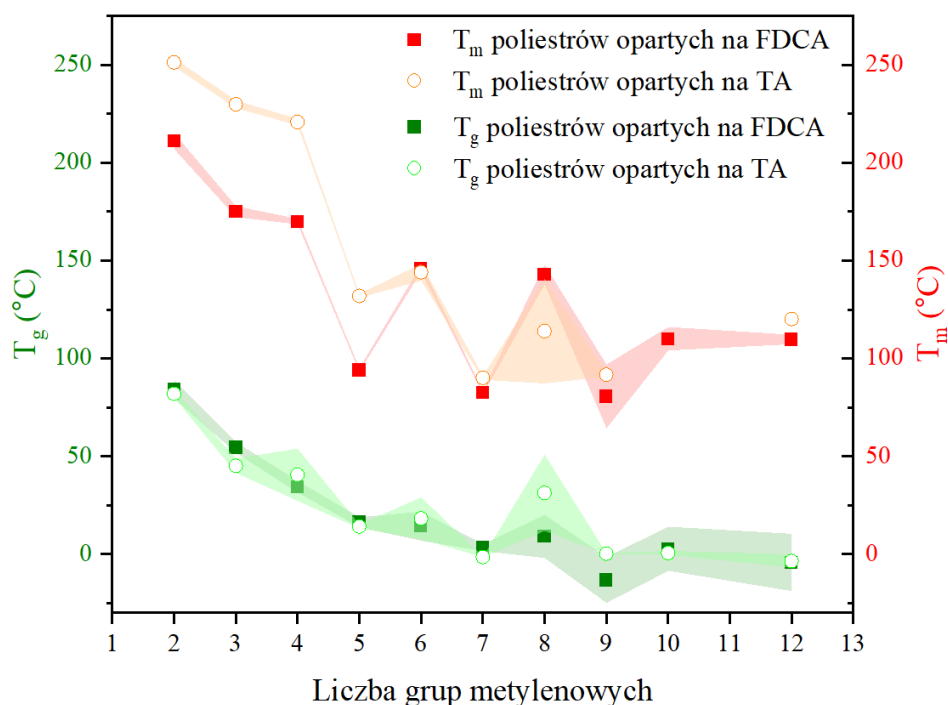
W celu ograniczenia ilości odpadów na składowiskach poszukiwane są również efektywne metody degradacji PEF przy wykorzystaniu różnego rodzaju enzymów takich jak m. in. *Thermobifida cellulolytica* [77–79], *Humicola insolens* [77], *Ideonella sakaiensis* [80]. Na stopień degradacji wpływają nie tylko warunki inkubacji, ale również stopień krystaliczności i masa cząsteczkowa polimeru. Wpływ stopnia krystaliczności na enzymatyczną degradację PEF zbadał m. in. Weinberger wraz z zespołem [78]. Wykazał on, że semikrystaliczne próbki PEF o zwiększonej krystaliczności, wynoszącej 20% ulegały znacznie wolniejszej hydrolizie niż próbki amorficzne. Dodatkowo filmy PEF ulegały hydrolizie 1,7 razy szybciej niż filmy PET. W innej pracy tych samych autorów, wykorzystano roztwór enzymu *Humicola insolens* w buforze fosforanu potasu, dzięki któremu PEF całkowicie zdegradował po 72 godzinach inkubacji w 65 °C [77].

Innym rozwiązaniem, pozwalającym na ponowne przetwarzanie PEF, jest recykling mechaniczny. Metoda ta jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod do recyklingu butelek i opakowań PET. W związku z podobieństwem PET do PEF, sporym wyzwaniem jest oddzielenie tych materiałów w sortowni, w celu uzyskania czystego recyklatu. Zgodnie z raportem Europejskiej Platformy Butelek PET (EBPB) z 2017 r. zanieczyszczenie recyklatu PET niewielką ilością PEF (do 2%) nie wpływa negatywnie na właściwości materiału pochodzącego z recyklingu [81]. Podobne badania przeprowadzili De Jong wraz z zespołem [41], którzy wykazali, że zanieczyszczenie przez PEF może wynosić nawet do 5% bez wpływu na właściwości. Obecnie PEF stanowi mniej niż 0,5% udziału rynkowego PET, co sprawia, że może być poddany recyklingowi mechanicznemu wraz z PET.

3. Poli(2,5-furanyiany alkilenowe) w porównaniu do poli(tereftalanów alkilenowych)

Poza szeroko zbadanym PEF, budzącym obecnie największe zainteresowanie spośród polimerów opartych na FDCA, możliwa jest synteza również innych poli(2,5-furanyianów alkilenowych) z większą zawartością grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym. Jiang wraz z zespołem otrzymali i zbadali pod kątem właściwości strukturalnych, termicznych i mechanicznych serię liniowych homopolimerów opartych na FDCA, zawierających w łańcuchu alifatycznym od 3 do 8 grup metylenowych [82]. Poliestry oparte na FDCA z jeszcze dłuższymi diolami (8, 9, 10 i 12 grup metylenowych) otrzymali Tsanaksis i in. [83]. Jednym z głównych problemów napotykanym podczas syntez poliestrów na bazie FDCA, było ich zabarwienie. Podobnie jak w przypadku PEF, poliestry z większą liczbą grup metylenowych w zastosowanym diolu, często cechowały się lekko żółtym kolorem. Jego źródłem mogło być zanieczyszczenie monomeru lub zachodzące reakcje uboczne podczas syntezy (np. dekarboksylacja), bądź obecność dodatków wpływających na kolor [42,43]. Firma Avantium przeprowadziła badania wpływu parametrów syntezy na kolor i masę cząsteczkową PEF i PBF, zmieniając czas reakcji polikondensacji oraz sprawdzając 45 różnych katalizatorów [42]. Na żółte zabarwienie furanowych poliestrów wpływały m. in. katalizatory zawierające mangan, german i kobalt, zaś zabarwienie udawało się ograniczyć wykorzystując fosforyn trifenylu jako stabilizator termiczny.

W zależności od długości łańcucha alifatycznego użytego glikolu do wytworzenia homopolimerów furanowych, ale również od tego czy liczba grup metylenowych w łańcuchu jest parzysta czy nieparzysta, poliestry w znacznym stopniu różnią się od siebie właściwościami. Długość łańcucha alifatycznego wpływa m. in. na temperaturę zeszklenia (T_g) i temperaturę topnienia (T_m), które obniżają się wraz ze wzrostem ilości grup metylenowych w łańcuchu poliestru (rysunek 8). Związane jest to ze zwiększoną ruchliwością łańcucha. Ponadto poliestry z nieparzystą liczbą grup metylenowych takie jak m. in. poli(furanyian trimetylenu) (PTF), poli(furanyian pentylenu) (PPeF), poli(furanyian heptylenu) (PHepF) i poli(furanyian nonanylnu) (PNF) charakteryzują się niższymi T_m (rysunek 8) [84]. Dodatkowo ich zdolność do krystalizacji maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego (przykładowo, pomimo niższej T_g PNF w porównaniu do PTF, ułożenie łańcuchów w uporządkowaną strukturę jest trudniejsze dla PNF niż dla PTF [84]). Parzysta liczba grup metylenowych z kolei ułatwia krystalizację, dzięki temu, że symetryczne łańcuchy łatwiej tworzą uporządkowane obszary krystaliczne [84].



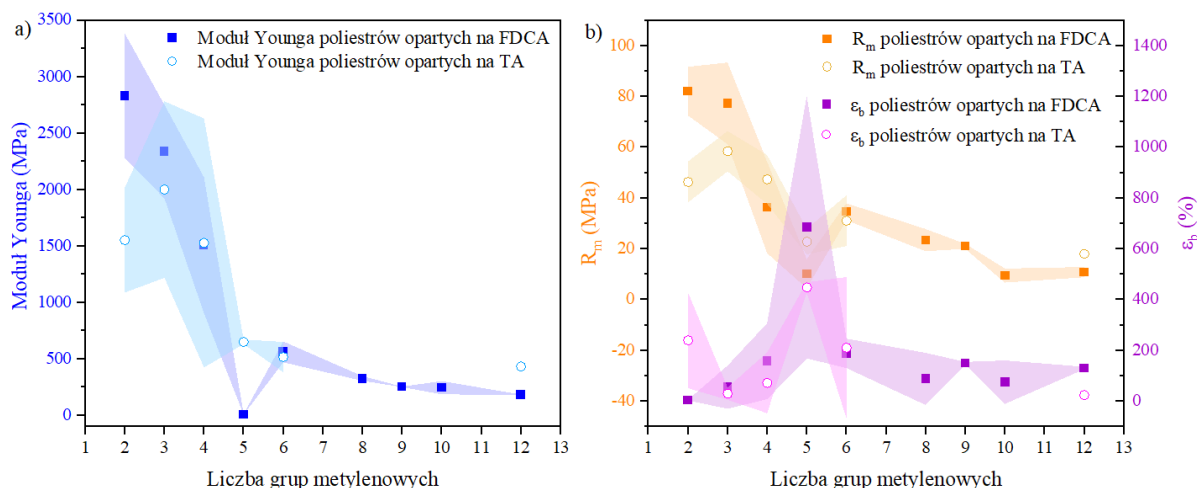
Rysunek 8. Porównanie temperatur zeszklenia (T_g) i temperatur topnienia (T_m) poliesterów opartych na TA i FDCA (PEF [27–29,36,49,82,85–88], PTF [27,49,82,87–92], PBF [29,36,49,82,87,88,93,94], PPeF [49,95,96], PHF [49,82,86,88,92,97,98], PHepF [49,95], POF [49,82,83], PNF [49,83,95], PDeF [49,83,99,100], PDoF [49,83,101]) i DMT (PET [85,92,102–104], PTT [92,104–107], PBT [104,108–110], PPeT [111], PHT [82,92,112–114], PHepT [115], POT [82,116], PNT [117], PDoT [113,118]).

Poliestry na bazie FDCA, tak jak większość poliesterów liniowych charakteryzują się kilkoma temperaturami topnienia. Wynika to z powstawania różnych form krystalicznych (o różnej stabilności) oraz z procesu topnienia, rekrytalizacji i ponownego topnienia [119–124].

Istotna ze względu na warunki prowadzenia syntezy, temperaturę przetwórstwa i potencjalne zastosowania jest stabilność termiczna poliesterów. Stabilność termiczną i mechanizm degradacji termooksydacyjnej poliesterów opartych na FDCA oraz alifatycznych diolach zawierających 2-6, 8-10 i 12 grup metylenowych badał m. in. Terzopoulou wraz z zespołem [34,125,126]. Stabilność termiczna poliesterów na bazie FDCA jest nieznacznie niższa niż ich odpowiedników na bazie TA lub na bazie kwasu naftaleno-2,6-dikarboksyłowego (NDA), co związane jest z niższą stabilnością pierścienia furanowego [127]. Jak wiadomo syntezy z FDCA muszą być początkowo prowadzone w temperaturach nieprzekraczających 180 °C ze względu na zachodzącą w wyższych temperaturach dekarboksylację. Podobne, aczkolwiek umiarkowane zjawisko może również powodować nieznacznie niższą stabilność poliesterów na bazie FDCA w porównaniu do ich tereftalowych odpowiedników [31]. Warto również zaznaczyć, że wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych, stabilność termiczna poliesterów znacznie się zmniejsza [37,82,128]. Poliestry na bazie FDCA charakteryzują się

dobrą stabilnością termiczną do temperatury 350 °C, a ich degradacja przebiega jednoetapowo [127]. Degradacja termiczna zachodzi głównie na drodze reakcji heterolitycznej, w wyniku której na początku dochodzi do rozszczepienia wodoru przy wiązaniu alifatycznym w łańcuchu głównym [127]. Powstające produkty zakończone są grupami winylowymi i karboksylowymi.

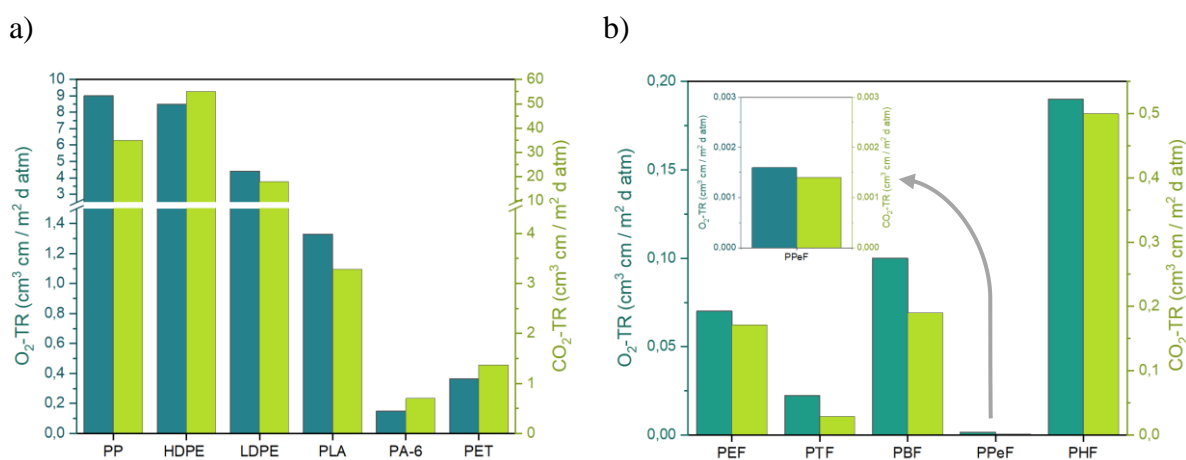
Właściwości mechaniczne poliestrów silnie zależą od ich masy cząsteczkowej oraz od stopnia krystaliczności. Z tego powodu, pojawiają się duże różnice zarówno w wartościach modułu Younga (E), jak i w wytrzymałości na rozciąganie (R_m), i wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_b) poliestrów na bazie FDCA [129]. Średnie wartości E , R_m i ϵ_b poliestrów na bazie FDCA i DMT uzyskane z danych literaturowych przedstawiono na rysunku 9. Generalnie długi łańcuch alifatyczny przyczynia się do większej ruchliwości i mniejszej sztywności łańcucha polimerowego, co skutkuje niższymi wartościami modułu Younga i mniejszą wytrzymałością na zerwanie.



Rysunek 9. Porównanie wartości modułu Younga (a), wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu (b) poliestrów opartych na FDCA (PEF [82,86–88,92], PTF [82,87,88,90–92], PBF [82,87,88,93], PPeF [96,130], PHF [82,86,88,92], POF [82,83], PNF [83], PDeF [83,100], PDoF [83]) i DMT (PET [92,102,130], PTT [92,106,131–133], PBT [109,110,134,135], PPeT [111], PHT [92,113], PDoT [113]).

Wyjątkowymi właściwościami barierowymi charakteryzuje się nie tylko PEF, ale również inne poliestry na bazie FDCA. Zwłaszcza PPeF i PTF charakteryzują się niską przepuszczalnością zarówno dla O_2 jak i CO_2 , wykazując wartości szybkości przenikania gazu (GTR) znacznie niższe niż PEF [136,137]. Wartości szybkości przenikalności O_2 i CO_2 dla kilku najbardziej popularnych polimerów oraz dla poli(2,5-furanianów alkilenowych) zawierających w łańcuchu alifatycznym od 2 do 6 grup metylenowych zaprezentowano na rysunku 10. PPeF charakteryzuje się ponad 226-krotnie mniejszą przenikalnością O_2 i ponad 978-krotnie mniejszą przenikalnością CO_2 niż PET. PTF w porównaniu do PET wykazuje

natomiast 16-krotnie mniejszą przenikalność O_2 i ponad 47-krotnie mniejszą przenikalność CO_2 [137]. Podobnie jak w przypadku PEF, nadzwyczajne właściwości barierowe innych furanowych poliestrów wynikają ze sztywności pierścienia furanowego, jego polarnego charakteru, oraz oddziaływań π - π , pozwalających na utworzenie uporządkowanej struktury (π - π *stacking interaction*), zwanej mezofazą [22,137,138]. Jak wielokrotnie udowodniono, mezofaza jest niezwykle skuteczna w blokowaniu przepływu gazów [139–141]. Pomimo tego, że obecność uporządkowanej fazy krystalicznej może ograniczać dyfuzję gazów, a tym samym polepszać właściwości barierowe, obecność domen krystalicznych ogranicza powstawanie mezofazy, która jest skuteczniejsza w blokowaniu przepływu gazów [137,142]. Duże znaczenie na właściwości barierowe ma więc zdolność do krystalizacji poliestrów. Furanowe poliestry mające w łańcuchu alifatycznym nieparzystą liczbę grup metylenowych charakteryzują się lepszymi właściwościami barierowymi, ze względu na większy udział mezofazy [143]. Ze względu na wartość T_g zbliżoną do temperatury pokojowej, zgodnie z danymi literaturowymi PPeF charakteryzuje się najlepszymi właściwościami barierowymi spośród poliestrów na bazie FDCA, wykazując wartości GTR wynoszące zaledwie $0,0016 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ dla O_2 i $0,0014 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ dla CO_2 [137].



Rysunek 10. Wartości szybkości przenikalności O_2 i CO_2 dla polipropylenu (PP), polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), polietylenu o małej gęstości (LDPE), polilaktydu (PLA), poliamidu 6 (PA-6), poli(tereftalanu etylenu) (PET) (a) [144] oraz dla poli(2,5-furanianów alkilenowych) zawierających w łańcuchu alifatycznym od 2 do 6 grup metylenowych (b) [137].

Jak widać na rysunku 10, wartości szybkości przenikalności O_2 i CO_2 dla poliestrów furanowych są znacznie niższe niż dla polimerów często stosowanych w produkcji opakowań, takich jak polipropylen (PP), polietylen (PE), polilaktyd (PLA) czy PET.

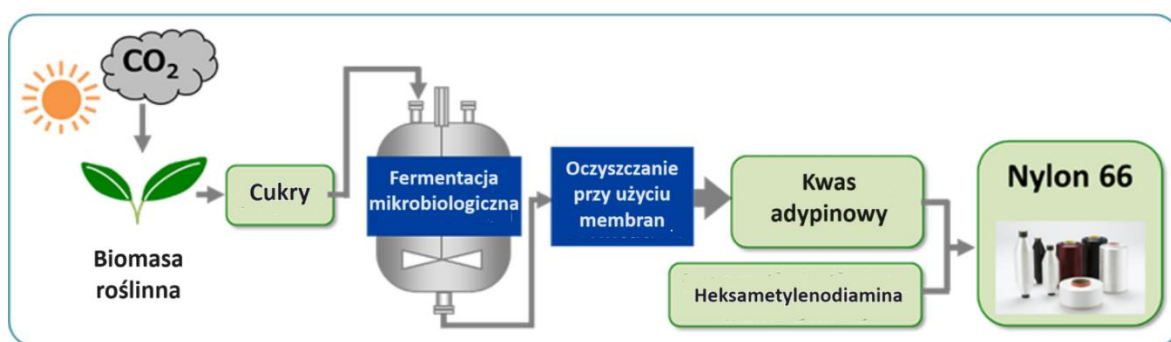
4. Biodegradowalne poliestry alifatyczne

Poliestry alifatyczne są grupą polimerów, które charakteryzują się stosunkowo dobrą biodegradowalnością, wykazując jednak często słabe właściwości mechaniczne w porównaniu do poliestrów aromatycznych. W odróżnieniu do poliestrów aromatycznych, poliestry o względnie krótkich łańcuchach metylenowych oddzielonych wiązaniem estrowym ulegają samoczynnie hydrolizie pod wpływem wilgoci. Ulegają również rozkładowi w obecności enzymów. Do znanych i popularnych biodegradowalnych poliestrów alifatycznych zaliczają się m.in. poli(kwas mlekowy) (polilaktyd, PLA), polikaprolakton (PCL), czy też poli(kwas glikolowy) (PGA), który jest zarazem najprostszym poliestrem alifatycznym [145]. Często w celu dostosowania właściwości tych materiałów do konkretnych zastosowań wykorzystuje się kopolimeryzację bądź mieszanie z innymi polimerami.

PLA produkowany przez Nature Works, Corbion i Futerro, odpowiednio pod nazwami handlowymi Ingeo, Purac i Renew [146] ma ugruntowaną pozycję jako pierwszy syntetyczny polimer termoplastyczny w całości oparty na surowcach odnawialnych dostępnych na dużą skalę. PLA w zależności od typu izomeru i warunków środowiskowych ulega procesowi degradacji w środowisku od 6 miesięcy do 2 lat [147]. Natomiast, PCL produkowany między innymi przez firmę Ingevity pod nazwą handlową Capa 6500 jest jednym z najczęściej badanych i stosowanych na rynku poliestrów i jest wykorzystywany w wielu dziedzinach, na przykład jako dodatek do opakowań i folii biodegradowalnych lub w zastosowaniach medycznych, na przykład jako powłoki w kapsułkach leków z kontrolowanym, stopniowym uwalnianiem leku w organizmie, czy bioresorbowalne nici chirurgiczne [146]. Jest polimerem hydrofobowym, semikrystalicznym, rozpuszczalnym w większości niepolarnych rozpuszczalników organicznych w temperaturze pokojowej (np. chloroformie, benzenie, toluenie itp.). Posiada umiarkowane właściwości termiczne, a mianowicie niską temperaturę topnienia (65 °C) i zeszklenia (-60 °C). Jego komercjalizacja niewątpliwie wiąże się z jego wyjątkowymi właściwościami lepkosprężystymi i reologicznymi, poza tym posiada certyfikat kompostowalności zgodny z europejską normą EN 13432.35 i jest dopuszczony do kontaktu z żywnością. Jest to polimer ropopochodny, niemniej jednak w ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad syntezą PCL w oparciu o monomery pozyskane z biomasy. Podobnie jak PLA, PCL jest polimerem całkowicie biodegradowalnym. W ciągu kilku tygodni ulega całkowitej biodegradacji w glebie. Wykorzystywany jest jako materiał do opakowań takich jak: kompostowe worki na śmieci, folie rolnicze, pojemniki na żywność. Popularny w przemyśle opakowaniowym jest również biodegradowalny kopolimer poli(adypinian-co-tereftalan

butylenu) (PBAT, nazwa handlowa Ecoflex, BASF). PBAT jest syntetycznym, statystycznym kopolimerem, ropopochodnym produkowanym od 1998 r. [148,149]. Posiada T_m równą 118 °C i T_g wynoszącą -32 °C.

W ostatnich latach rozwijane są metody produkcji alifatycznych kwasów dikarboksylowych w oparciu o surowce odnawialne. Kwas bursztynowy, kwas itakonowy, kwas 3-hydroksypropionowy, 1,3-propanodiol i 1,4-butanodiol to tylko nieliczne przykłady monomerów które obecnie otrzymuje się z surowców roślinnych i które wykorzystuje się do syntezy polimerów z tej grupy. Ze względu na słabe właściwości mechaniczne, niskie wartości T_g i T_m , pochodzące z surowców roślinnych estry kwasów dikarboksylowych wykorzystywane są do otrzymywania kopolimerów, o polepszonej zdolności do biodegradacji, zmniejszając tym samym ślad węglowy. Szczególnie dużą uwagę poświęca się kwasowi adypinowemu, który jest stosowany m. in. do produkcji poliamidu 66 i poliuretanów. Na skalę przemysłową kwas adypinowy otrzymywany jest głównie poprzez utlenianie cykloheksanu, który z kolei uzyskiwany jest z ropopochodnego benzenu [150]. Dzięki intensywnym badaniom, obecnie możliwe jest również otrzymanie kwasu adypinowego z surowców odnawialnych wykorzystując w tym celu 5-hydroksymetylofurfural, kwas glukarowy lub związki fenolowe [151]. Jednym z najbardziej popularnych surowców pochodzenia roślinnego stosowanym do produkcji kwasu adypinowego jest jednak glukoza, z której w procesie fermentacji powstaje kwas glukonowy, przekształcany następnie w kwas adypinowy [152]. Przykładowy schemat otrzymywania kwasu adypinowego z cukrów roślinnych przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat otrzymywania nylonu 66 z kwasu adypinowego uzyskiwanego z cukrów roślinnych [153].

Ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się biodegradowalnemu poli(bursztynianowi butylenu) (BioPBS™, Mitsubishi Chemical), który samoistnie rozkłada się w środowisku naturalnym do H₂O i CO₂ pod wpływem działania mikroorganizmów znajdujących się w glebie. Posiada ma wysoką odporność na ciepło i dobre właściwości mechaniczne, a wśród polimerów biodegradowalnych charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami przetwórczymi. Można z niego łatwo formować folie, arkusze i włókna, oprócz tego wykazuje

bardzo dobrą kompatybilność z innymi polimerami biodegradowalnymi. Jego łatwa biodegradowalność związana jest z tym, że posiada on temperaturę zeszklenia poniżej 0 °C ($T_g = -22$ °C, $T_m = 115$ °C), co przyczynia się do jego szybszej biodegradacji w środowisku naturalnym niż na przykład PLA o T_g równej 60 °C. PBS może znaleźć zastosowanie jako materiał do opakowań (folie, torebki) czy pojemników w gastronomii oraz do produkcji tekstyliów, oraz folii stosowanych w ogrodnictwie [154].

Kwas sebacynowy, będący kolejnym przykładem opartego w 100% na surowcach odnawialnych kwasem dikarboksylovym otrzymywanym jest z oleju rycynowego. W procesie produkcji kwasu sebacynowego olej rycynowy wygrzewany jest wraz z alkaliami do wysokich temperatur wynoszących około 250 °C. W wyniku wygrzewania powstaje kwas rycynolowy, który następnie jest przekształcany w alkohol 2-oktylowy i kwas sebacynowy [155]. Obecnie firma Arkema pod nazwą handlową Oleris® Sebacic Acid z oleju rycynowego produkuje ester dimetylowy kwasu sebacynowego [156]. Firma Condensia Quimica ma natomiast w swojej ofercie liniowe i rozgałęzione polisebacyniany [157]. Podobnie jak w przypadku kwasu adypinowego, kwas sebacynowy może być wykorzystywany nie tylko do produkcji poliestrów alifatycznych, ale również do otrzymywania plastyfikatorów i termoplastycznych poliuretanów [155].

Wymienione powyżej poliestry są wysoce krystaliczne w porównaniu do ich polieterowych odpowiedników, takich jak politetrahydrofuran (PTHF) czy poli(glikol etylenowy) (PEG).

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

5. Cel i zakres pracy

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad nowymi materiałami poliestrowymi o właściwościach funkcjonalnych i spełniającymi kryteria zrównoważonego rozwoju. Jak wspomniano wcześniej w części literaturowej poliestry z udziałem FDCA i biodioli o krótkich łańcuchach metylenowych takich jak 1,2-etanodiol (ED), 1,3 propanodiol (PD) i 1,4-butanodiol (BD) oprócz tego, że wykazują nadzwyczajne właściwości barierowe to charakteryzują się większą sztywnością i kruchością oraz niższą szybkością krystalizacji niż ich odpowiedniki oparte na kwasie tereftalowym, co może ograniczać ich potencjalne zastosowania. Natomiast poliestry oparte na alifatycznych kwasach dikarboksylowych pochodzących ze źródeł odnawialnych ulegają szybkiej biodegradacji, ale posiadają słabe właściwości mechaniczne oraz różną hydrofobowość w zależności od długości łańcucha alifatycznego. Charakteryzują się również wysokim stopniem krystaliczności i szybko ulegają krystalizacji ze stopu.

Biorąc pod uwagę powyższe, celem pracy było otrzymanie nowych opartych na surowcach odnawialnych kopolimerów furanowo-alifatycznych oraz kopolimerów segmentowych, oraz zbadanie zależności pomiędzy strukturą otrzymanych materiałów a ich właściwościami funkcjonalnymi takimi jak właściwości mechaniczne, termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, barierowość czy kompostowalność.

Modyfikacja PTF w celu polepszenia jego właściwości mechanicznych i zdolności do biodegradacji w kompoście została przeprowadzona poprzez kopolimeryzację z alifatycznymi kwasami dikarboksylowym, różniącymi się ilością grup metylenowych w łańcuchu pomiędzy grupami karboksylowymi, takimi jak: kwas suberynowy, kwas sebacynowy, kwas adypinowy i kwas dodekanodiowy. Dodatkowo zsyntezowano i zbadano segmentowe kopolimery w których PTF lub PBF stanowiły segment sztywny, a segmenty giętkie stanowił triblokowy diol PCI-*b*-PTHF-*b*-PCL o masie cząsteczkowej 2000 g/mol (rysunek 12). Otrzymane kopolimery oparte są na monomerach pozyskiwanych z biomasy przy zastosowaniu proekologicznej metody bez użycia rozpuszczalników tj. polikondensacji w stanie stopionym.

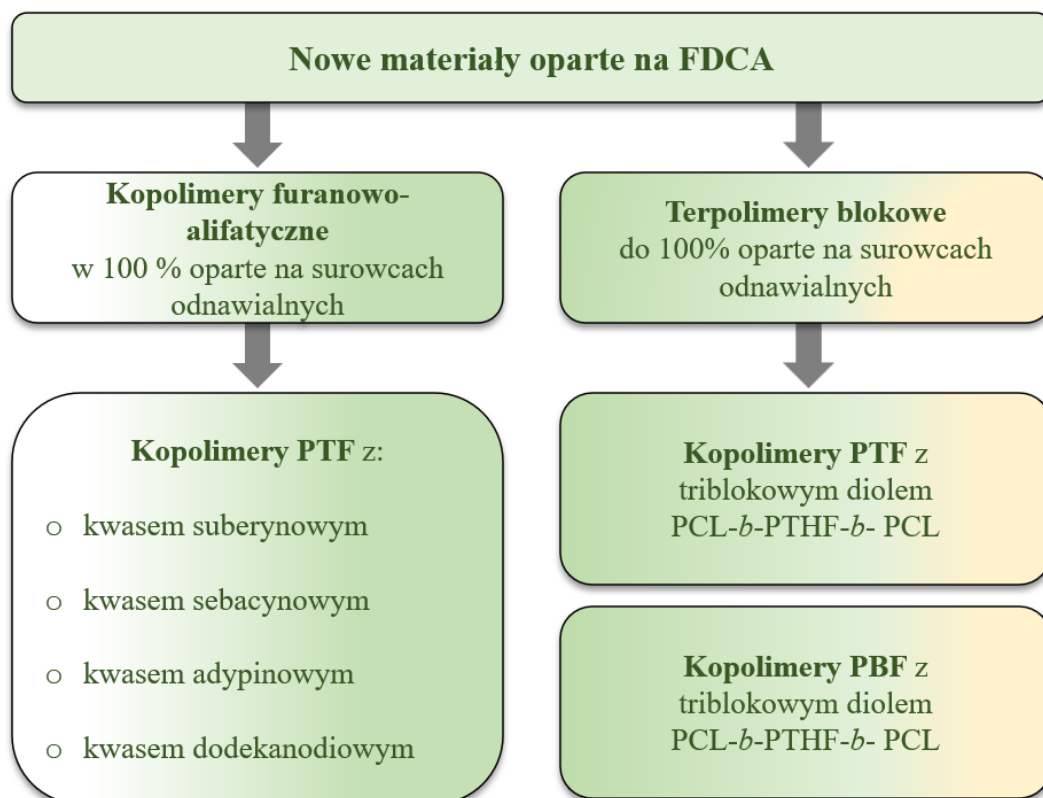
W oparciu o analizę stanu wiedzy można wysunąć tezę pracy stwierdzającą, że **dobierając odpowiednio udział i długość sekwencji alifatycznych w kopolimerze, możliwe jest kształtowanie materiałów o specyficznych/funkcjonalnych właściwościach, między innymi charakteryzujących się wysoką wytrzymałością mechaniczną lub elastycznością,**

czy też pamięcią kształtu, dobrymi właściwościami barierowymi w stosunku do gazów (O₂, CO₂), odpowiednimi właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi i zwiększoną podatnością na biodegradację w kompoście.

Spodziewano się, że uzyskane na surowcach odnawialnych kopolimery będą cechowały się właściwościami, które pozwoliłyby między innymi na potencjalne wykorzystanie ich w przemyśle opakowaniowym jako zamienniki dla obecnie stosowanych ropopochodnych tworzyw sztucznych.

W zakres niniejszej pracy wchodziło:

- otrzymanie opartych na surowcach odnawialnych kopolimerów furanowych z udziałem alifatycznych kwasów karboksylowych oraz kopolimerów segmentowych, w których rolę segmentu sztywnego spełniał PTF lub PBF, oraz potwierdzenie ich budowy chemicznej;
- zbadanie struktury, właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych kopolimerów oraz wybranych właściwości funkcjonalnych takich jak barierowość w stosunku do O₂ i CO₂, termicznie indukowana pamięć kształtu i zdolność do degradacji w kompoście lub degradacji hydrolitycznej;
- określenie wpływu udziału jednostek furanowych na strukturę i właściwości funkcjonalne kopolimerów.



Rysunek 12. Schemat badanych w niniejszej pracy materiałów.

6. Materiały i metody badań

6.1 Wykaz surowców i materiałów

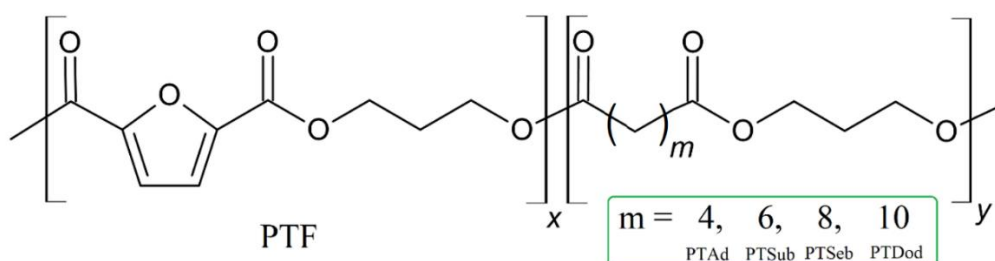
Związki chemiczne wykorzystane do syntez poli(2,5-furanianu trimetylenu) (PTF), poli(2,5-furanianu butylenu) (PBF), oraz ich kopolimerów:

- Ester dimetylowy kwasu 2,5-furan-dikarboksylowego (DMFDCA) (Career Henan Chemical Co., Chiny), czystość 99,8% i 99,5%, $T_m = 110\text{ °C}$;
- 1,3 - propanodiol (PDO) (DuPont Tate & Lyle Bio-Products, Susterra[®] Propanediol, Loudon, TN, USA) czystość > 99,5 %, $M_n = 76,09\text{ g/mol}$, $T_w = 214\text{ °C}$, $T_m = -27\text{ °C}$, $d = 1,053\text{ g/cm}^3$ (23 °C);
- 1,4 - butanodiol (BD) (Sigma-Aldrich, BASF, NY, USA), czystość > 99,5 %, $M_n = 90,12\text{ g/mol}$, $T_m = 16\text{ °C}$, $T_w = 230\text{ °C}$, $d = 1,017\text{ g/cm}^3$;
- Ester dimetylowy kwasu adypinowego (DMA_d) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA), czystość > 99%, $M_n = 174,19\text{ g/mol}$, $T_m = 8\text{ °C}$, $T_w = 110\text{ °C}$, $d = 1,062\text{ g/cm}^3$;
- Ester dimetylowy kwasu suberynowego (DMS_{ub}) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA), czystość > 99%, $M_n = 202,25\text{ g/mol}$, $T_w = 268\text{ °C}$, $d = 1,014\text{ g/cm}^3$;
- Ester dimetylowy kwasu sebacynowego (DMSe_b) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA), czystość > 99%, $M_n = 230,30\text{ g/mol}$, $T_m = 30\text{ °C}$, $T_w = 158\text{ °C}$, $d = 0,988\text{ g/cm}^3$;
- Ester dimetylowy kwasu dodekanodiowego (DMD_{od}) (Career Henan Chemical Co., Chiny), czystość > 99%, $M_n = 258,35\text{ g/mol}$, $T_m = 31\text{ °C}$, $T_w = 158\text{ °C}$;
- Triblokowy kopolimer: polikaprolakton-*blok*-politetrahydrofuran-*blok*-polikaprolakton (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA) o masie cząsteczkowej $M_n = 2000\text{ g/mol}$, $T_m = 33\text{ °C}$, $d = 1,05\text{ g/cm}^3$;
- Stabilizator termiczny: Irganox 1010 (pentaerytrytol tetrakis(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyhydrocynamonian)) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA) czystość > 98%, $T_m = 115 - 118\text{ °C}$, $T_w = 281\text{ °C}$, $d = 1,116\text{ g/cm}^3$;
- Katalizator: tytanian izopropylu (TIP) (Merck, Niemcy) czystość > 98%, $T_m = 17\text{ °C}$, $T_w = 232\text{ °C}$, $d = 0,96\text{ g/cm}^3$;
- Katalizator: dwutlenek tytanu/dwutlenek krzemu ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) (C-94, Ventro, Germany);
- Katalizator: tertabutoksytytan (TBT) (Fluka Chemie AG, Buchs, Szwajcaria) czystość > 97%, $T_m = -55\text{ °C}$, $T_w = 206\text{ °C}$, $d = 1,000\text{ g/cm}^3$.

6.2 Synteza kopolimerów opartych na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym

6.2.1 Synteza aromatyczno-alifatycznych kopolimerów statystycznych

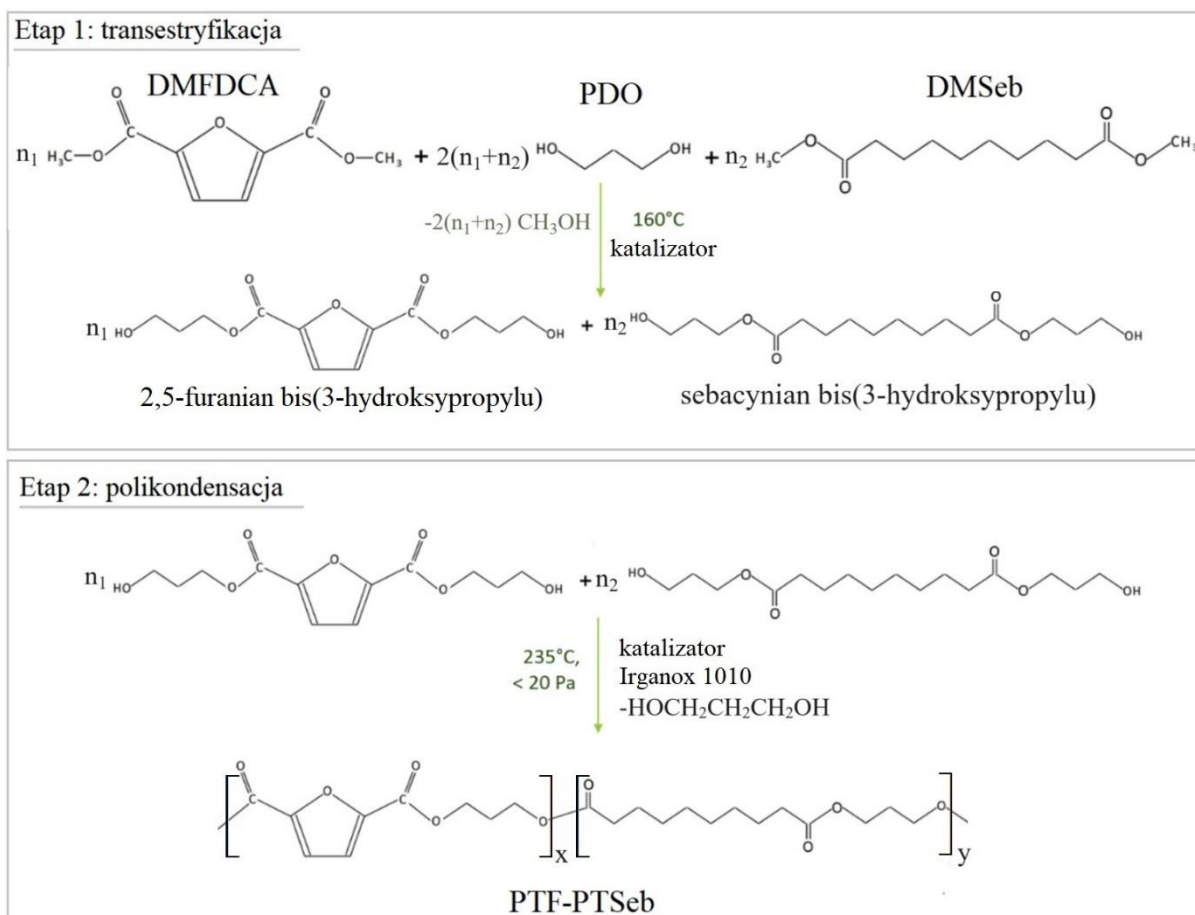
Syntezę kopolimerów statystycznych z rozmieszczonymi losowo wzdłuż łańcucha merami aromatycznymi (2,5-furanianu trimetylenu) (TF) i alifatycznymi opartymi na kwasach dikarboksylowych (sebacynianu, suberynianu, adypinianu lub dodekanodianu trimetylenu) (odpowiednio: TSeb, TSub, TAd, TDod) wzdłuż łańcucha (rysunek 14) przeprowadzono w stalowym reaktorze o pojemności 1000 cm³ (Autoclave Engineers, Pensylwania, USA), według procedury opisanej poniżej.



Rysunek 13. Struktura chemiczna zsyntezowanych kopolimerów statystycznych PTFcoPTAd, PTFcoPTSub, PTFcoPTSeb i PTFcoPTDod.

Opierając się na wcześniejszych doświadczeniach zespołu badawczego Katedry Technologii Materiałowych (WIMiM, ZUT) nad syntezą poliestrów aromatycznych PTT i PTF [158–160] oraz w oparciu o badania wstępne obejmujące syntezę kopolimeru PTF z udziałem dwóch różnych katalizatorów (TBT i TiO₂; tabela 6, rozdział 7.1), do syntez badanych w niniejszej pracy kopolimerów wytypowano katalizator TBT.

Syntezę prowadzono w dwóch etapach: pierwszy etap stanowiła reakcja transestryfikacji, a drugi polikondensacji. Schemat syntezy na przykładzie kopolimeru PTFcoPTSeb, przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat syntezy kopolimeru PTFcoPTSeb.

W pierwszym etapie, do reaktora wprowadzono ester dimetylowy kwasu 2,5-furandikarboksylowego (DMFDCA), 1,3-propanodiol (PDO), katalizator TBT, oraz w zależności od rodzaju kopolimeru: sebacynian dimetylowy (DMSeb) (dla kopolimerów PTFcoPTSeb), suberynian dimetylowy (DMSub) (dla kopolimerów PTFcoPTSub), adypinian dimetylowy (DMAAd) (w przypadku syntezy kopolimerów PTFcoPTAd), bądź dodekanodian dimetylowy (DMDod) (w przypadku syntezy kopolimerów PTFcoPTDod). Reakcja przebiegała w temperaturze 160-165 °C, w warunkach ciśnienia atmosferycznego przy przepływie N₂ i prędkości mieszania 90 obr./min.. Przebieg reakcji monitorowano, obserwując ilość wydzielonego metanolu. Przed przystąpieniem do drugiego etapu syntezy, gdy wydzielona ilość metanolu była zbliżona do obliczonej wartości teoretycznej, co trwało ok. 1,5 godziny, do reaktora dodano odpowiednią ilość stabilizatora termicznego Irganox 1010 (0,5% w stosunku na 100 g polimeru) oraz drugą część katalizatora (TBT). Następnie rozpoczęto drugi etap syntezy, stopniowo podwyższając temperaturę i powoli obniżając ciśnienie w reaktorze. Prędkość mieszania w drugim etapie wynosiła 40 obr./min. Reakcja polikondensacji przebiegała w temperaturze 235 °C, pod ciśnieniem 20 Pa. Postęp reakcji śledzono obserwując

zmiany wartości momentu obrotowego mieszadła. Gdy mieszanina reakcyjna osiągnęła założoną wartość lepkości, reakcję uznano za zakończoną. Polimer w postaci żyłki, wytłoczono z reaktora pod ciśnieniem azotu i chłodzono wodą. W zależności od udziału molowego merów aromatycznych i alifatycznych w kopolimerze sumaryczny czas reakcji syntezy różnił się od siebie. Przeprowadzono również syntezę homopolimeru PTF. Skład wsadu do reaktora dla kopolimerów PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb przedstawiono w tabeli 1. W analogiczny sposób ustalono skład mieszaniny reakcyjnej do syntezy kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod.

Tabela 1. Skład mieszanin reakcyjnych wykorzystany do syntezy kopolimerów statystycznych PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb.

Oznaczenie próbki	Udział alifatycznego poliestru w kopolimerze % mol	DMFDCA	DMSub/DMSeb	PDO	TBT*
		mol	mol	mol	g
PTF	0	1,63	-	3,26	0,375
PTF5PTSub	5	1,55	0,08	3,26	0,380
PTF15PTSub	15	1,39	0,24	3,26	0,390
PTF25PTSub	25	1,22	0,41	3,26	0,395
PTF5PTSeb	5	1,55	0,08	3,26	0,380
PTF15PTSeb	15	1,39	0,24	3,26	0,390
PTF25PTSeb	25	1,22	0,41	3,26	0,395

* wprowadzony do mieszaniny reakcyjnej w każdym etapie

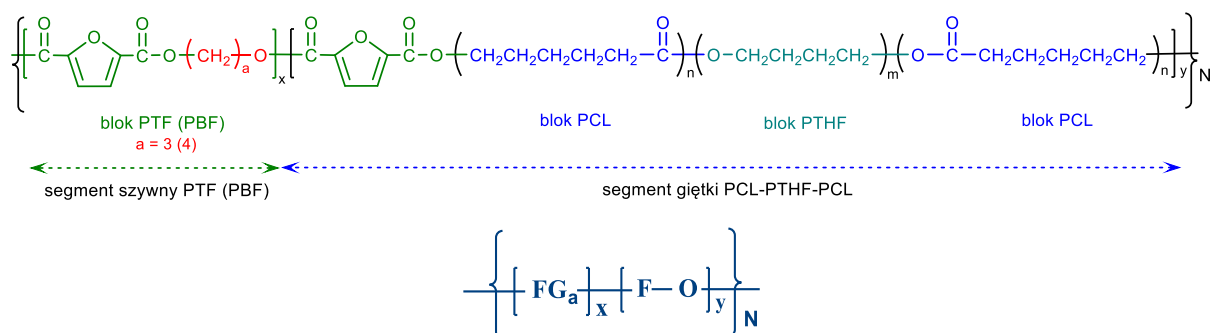
6.2.2 Synteza kopolimerów segmentowych z udziałem PTF lub PBF jako segmentu sztywnego

Zsyntezowano kopolimery segmentowe o budowie chemicznej przedstawionej na rysunku 15, gdzie segmenty sztywne stanowiły bloki PTF lub PBF, a segmenty giętkie triblokowy kopolimer PTC-*b*-PTHF-*b*-PCL o masie cząsteczkowej 2000 g/mol. Masy cząsteczkowe jednostek wchodzących w skład odpowiednich segmentów kopolimeru wynoszą: mFG₃ = 196 g/mol, mFG₄ = 210 g/mol i mFO = 2120 g/mol.

gdzie: F- jednostka kwasu 2,5-furanodikarboksylowego; mF=138 g/mol;

G_a- jednostka glikolu, tj. G₃, G₄ – odpowiednio jednostka 1,3-propanodiolu lub 1,4-butanodiolu; mG₃ – 58 g/mol, mG₄=72 g/mol;

O – jednostka diolu kopolimeru triblokowego PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL; mO – 1982 g/mol.



Rysunek 15. Struktura chemiczna otrzymanych kopolimerów segmentowych z udziałem PTF ($a=3$) lub PBF ($a=4$) jako segmentu sztywnego i kopolimeru triblokowego PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL jako segmentu giętkiego.

Otrzymano kopolimery segmentowe z udziałem 15, 25, 35, 45, 55 % mas. segmentów giętkich F- PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Skład mieszaniny reakcyjnej przedstawiono w tabeli 2 dla kopolimerów z udziałem PTF jako segmentów sztywnych i w tabeli 3 dla kopolimerów z udziałem PBF jako segmentów sztywnych. Syntezę kopolimerów bokowych poli(2,5-furanian trimetylenu)-*blok*-polikaprolakton-*blok*-politetrahydrofuran-*blok*-polikaprolakton ((PTF)_x-*b*-(PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL)_y)_n i poli(2,5-furanian butylenu)-*blok*-polikaprolakton-*blok*-politetrahydrofuran-*blok*-polikaprolakton ((PBF)_x-*b*-(PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL)_y)_n prowadzono podobnie jak syntezę kopolimerów statystycznych, z tym że w pierwszym etapie do reaktora wprowadzono ester dimetylowy kwasu 2,5-furandikarboksylowego (DMFDCA), katalizator tetrabutoksytan (TBT) i 1,3-propanodiol (PDO) lub 1,4-butanodiol (BD) w zależności od tego czy segmenty sztywne stanowił PTF czy PBF. W drugim etapie poza stabilizatorem termicznym Irganox 1010 oraz drugą porcją katalizatora (TBT), dodano również diol polikaprolakton-*blok*-politetrahydrofuran-*blok*-polikaprolakton (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL), który stanowił segment giętki w uzyskanych kopolimerach. Wsad do reaktora w przypadku kopolimerów segmentowych wynosił 400 g. Ilość dodanego katalizatora oraz stabilizatora termicznego była w ścisły sposób zależna od masy wsadu (TBT: 0,25% mas. w stosunku do DMFDCA; Irganox 1010: 0,5% mas. w stosunku do masy wsadu).

Tabela 2. Obliczenia ilości substratów oraz pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej do otrzymania określonej ilości kopolimeru segmentowego PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL o różnych udziałach masowych segmentów giętkich.

Udział masowy segmentów giętkich $u_{sg} = \frac{mFO}{mFO + x \cdot mFG_3}$	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55
Średnia ilość merów PTF (stopień polikondensacji seg. sztywnego) $x = \frac{(1 - u_{sg}) \cdot mFO}{u_{sg} \cdot mFG_3}$	61,29	32,45	20,09	13,22	8,85
Ilość części merów PTF przypadająca na jedną jednostkę strukturalną n ($x+1$)	62,29	33,45	21,09	14,22	9,85
Masa cząsteczkowa jednej jednostki strukturalnej n $M = x \cdot FG_3 + y \cdot FO$ [g/mol] gdzie: $y = 1$	14133	8480	6058	4711	3855
Zakładana masa kopolimeru [g] m	400	400	400	400	400
Stosunek ilości syntezowanego kopolimeru do masy cząsteczkowej jednej jednostki strukturalnej tego polimeru $u_{n/m} = \frac{m}{M}$	0,0283	0,0472	0,0660	0,0849	0,1038
Masa DMFDCA [g] $m_{DMFDCA} = u_{n/m} \cdot (x + 1)M_{DMFDCA}$ $M_{DMFDCA} = 184$ g/mol	324,6	290,3	272,9	236,6	188,1
Masa PDO [g] $m_{PDO} = 1,5 \cdot u_{n/m} \cdot x \cdot M_{PDO}$ $M_{PDO} = 76$ g/mol	197,7	174,6	151,2	128,0	104,7
Masa katalizatora TBT [g] $m = 0,25 \cdot m_{DMFDCA}/100$	0,811	0,726	0,682	0,592	0,4701
Masa stabilizatora Irganox 1010 $m_{stab} = 0,5 \cdot m / 100$	2	2	2	2	2

Tabela 3. Obliczenia ilości substratów oraz pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej do otrzymania określonej ilości kopolimeru segmentowego PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL o różnym udziale masowym segmentów giętkich.

<p>Udział masowy segmentów giętkich</p> $u_{sg} = \frac{mFO}{mFO + x \cdot mFG}$	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55
<p>Średnia ilość merów PTF (stopień polikondensacji seg. sztywnego)</p> $x = \frac{(1 - u_{sg}) \cdot mFO}{u_{sg} \cdot mFG_3}$	61,29	32,45	20,09	13,22	8,85
<p>Ilość części merów PTF przypadająca na jedną jednostkę strukturalną n ($x+1$)</p>	62,29	33,45	21,09	14,22	9,85
<p>Masa cząsteczkowa jednej jednostki strukturalnej n</p> $M = x \cdot FG_3 + y \cdot FO \text{ [g/mol]}$ <p>gdzie: $y = 1$</p>	14133	8480	6058	4711	3855
<p>Zakładana masa kopolimeru [g]</p> <p>m</p>	400	400	400	400	400
<p>Stosunek ilości syntezowanego kopolimeru do masy cząsteczkowej jednej jednostki strukturalnej tego polimeru</p> $u_{n/m} = \frac{m}{M}$	0,0283	0,0472	0,0660	0,0849	0,1038
<p>Masa DMFDCA [g]</p> $m_{DMFDCA} = u_{n/m} \cdot (x + 1) M_{DMFDCA}$ <p>$M_{DMFDCA} = 184 \text{ g/mol}$</p>	324,6	290,3	272,9	236,6	188,1
<p>Masa BD [g]</p> $M_{PDO} m_{PDO} = 1,5 \cdot u_{n/m} \cdot x \cdot M_{BD}$ <p>$M_{BD} = 90 \text{ g/mol}$</p>	197,7	174,6	151,2	128,0	104,7
<p>Masa katalizatora TBT [g]</p> $m = 0,25 \cdot m_{DMFDCA} / 100$	0,811	0,726	0,682	0,592	0,4701
<p>Masa stabilizatora Irganox 1010</p> $m_{stab} = 0,5 \cdot m / 100$	2	2	2	2	2

6.3 Przygotowanie próbek do badań

Zsyntezowany materiał polimerowy wytłoczono z rektora w postaci żyłki, którą następnie zgranulowano. Uzyskany granulát bezpośrednio przed procesem wtrysku oraz prasowania, suszono pod próżnią w temperaturze 50 °C, przez 24 godziny.

Próbki do badań właściwości mechanicznych uzyskano wykorzystując w tym celu wtryskarke BOY 15. Materiały wtryskiwane były do formy 10 gniazdowej, o gniazdach w kształcie wiosłek (typ 3 ISO 37). Parametry procesu wtrysku, dobrano w zależności od materiału i jego temperatury topnienia, wyznaczonej metodą DSC. Ustalone parametry przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry procesu wtrysku PTF, PBF, oraz kopolimerów z ich udziałem.

Materiał	Temperatury stref grzejnych [°C]			Temperatura formy [°C]	Ciśnienie [MPa]		Czas [s]	
	I	II	III		Wtrysk	Docisk	Wtrysk	Chłodzenie
PTF	190	190	190	30	83	35	6	15
PTF5PTSub	190	190	190	30	75	35	6	15
PTF15PTSub	190	190	190	30	88	30	6	20
PTF25PTSub	190	190	190	30	90	20	6	30
PTF5PTSeb	200	200	200	30	75	35	6	15
PTF15PTSeb	190	190	190	30	88	30	6	20
PTF25PTSeb	190	190	190	30	90	20	6	30
PTF15PCL	190	190	190	30	90	30	4	30
PTF25PCL	190	190	190	40	88	20	4	30
PTF35PCL	175	175	175	40	72	12,5	4	20
PTF45PCL	160	160	160	40	75	12,5	4	20
PTF55PCL	160	160	160	40	75	12,5	4	20
PBF	200	200	200	40	85	20	6	25
PBF15PCL	190	190	190	40	78	30	6	20
PBF25PCL	190	190	190	40	78	20	4	20
PBF35PCL	190	190	190	40	78	20	4	20
PBF45PCL	175	175	175	40	78	12,5	6	20
PBF55PCL	160	160	160	40	78	12,5	6	20
PBF65PCL	160	160	160	40	78	12,5	6	30

Próbki do badań właściwości mechanicznych kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod, oraz próbki do badań degradacji i pamięci kształtu, przygotowano w postaci filmów o grubości $200 \pm 10 \mu\text{m}$, wykorzystując w tym celu prasę Collin P200P. Temperatura prasowania każdego z materiałów była o $20 \text{ }^\circ\text{C}$ wyższa niż odpowiadająca im temperatura topnienia, wyznaczona metodą DSC. Proces prasowania podzielony był na trzy etapy: prasowanie wstępne (ciśnienie: 10 bar, czas: 60 s), prasowanie właściwe (ciśnienie: 50 bar, czas 120 s), oraz chłodzenie (ciśnienie: 20 bar, czas 60 s). Materiał umieszczano pomiędzy warstwami folii kaptonowej, lub folii teflonowej, aby zapobiec przyklejaniu się próbek do płyt. Otrzymane filmy cięto, w zależności od ich przeznaczenia, na paski o szerokości 2 cm i długości ok. 12 cm (badania właściwości mechanicznych), na paski o szerokości 7 mm i długości ok. 3 cm (badania pamięci kształtu za pomocą aparatu DMTA), lub na kwadraty o bokach długości 4 cm (badania degradacji).

Próbki do badań barierowości podobnie jak w przypadku badań degradacji i pamięci kształtu, przygotowano w postaci filmów, przy użyciu prasy Collin P200P, ustawiając temperatury prasowania o $20 \text{ }^\circ\text{C}$ wyższe niż T_m materiałów. Ciśnienie i czas poszczególnych etapów wynosiły odpowiednio: 5 bar, 180 s (prasowanie wstępne), 240 bar, 120 s (prasowanie właściwe), 120 bar, 45 s (chłodzenie). Otrzymane filmy miały grubość $100 \pm 10 \mu\text{m}$, a średnicę 11 cm.

6.4 Metody badawcze

- **Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)**

Widma ^1H NMR otrzymano przy wykorzystaniu spektrometru firmy Bruker, pracującego z częstotliwością 400 MHz. Rozpuszczalnikiem w zależności od materiału był CDCl_3 , bądź mieszanina $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (10:1 v/v). Jako substancja wzorcowa do kalibrowania przesunięcia chemicznego był wykorzystany tetrametylosilan (TMS). Badania wykonano dla próbek, które wcześniej ekstrakcji metanolem 24 h w aparacie Soxhleta.

- **Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)**

Pomiary FTIR wykonano przy pomocy spektrometru Bruker Tensor-27 z przystawką ATR w zakresie liczby falowej od 400 do 4000 cm^{-1} , z rozdzielczością 2 cm^{-1} .

- **Chromatografia wykluczania (SEC)**

Masy cząsteczkowe otrzymanych kopolimerów i homopolimerów określono wykonując pomiary SEC przy pomocy instrumentu Waters GPC wyposażonym w pompę izokratyczną Waters 1515, detektor współczynnika załamania światła Waters 2414 (przy 35 °C), autosampler Waters 2707, kolumnę ochronną PSS PFG, oraz dwie kolumny ustawione szeregowo (7 μm , 8 \times 300 mm). Pomiary zostały przeprowadzone w 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanolu (HFIP) w temperaturze 40 °C przy szybkości przepływu 0,8 ml/min. Jako wzorce wykorzystano poli(metakrylan metylu) (Polymer Laboratories, od $M_p=580$ Da do $M_p=7,1 \times 10^6$ Da).

- **Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (WAXS)**

Badania WAXS były prowadzone przy użyciu dyfraktometru X'Pert PRO PANalytical działającego z promieniowaniem $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm), przy 40 kV i 30 mA. Pomiary przeprowadzono na niewygrzewanych oraz wygrzewanych próbkach (typ A3), w zakresie 2θ od 4 do 60°, z krokiem 0,02°. Stopnie krystaliczności poliestrów i kopolimerów wyznaczono przy pomocy programu komputerowego WAXSFIT. Od uzyskanych krzywych odejmowano tło, po czym dopasowywano do nich piki krystaliczne i halo amorficzne. Optymalizację krzywych przeprowadzono z zastosowaniem systemu hybrydowego. Wyliczono stopnie krystaliczności na podstawie stosunku sumy pól powierzchni pod pikami krystalicznymi do całkowitego pola powierzchni pod wszystkimi pikami.

- **Badania gęstości**

Gęstość otrzymanych materiałów wyznaczono metodą wagi hydrostatycznej. W tym celu skorzystano z wagi Radwag WPE 600C oraz zestawu do badania gęstości. Próbki ważono na szalce, najpierw w powietrzu, a następnie w płynie RRK-12 (gęstość: 0,82 g/cm³ w temp. 20 °C). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 22 °C. Gęstość materiałów obliczono, wykorzystując równanie 1:

$$p = \frac{m_1 \cdot p_c}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

, gdzie: m_1 – masa próbki w powietrzu;
 m_2 – masa próbki w cieczy;
 p_c – gęstość cieczy w temp. prowadzonego pomiaru (0,82 g/cm³).

- **Twardość Shore’a**

Twardość badanych materiałów oceniono wykorzystując w tym celu aparat Shore’a typu D (Karl Frank GmbH, Typ 104, Niemcy). Pomiary wykonano zgodnie z normą ISO 868. Odczytu dokonywano po 15 sekundach. Dla każdego materiału wykonano po 10 pomiarów.

- **Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)**

Temperatury przemian fazowych wyznaczono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (F1Phoenix, Netzsch, Selb, Niemcy). Próbki kopolimerów statystycznych o masie około 10 mg poddano powtarzającym się cyklom ogrzewania-chłodzenia w zakresie temperatur od -80 do 220 °C przy szybkościach ogrzewania i chłodzenia wynoszących 10 °C/min, 5 °C/min, 3 °C/min i 1 °C/min. Ponadto scharakteryzowano otrzymane w postaci filmów próbki przy prędkości ogrzewania/chłodzenia 10 °C/min. Kopolimery segmentowe badano ze standardową szybkością ogrzewania/chłodzenia, wynoszącą 10 °C/min. W oparciu o wyznaczone wartości entalpii topnienia, oraz ewentualnej entalpii zimnej krystalizacji, obliczono stopień krystaliczności badanych materiałów, wykorzystując w tym celu równanie nr 2:

$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

, gdzie: ΔH_m – entalpia topnienia, wyznaczona z krzywych DSC;

ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji, wyznaczona z krzywych DSC;

ΔH_m^0 - entalpia topnienia dla PTF lub PBF o stopniu krystaliczności równym 100% (PTF: $\Delta H_m^0 = 141,75$ J/g [89]; PBF: $\Delta H_m^0 = 129$ J/g [121]).

- **Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA)**

Pomiary dynamiczno-mechanicznych właściwości termicznych wykonano za pomocą aparatu DMA 242 E/1/G Artemis (Netzsch, Selb, Niemcy). Próbki ogrzewano z szybkością 3 °C/min, przy częstotliwości 1 Hz, w zakresie temperatur od -125 °C do temperatury topnienia badanego materiału.

- **Spektroskopia dielektryczna**

Badania ruchliwości molekularnej (procesów relaksacyjnych) dla wybranych materiałów w funkcji częstości przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego oraz w funkcji temperatury przeprowadzono wykorzystując szerokopasmowy spektrometr dielektryczny firmy Novocontrol zawierający analizator dielektryczny ALPHA i system kontroli temperatury QUATRO. Zakres pomiarowy częstości wynosił od 10^{-1} Hz do 10^6 Hz. Przed pomiarami, próbki w postaci folii napyłano cienką warstwą złota, wykorzystując w tym celu napyłarkę próżniową S150B firmy Edwards. Przygotowane folie umieszczano pomiędzy dwiema okrągłymi metalowymi elektrodami o średnicy 2 cm i badano w zakresie temperatur od -150 °C do temperatury poniżej T_m danego materiału. Badania dielektryczne zostały przeprowadzone w Instytucie Struktury Materii (IEM - CSIC) w Madrycie.

Widma poszczególnych procesów relaksacyjnych (α i β) zostały wyodrębnione poprzez aproksymację izotermicznych danych eksperymentalnych badanych próbek równaniem/funkcją Havriliak'a-Negami (3) [161]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^b]^c} \quad (3)$$

, gdzie: ε^* - zespolona przenikalność dielektryczna ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, gdzie: ε' - rzeczywista część przenikalności dielektrycznej (stała dielektryczna), ε'' - urojona część przenikalności dielektrycznej (składowa stratności dielektrycznej);
 ε_0 - przenikalność elektryczna próżni,
 ε_∞ - przenikalność w zakresie wysokich częstości;
 ω – częstość kołowa ($2\pi f$);

t – czas relaksacji;

b, c – wykładniki wyznaczone z dopasowania krzywych, opisujące odpowiednio symetryczne i asymetryczne poszerzenie widma.

W związku z tym, że zależność częstotliwości relaksacji β od temperatury przyjmuje charakter liniowy, dane eksperymentalne procesów relaksacji β opisano wykorzystując równanie Arrheniusa (4):

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

, gdzie: f_0 – charakterystyczna częstotliwość dla wysokich temperatur ($T_{\max} \rightarrow \infty$);
 E_a – energia aktywacji procesu relaksacyjnego [kJ/mol];
 R – stała gazowa ($R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
 T – temperatura [K].

W celu opisanego nieliniowej zależności częstotliwości relaksacji α od temperatury wykorzystano zależność Vogel'a-Fulcher'a-Tamman'a (VFT) (równanie 5).

$$f_{\max} = f_0 e^{-\frac{DT_0}{(T-T_0)}} \quad (5)$$

, gdzie: f_0 – charakterystyczna częstotliwość [Hz] dla wysokich temperatur ($T_{\max} \rightarrow \infty$);
 D – parametr pozwalający oszacować kruchość materiału;
 T – temperatura [K];
 T_0 – temperatura „idealnego” przejścia szklistego, odpowiadającą nieskończenie długim czasom relaksacji (temperatura Vogel'a). Temperatura Vogel'a jest zazwyczaj o kilkadziesiąt stopni niższa od T_g wyznaczonej eksperymentalnie.

- **Analiza termogravimetryczna (TGA)**

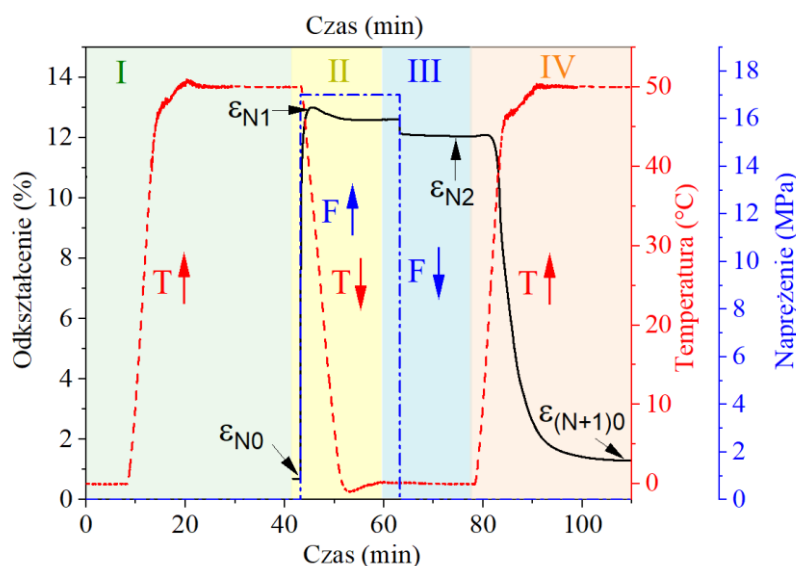
Stabilność termiczną i termooksydacyjną zbadano przy użyciu termogravimetru TGA 92-16.18 Setaram (Caluire-et-Cuire, Francja). Badania przeprowadzono w atmosferze obojętnej (argon), oraz utleniającej (suche, syntetyczne powietrze: $\text{N}_2:\text{O}_2=80:20$ obj.%), przy przepływie gazów 20 ml/min i szybkości ogrzewania 10 °C/min w zakresie temperatur od 20 °C do 700 °C.

- **Stacyjne i cykliczne próby rozciągania**

Właściwości mechaniczne zostały zbadane na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Autograph AG-X plus (Shimadzu, Niemcy) wyposażonej w ekstensometr optyczny, czujnik tensometryczny (1kN), oraz oprogramowanie TRAPEZIUM X. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej na próbkach w postaci wiosełek, bądź w przypadku kopolimerów PTF co PTAd i PTF co PTDod na próbkach w postaci filmów zgodnie z normą PN-EN ISO 527. Prędkość rozciągania w statycznych próbach wynosiła 5 mm/min dla kopolimerów statystycznych i 50 mm/min dla kopolimerów segmentowych. Badania cykliczne przeprowadzono przy prędkości rozciągania 100 mm/min. Próbki rozciągano do określonej wartości odkształcenia, po uzyskaniu której zwalniano siłę i ponownie rozciągano próbkę, powtarzając cykle aż do pęknięcia materiału. Wartości odkształcenia w kolejnych cyklach rozciągania wynosiły kolejno 5%, 15%, 25%, 50%, 100%, 200% i 400%.

- **Badanie zjawiska pamięci kształtu**

Efekt pamięci kształtu indukowanej termicznie dla wybranych kompozycji kopolimerów badano za pomocą dynamicznego analizatora termomechanicznego (DMA Q800, TA Instruments). Przed badaniem próbki w postaci folii były stabilizowane w 50 °C przez 24 godziny. Folie polimerowe rozciągano w cyklach termomechanicznych składających się z kolejno powtarzających się 4 etapów (rysunek 16).



Rysunek 16. Przykładowy schemat cyklu termomechanicznego.

W pierwszym etapie próbka była ogrzana do temperatury powyżej T_g materiału. W drugim etapie równocześnie przyłożono siłę rozciągającą i rozpoczęto chłodzenie próbki do

temperatury poniżej T_g materiału. Trzeci etap polegał na zwolnieniu przykładanej siły. Próbka przyjmowała wówczas kształt tymczasowy. Ostatni etap stanowiło ponowne ogrzanie próbki do temperatury powyżej T_g , co skutkowało powrotem próbki do kształtu pierwotnego. Temperatura, w której rozciągane były próbki była uzależniona od wartości T_g materiału. Utrwalenie kształtu tymczasowego następowało w temperaturze $0\text{ }^\circ\text{C}$. Szybkość grzania i chłodzenia wynosiła $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Zdolność kopolimerów do odzysku kształtu opisano obliczając stosunek stabilności kształtu R_f oraz stosunek odzysku kształtu R_r wykorzystując w tym celu równania 6 i 7:

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_{N2} - \varepsilon_{N0}}{\varepsilon_{N1} - \varepsilon_{N0}} \times 100\% \quad (6)$$

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_{N2} - \varepsilon_{(N+1)0}}{\varepsilon_{N2} - \varepsilon_{N0}} \times 100\% \quad (7)$$

, gdzie:

- ε_{N0} – odkształcenie początkowe dla N-tego cyklu;
- ε_{N1} – odkształcenie maksymalne dla N-tego cyklu;
- ε_{N2} – odkształcenie stałe dla N-tego cyklu po odciążeniu;
- $\varepsilon_{(N+1)0}$ – odkształcenie po powrocie do kształtu pierwotnego (oznacza również odkształcenie początkowe kolejnego cyklu).

- **Kąt zwilżania**

Kąt zwilżania zmierzono dla filmów polimerowych o grubości ok. $200\text{ }\mu\text{m}$., które przed pomiarem oczyszczono etanolem i wysuszono w temperaturze pokojowej. Pomiary wykonano przy użyciu aparatu KSV CAM101. Na powierzchnię filmu, igłą strzykawki nakrapiano $4\text{ }\mu\text{l}$ wody destylowanej. Po 1 sekundzie od nakropienia dokonywano pomiarów kąta zwilżalności. Wyniki podano jako średnią wartość z pomiarów dla 8 kropli, które umieszczane były w różnych miejscach na powierzchni filmu. Dla każdej kompozycji badano 2 filmy. Badania kąta zwilżania kopolimerów statystycznych przeprowadzono na Uniwersytecie Bolońskim w departamencie Inżynierii lądowej, chemicznej, środowiskowej i materiałowej.

- **Degradacja hydrolityczna/enzymatyczna**

Dla wybranych serii kopolimerów przeprowadzono badania degradacji enzymatycznej lub hydrolitycznej. Próbki do badań degradacji przygotowano w postaci filmów o grubości $200 \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ i kształcie kwadratu o boku długości 50 mm . Przemyte wodą destylowaną, wysuszone i zważone próbki umieszczano w 30 ml roztworu soli fizjologicznej buforowanej fosforanami

(PBS, Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA) o $\text{pH}=7,4 \pm 0,02$ z lub bez dodatków odpowiednich enzymów. W badaniach wykorzystano następujące enzymy:

- lipaza *Rhizopus oryzae* (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA) jasnobrązowy proszek, ≥ 30 jednostek/mg substancji stałej;
- lipaza *Pseudomonas cepacia* (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA) jasnobieżowy proszek, ≥ 30 jednostek/mg substancji stałej;
- lipaza z kielków pszenicy (lipaza triacyloglicerolu), typ I (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA), liofilizowany proszek, 5-15 jednostek/mg substancji stałej.

Rodzaj wykorzystanego enzymu, stężenie enzymów w roztworze oraz temperatury w których próbki były inkubowane w zależności od serii kopolimerów zamieszczono w tabeli 5. Próbkę umieszczano w roztworze w taki sposób, aby materiał był całkowicie zanurzony. Co 5 dni wyjmowano z roztworów kolejną partię próbek, które następnie dokładnie przemywano w wodzie destylowanej, suszono do stałej masy i ważono. Co 10 dni wymieniano roztwór na świeżo przygotowany. Na podstawie uzyskanych wyników mas, obliczono ubytek masy (w) próbek, zgodnie z poniższym równaniem (8):

$$w (\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100\% \quad (8)$$

, gdzie: m_0 – masa suchej i oczyszczonej próbki przed badaniem degradacji;
 m_t – masa przemytej i wysuszonej próbki po inkubacji przez określony czas.

Tabela 5. Warunki degradacji kopolimerów.

Kopolimery	Degradacja	Roztwór	Temperatura
PTF _{co} PTSub	Enzymatyczna	PBS + lipaza <i>Rhizopus oryzae</i> (0,09 mg/ml) + lipaza <i>Pseudomonas cepacia</i> (0,01 mg/ml)	40 °C
PTF _{co} PTSeb	Enzymatyczna	PBS + lipaza z kielków pszenicy (triacyloglicerolu) (2 mg/ml)	37 °C
PTF- <i>b</i> -PCL- <i>b</i> -PTHF- <i>b</i> -PCL	Hydrolityczna	PBS	37 °C
PBF- <i>b</i> -PCL- <i>b</i> -PTHF- <i>b</i> -PCL	Enzymatyczna	PBS + lipaza <i>Rhizopus oryzae</i> (0,09 mg/ml) + lipaza <i>Pseudomonas cepacia</i> (0,01 mg/ml)	40 °C

- **Badania biodegradacji w kompoście w warunkach laboratoryjnych**

Badania biodegradacji przeprowadzono w skali laboratoryjnej wykorzystując kompost dostarczony przez HerAmbiente S.p.A. (Bologna, Wochy) o następującym składzie (zgodnie z deklaracją HerAmbiente): węgiel organiczny: 22,08% suchej masy, humus i fulw. węgiel: 13,44% w suchej substancji, stosunek C/N: 12,97, pH: 8,15, zasolenie: 2,88 dS m⁻¹. Kompostowanie homopolimeru i kopolimerów przeprowadzano w temperaturze 58±0,1 °C przy wilgotności względnej 98 ± 1%. Przed umieszczeniem w kompoście (pH~8), próbki w postaci folii o wymiarach 20 mm × 20 mm przemyto 70% roztworem etanolu i wodą destylowaną, po czym je wysuszono i zważono. Po odpowiednim czasie (1, 2, 3, 4, 5, 6 miesięcy) wyjmowano po 2 próbki każdego materiału, przemywano je 70% roztworem etanolu, wodą destylowaną, suszono do stałej masy i ważono. Jako wynik podano średnią ubytku mas z 2 próbek. Badania kompostowalności kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb przeprowadzone zostały na Uniwersytecie Bolońskim na Wydziale Inżynierii Lądowej, Chemicznej, Środowiskowej i Materiałowej.

- **Spektroskopia czasów życia pozytonów PALS**

Pomiary widma czasów życia pozytonów zostały wykonane za pomocą cyfrowego spektrometru firmy TechnoAp wyposażonego w dwa fotopowielacze (H3378-50, Hamamatsu) sprzężone z pojedynczym kryształem scyntylatorów BaF₂ (KristalKort). Rozdzielczość czasowa spektrometru wynosiła ok. 190 ps. Źródłem pozytonów był roztwór NaCl odparowany na folii Kaptonowej o grubości 7 μm. Aktywność źródła wynosiła w przybliżeniu 30 μCi. Dekonwolucja uzyskanych widm czasów życia pozytonów została wykonana za pomocą kodu LT-Polymer. Badania techniką PALS zostały wykonane w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

- **Właściwości barierowe**

Właściwości barierowe zsyntezowanych homopolimerów i kopolimerów zostały zbadane przy pomocy aparatu do badań przenikalności gazów GDP-C (Brugger Feinmechanik GmbH) zgodnie z normami ASTM 1434-82, DIN 53 536 i ISO/DIS 15105-1. Próbki o średnicy 11 cm i grubości 100 μm badane były w temperaturze 23 °C i wilgotności względnej RH=0%, przy przepływie O₂ lub CO₂ z szybkością 100 cm³/min. Otrzymane wartości szybkości przenikania gazu (GTR) podano jako średnie z 3 pomiarów. Badania barierowe

przeprowadzone zostały na Uniwersytecie Bolońskim w Departamencie Inżynierii lądowej, chemicznej, środowiskowej i materiałowej.

- **Mikroskopia cyfrowa**

Zdjęcia filmów polimerowych PTF*co*PTAd po degradacji w kompoście wykonano przy pomocy mikroskopu cyfrowego Keyence VHX-7000 (Japonia). W przypadku badań filmów po degradacji hydrolitycznej/enzymatycznej zastosowano powiększenie x100. Do zobrazowania filmów PTF*co*PTAd po degradacji w kompoście zastosowano 500x powiększenie.

7. WYNIKI I DYSKUSJA

7.1 Kopolimery furanowo-alifatyczne

Badane w niniejszej pracy kopolimery oparte na surowcach odnawialnych otrzymano proekologiczną bezrozpuszczalnikową metodą polikondensacji w stanie stopionym. W celu dobrania odpowiedniego katalizatora do syntez kopolimerów, przeprowadzono wstępne badania obejmujące syntezę PTF i PBF przy wykorzystaniu różnych katalizatorów. Jako katalizator obu etapów w przypadku syntezy homopolimerów (transestryfikacji i kondensacji) stosowano: tetrabutoksytytan (TBT), tytanian izopropylu (TIP) lub dwutlenek tytanu/dwutlenek krzemu ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), a syntezy prowadzono przy stosunku molowym estru dimetylowego FDCA do odpowiedniego diolu (1,3-propanodiolu lub 1,4-butanodiolu) wynoszącym DMFDCA:PDO/BD = 1:2,2. W czasie syntez stosowano DMFDCA o czystości wynoszącej 99,5% i 99,8%. W tabeli 6 przedstawiono masy cząsteczkowe otrzymanych poliestrów PTF i PBF zsyntezowanych przy wykorzystaniu 3 wymienionych wyżej katalizatorów.

Tabela 6. Masy cząsteczkowe homopolimerów PTF i PBF zsyntezowanych przy wykorzystaniu katalizatorów TBT, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ lub TIP.

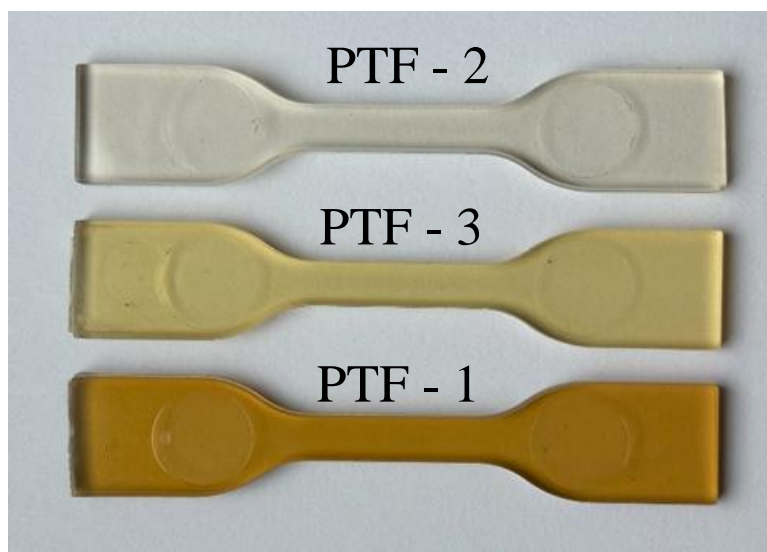
Material	Czystość monomeru DMFDCA [%]	Katalizator	Temperatura polikondensacji [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
PTF - 1	99.5	TBT (625 ppm)	235	34 460	69 610	2,02
PTF - 2	> 99.8	TBT (625 ppm))	235	34 162	61 339	1,79
PTF - 3	99.5	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (325 ppm)	235	38 562	61 788	1,60
PTF - 4	99.5	TIP (600 ppm)	235	28 230	47 970	1,69
PBF-1	> 99.8	TBT (600 ppm)	235	36 400	84 810	2,33
PBF-2	99.5	TBT (625 ppm))	235	36 436	93 900	2,57

M_n – liczbowo średnia masa molowa; M_w - wagowo średnia masa molowa; PDI – współczynnik polidispersyjności.

Zsyntezowane poliestry charakteryzowały się wysokimi masami cząsteczkowymi M_n bliskimi lub powyżej 30 000 g/mol. Najniższe masy cząsteczkowe uzyskano, gdy jako katalizator stosowany był TIP. Zauważono istotny wpływ czystości FDCA na wygląd homopolimeru PTF. Jak widać na rysunku 17, poliester otrzymany przy użyciu monomeru o wyższej czystości jest transparentny i niezabarwiony (PTF-2). Na barwę PTF wpływał również

wykorzystany katalizator. Wykorzystując $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (PTF-3) uzyskano jaśniejszą kształtkę niż w przypadku TBT (PTF-1).

Przeprowadzone badania wstępne umożliwiły wytypowanie najbardziej efektywnego katalizatora do syntez kopolimerów furanowych z udziałem PTF oraz z udziałem PBF. Zarówno TBT jak i $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ są katalizatorami dobrze sprawdzającymi się w syntezie homopolimerów furanowych. W związku z tym, do syntezy kopolimerów wykorzystano katalizator TBT.



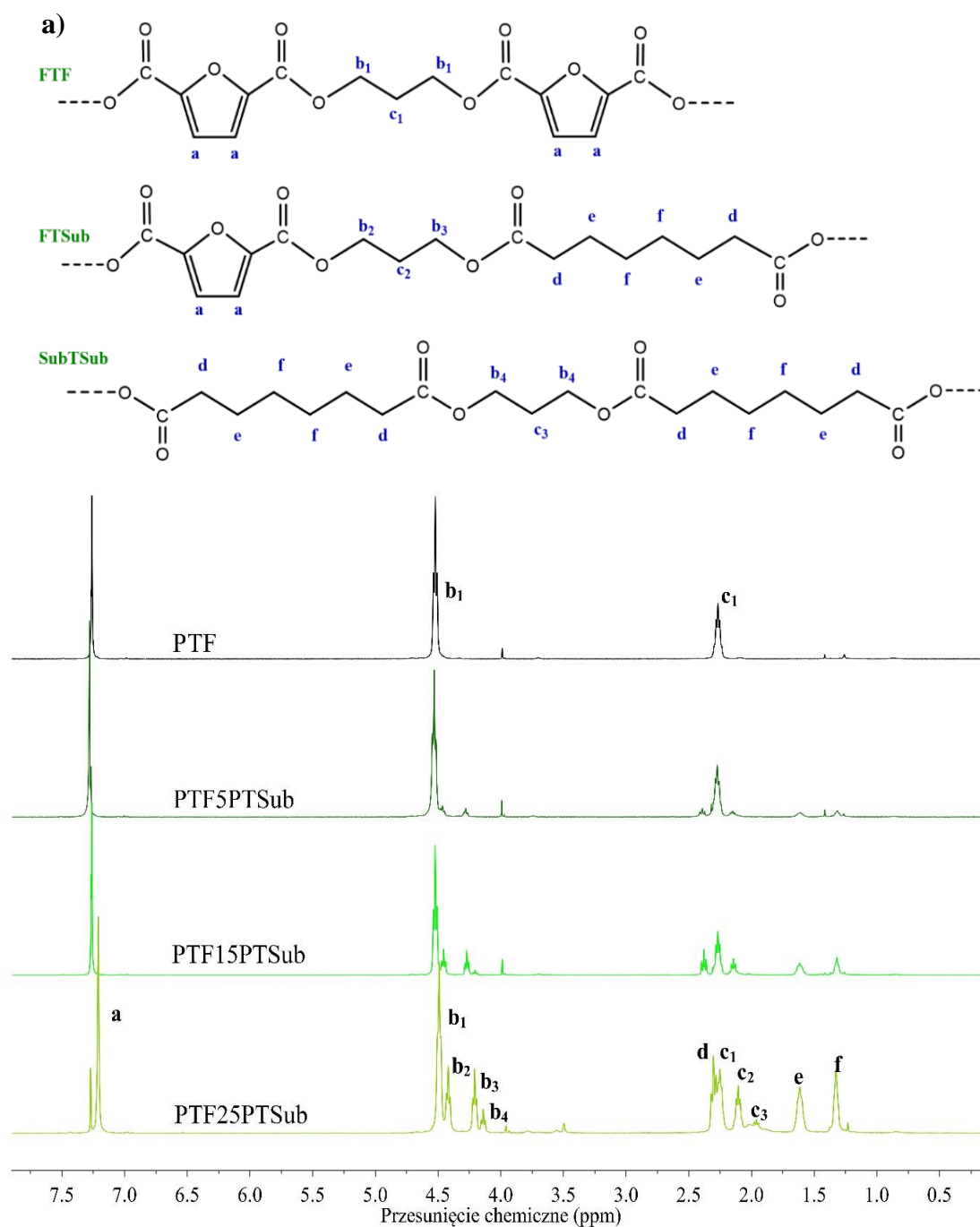
Rysunek 17. Wygląd PTF zsyntezowanego przy wykorzystaniu katalizatorów $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (PTF - 3) oraz TBT i monomeru DMFDCA o większej (PTF - 2) i mniejszej (PTF - 1) czystości.

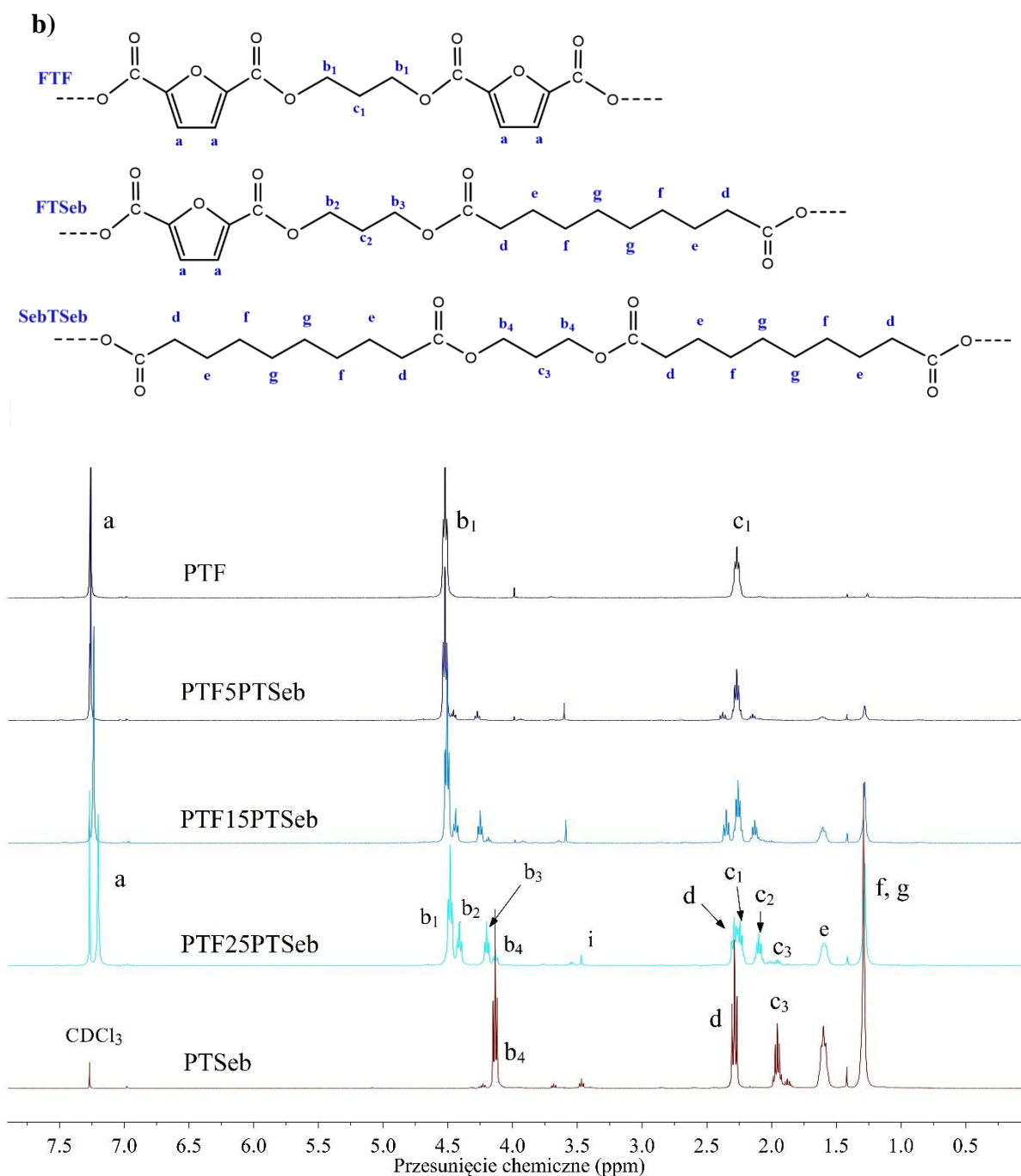
Wyniki badań dla kopolimerów furanowo-alifatycznych przedstawiono w dwóch podrozdziałach. W związku z tym, iż uzyskane wyniki badań właściwości barierowych w stosunku do O_2 i CO_2 , mechanicznych i zdolności do degradacji w kompoście okazały się bardzo interesujące, postanowiono zbadać jak wpływa na te właściwości zmiana długości łańcucha tj. liczba grup metylenowych w zastosowanym alifatycznym kwasie dikarboksylowym Dlatego też w pierwszej kolejności zostaną zaprezentowane wyniki dla kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb, a w następnej dla kopolimerów z kwasem adypinowym (PTFcoPTAd) i dodekanodiowym (PTFcoPTDod).

7.1.1 Kopolimery statystyczne: poli(2,5-furanian trimetylenu-*co*-suberynian trimetylenu) (PTF*co*PTSub) i poli(2,5-furanian trimetylenu-*co*-sebacynian trimetylenu) (PTF*co*PTSeb)

7.1.1.1 Budowa chemiczna i podstawowe właściwości fizyczne

W celu potwierdzenia struktury chemicznej i rzeczywistego składu kopolimerów PTF*co*PTSub i PTF*co*PTSeb zarejestrowano widma ^1H NMR, które przedstawiono na rysunku 18.





Rysunek 18. Widma ¹H NMR kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b).

Intensywny sygnał występujący w zakresie 7,24-7,25 ppm (pik *a*) odpowiada protonom pierścienia furanowego. Od PTF pochodzą również triplety przy 4,52 ppm (*b₁*) i 2,27 ppm (*c₁*), które można przypisać grupom metylenowym z ugrupowań glikolu propylenowego (PDO). Sygnały od grup metylenowych jednostek suberynowej i sebacynowej widoczne są przy 2,29 ppm (pik *d*, protony obok wiązania estrowego), 1,60 ppm (pik *e*) i 1,33 ppm (w przypadku PTSub, pik *f*) oraz 1,29 ppm (w przypadku PTSeb, nakładające się sygnały *f, g*).

W zależności od rozkładu jednostek TF oraz TSub lub TSeb w łańcuchu, protony z ugrupowań PDO dają sygnały przy różnych przesunięciach chemicznych i o różnych intensywnościach, co pozwala na obliczenie składu oraz stopnia losowości uzyskanych kopolimerów. Sygnał b_1 i c_1 odpowiadają protonom jednostki propylenowej właściwej dla fragmentów aromatyczno-aromatycznych (FTF, rysunek 18). Sygnały b_2 , b_3 i c_2 reprezentują protony grup metylenowych w jednostce propylenowej fragmentów alifatyczno-aromatycznych (FTSub, FTSeb, rysunek 18). Sygnały b_4 i c_3 są natomiast związane z protonami grup metylenowych w jednostce propylenowej fragmentów alifatyczno-alifatycznych (SubTSub, SebTSeb, rysunek 18). Wartości całek sygnałów dla określonych protonów zestawiono w tabeli 1S (materiały uzupełniające).

Udziały molowe jednostek TSub i TSeb w kopolimerach ($\varphi_{TSub(TSeb)}$), wyznaczono z równania 9. Stopień losowości kopolimerów wyznaczono, obliczając długość sekwencji furanianu trimetylenu ($L_{n,TF}$) i sekwencji suberynianu trimetylenu ($L_{n,TSub}$) lub sebacynianu trimetylenu ($L_{n,TSeb}$) w zależności od rodzaju kopolimeru (równania 10-12). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 7.

$$\varphi_{PTSub(PTSeb)} (mol \%) = \frac{I_{b3} + I_{b4}}{I_{b1} + I_{b2} + I_{b3} + I_{b4}} \times 100 \% \quad (9)$$

$$L_{n,TF} = 1 + I_{c1}/I_{c2} \quad (10)$$

$$L_{n,TSub(TSeb)} = 1 + I_{c3}/I_{c2} \quad (11)$$

$$R = 1/L_{n,TF} + 1/L_{n,TSub(TSeb)} \quad (12)$$

, gdzie: I_{b1} , I_{b2} , I_{b3} , I_{b4} , I_{c1} , I_{c2} , I_{c3} – wartości całek odpowiednich sygnałów w widmie 1H NMR (rysunek 18, tabela 1S, materiały uzupełniające).

Zgodnie z danymi zaczerpniętymi z analizy widm 1H NMR widać, że obliczone rzeczywiste udziały molowe PTSub i PTSeb są zbliżone do założonych wartości teoretycznych (tabela 7). Uzyskane wyniki stopnia losowości, potwierdzają, że rozkład merów w zsyntezowanych kopolimerach jest losowy (wartości R zbliżone do 1). Otrzymane kopolimery charakteryzują się wysokimi masami cząsteczkowymi. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe (M_n) w zależności od materiału wynosiły od 34 460 g/mol, dla homopolimeru PTF do 51 010 g/mol dla kopolimeru PTF25PTSeb. Współczynniki polidispersyjności (PDI) są zbliżone do 2,

co jest typowe dla kopolimerów otrzymanych metodą polikondensacji w stanie stopionym [162–164].

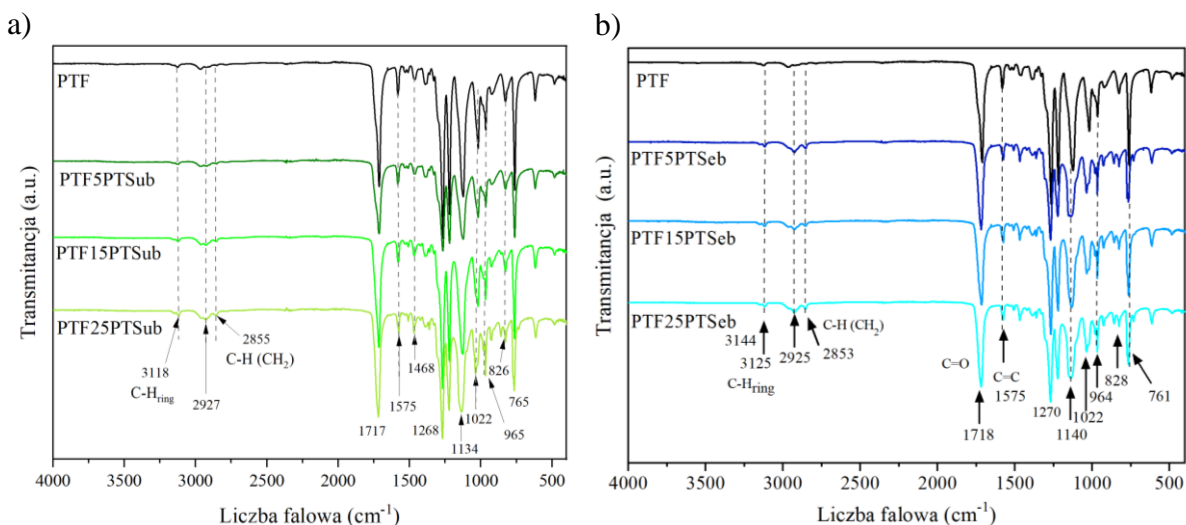
Tabela 7. Skład, stopień losowości, masy cząsteczkowe oraz polidispersyjność kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.

Próbka	¹ H NMR					M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
	φ _{TSub/TSeb} ^A	φ _{TSub/TSeb} ^B			R			
	(% mol.)	(% mol.)	L _{n,TF}	L _{n,TSub/TSeb}				
PTF	0	0	-	-	-	34 460	69 610	2,02
PTF5PTSub	5	4,93	8,077	1,077	1,05	38 200	83 270	2,18
PTF15PTSub	15	14,55	4,231	1,154	1,10	42 450	89 720	2,11
PTF25PTSub	25	24,56	2,333	1,611	1,05	45 600	101 690	2,23
PTF5PTSeb	5	5,20	7,941	1,176	0,98	42 810	100 630	2.35
PTF15PTSeb	15	14,40	4,033	1,200	1,08	43 040	105 160	2.44
PTF25PTSeb	25	24,54	2,696	1,370	1,10	51 010	139 100	2.72

φ_{TSub/TSeb}^A – udział molowy jednostek TSub/TSeb (wsad); φ_{TSub/TSeb}^B – udział molowy jednostek TSub/TSeb wyznaczony metodą NMR; L_{n,TF} - długość sekwencji furanianu trimetylenu; L_{n,TSub/TSeb} - długość sekwencji suberynianu lub sebacynianu trimetylenu; R – stopień losowości; M_n – liczbowo średnia masa molowa; M_w - wagowo średnia masa molowa; PDI – współczynnik polidispersyjności.

Budowę chemiczną otrzymanych kopolimerów potwierdzono również techniką FTIR. Widma FTIR kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb przedstawiono na rysunku 19. Pasma absorpcyjne pochodzące od pierścienia furanowego można zaobserwować przy 1022 cm⁻¹ (drżania "oddychające" - symetryczny ruch całego pierścienia) i przy 966-964, 826-825, i 765-761 cm⁻¹ (drżania zginające pierścienia). Ponadto w zakresie 3126-3117 cm⁻¹ występują słabe pasma pochodzące od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających C-H, natomiast przy 1580-1574 cm⁻¹, drgań rozciągających C=C. Silne sygnały znajdujące się przy 1268-1265 i 1218-1223 cm⁻¹ odpowiadają odpowiednio asymetrycznym rozciąganiom =C-O-C= i drżaniom pierścienia =C-O-C=. Dla wszystkich materiałów widoczne są piki potwierdzające obecność wiązań estrowych. Drżania rozciągające grupy karbonylowej C=O, oraz drżania rozciągające C-O-C występują odpowiednio przy 1717-1712 cm⁻¹ i 1140-1124 cm⁻¹. Wraz ze zwiększeniem udziału PTSub lub PTSeb w kopolimerach, wzrasta intensywność pasm przy 2927-2923 cm⁻¹ i 2854-2850 cm⁻¹, wynikających z symetrycznych i asymetrycznych drgań

rozcigających C-H grup metylenowych pochodzących od ugrupowania trimetylenowego w TSeb, TSub i TF.



Rysunek 19. Widma FTIR kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b).

7.1.1.2 Analiza przejść fazowych, stopnia krystaliczności i stabilności termicznej

Na rysunkach 20-22 przedstawiono termogramy DSC dla homopolimeru PTF i jego kopolimerów z PTSub i PTSeb przy standardowej szybkości grzania i chłodzenia ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz przy niższych szybkościach grzania i chłodzenia 5 i $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Uzyskane wartości przejść fazowych wyznaczone dla pierwszego grzania z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zestawiono w tabeli 8.

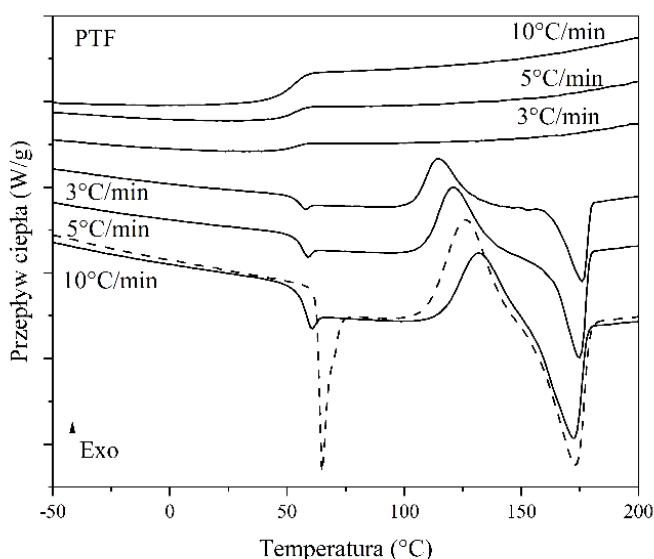
Homopolimery alifatyczne PTSub i PTSeb charakteryzują się niskimi wartościami T_g odpowiednio $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i T_m ok. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz wysokim stopniem krystaliczności (tabela 8). Natomiast PTF posiada $T_g=62\text{ }^{\circ}\text{C}$, znacznie wyższą niż jego odpowiednik na kwasie tereftalowym tj. poli(tereftalan trimetylenowy) (PTT) wykazujący $T_g=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T_m=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ [165,166].

Na złożony proces krystalizacji w polimerach składa się formowanie zarodków krystalizacji (nukleacja) oraz wzrost kryształów, który jest kontrolowany nie tylko przez kinetykę tj. ruchliwość molekularną łańcuchów polimeru, ale również przez termodynamiczne czynniki stanowiące siłę napędową tego procesu [167,168]. Jak widać z termogramów DSC (rysunek 20) łatwo jest otrzymać amorficzny PTF ponieważ podczas chłodzenia ze stopu przy standardowej szybkości chłodzenia ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) oraz przy niższych szybkościach (3 i $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) nie ulega on krystalizacji. Natomiast podczas ogrzewania ulega on zimnej krystalizacji.

Tabela 8. Dane DSC z pierwszego grzania z prędkością 10 °C/min dla PTF, kopolimerów PTFcoPTSub i kopolimerów PTFcoPTSeb.

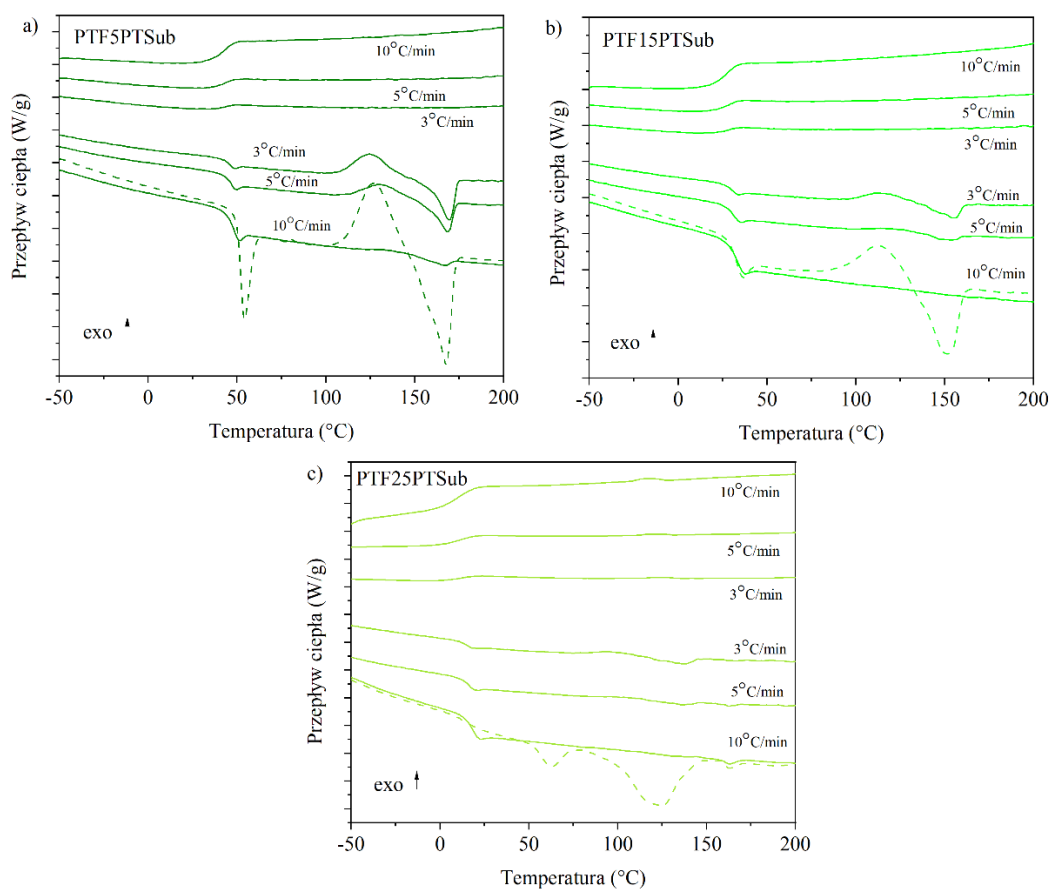
Próbka	T_g (°C)	ΔC_p (Jg ⁻¹ °C ⁻¹)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg ⁻¹)	T_{m1}, T_{m2} (°C)	$\Delta H_{m1}, \Delta H_{m2}$ (Jg ⁻¹)	x_c (%)
PTF	62	0,39	126	29,05	173	30,54	1,05
PTF5PTSub	49	0,48	126	25,04	167	25,11	0,05
PTF15PTSub	30	0,35	111	14,54	151	18,47	2,77
PTF25PTSub	14	0,14	-	-	62; 123	5,73; 30,95	25,88
PTF5PTSeb	46	0,42	-	-	-	-	-
PTF15PTSeb	28	0,46	120	4.30	150	5.18	0,62
PTF25PTSeb	10	0,27	-	-	53; 116	5,31; 26,87	22,70
PTSub [169,170]	-65	-	-50	-	50	55,0	41,04
PTSeb [149,171]	-50	0,23	28 ^A	-	54(57)	65,8	46,99

T_g – temperatura zeszklenia; ΔC_p – ciepło właściwe w T_g ; T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji; ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji; T_{m1}, T_{m2} – temperatury topnienia; $\Delta H_{m1}, \Delta H_{m2}$ – entalpie topnienia; x_c – stopień krystaliczności; A – temperatura krystalizacji.

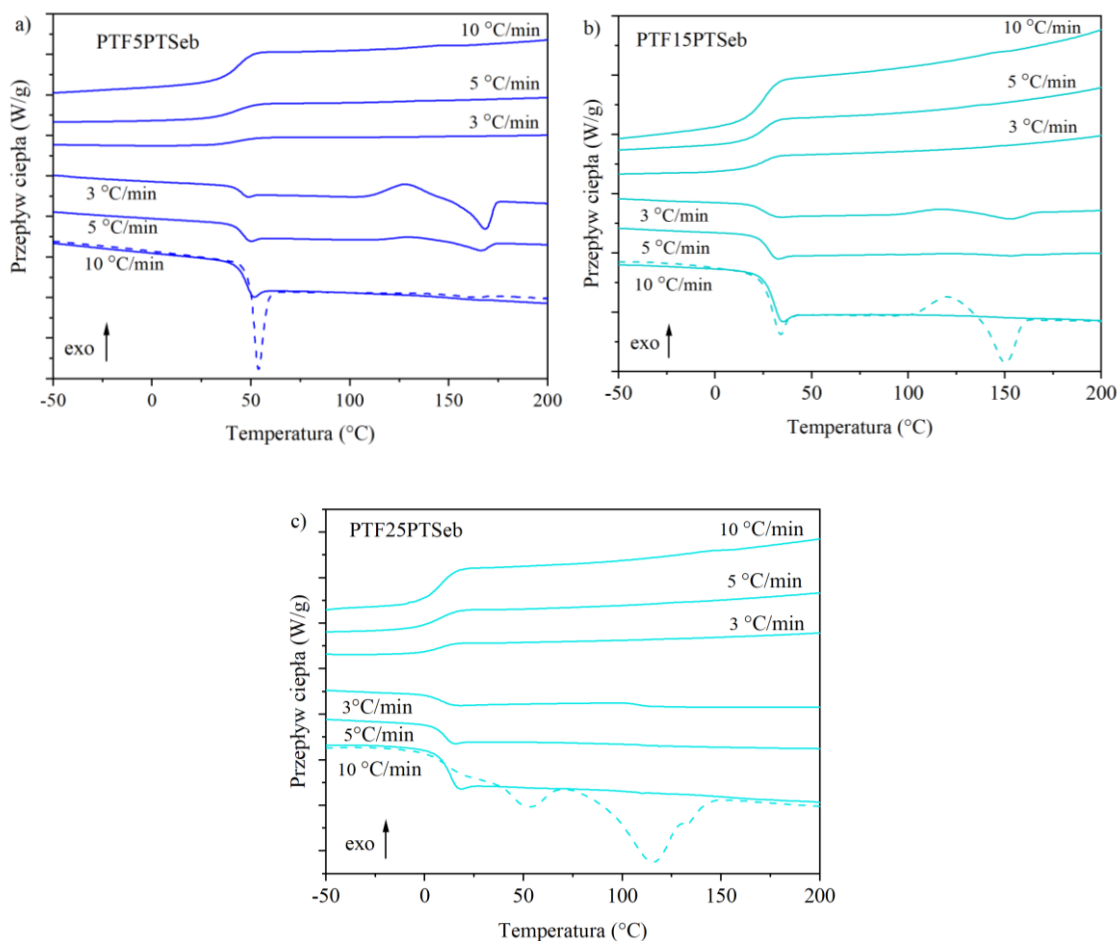


Rysunek 20. Termogramy DSC homopolimeru PTF podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5 i 3 °C/min.

W części literaturowej wykazano, że poliestry oparte na FDCA, charakteryzują się wyższymi wartościami T_g , niż nich odpowiedniki oparte na TA. Związane jest to z ze zmniejszoną ruchliwością łańcucha z pierścieniem furanowym, wynikającą m. in. z mniejszych kątów pomiędzy atomami węgla w pierścieniu furanowym w porównaniu do pierścienia benzenu oraz z nieliniową osią obrotu (rozdział 2.2, rysunek 5) [172]. Zwiększona sztywność pierścienia furanowego w porównaniu do pierścienia benzenu sprawia, że T_g PTF jest wyższa o 17 °C w porównaniu do T_g PTT (45 °C [165]). Ruchliwość łańcucha w kopolimerach wzrasta natomiast wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego, dlatego wraz ze wzrostem udziału PTSeb, T_g obniża się do 10 °C dla kopolimeru PTF25PTSeb. Stosunkowo wysoka temperatura zeszklenia PTF sprawia, że kopolimery PTF z PTSub i PTSeb przyjmują pośrednie wartości, które mieszczą się między T_g odpowiadających im homopolimerów (-65 °C dla PTSub [169]; -50 °C dla PTSeb [149]), co jest związane z pośrednią sztywnością łańcucha. Ze względu na dłuższy łańcuch alifatyczny, a tym samym mniejszą sztywność, kopolimery PTFcoPTSeb charakteryzują się nieznacznie niższymi T_g , niż odpowiadające im kompozycje kopolimerów PTFcoPTSub.

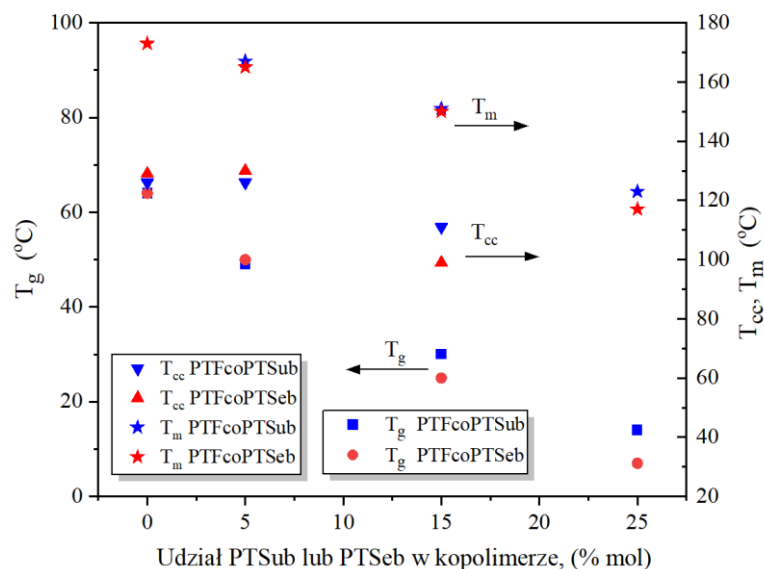


Rysunek 21. Termogramy DSC kopolimerów PTF5PTSub (a), PTF15PTSub (b) i PTF25PTSub (c) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5 i 3 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.



Rysunek 22. Termogramy DSC kopolimerów PTF5PTSeb (a), PTF15PTSeb (b) i PTF25PTSeb (c) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5 i 3 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.

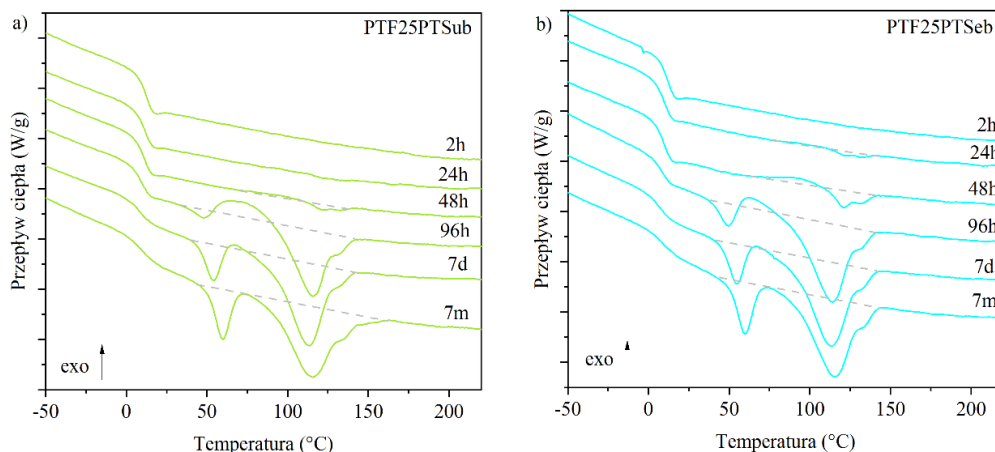
Wraz ze wzrostem udziału jednostek PTFS_{ub} lub PTFSe_b maleje również T_{cc} i T_m (rysunek 23), co spowodowane jest wzrostem udziału sekwencji alifatycznych w kopolimerze charakteryzujących się niższą T_m niż PTF. Obniżenie T_m wraz ze wzrostem udziału jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych jest typowe dla kopolimerów statystycznych w których obie sekwencje są zdolne do krystalizacji. Jest to związane z powstawaniem mniejszych i mniej doskonałych krystalitów sekwencji której udział jest większy w kopolimerze [173,174]. Podczas pierwszego grzania (linia przerywana, rysunek 21-22) w przypadku kopolimerów zawierających największy udział jednostek PTFS_{ub}/PTFSe_b widoczne są dwie endotermy topnienia (ΔH_{m1} , ΔH_{m2}). Są to kopolimery których T_g jest niższa od temperatury pokojowej, przez co ich stopnie krystaliczności są stosunkowo wysokie i wynoszą ponad 22% (tabela 8). Zarówno homopolimer PTF jak i kopolimery z zawartością PTFSub lub PTSeb do 15% mol. włącznie, w temperaturze pokojowej są niemal całkowicie amorficzne.



Rysunek 23. Zależność T_g , T_m i T_{cc} od udziału komonomerów PTSub i PTSeb w kopolimerze.

Poliestry oparte na FDCA charakteryzują się dużo wolniejszą krystalizacją w porównaniu do poliestrów opartych na TA [129]. Jak podano w literaturze, jest to związane prawdopodobnie z nieliniowym charakterem FDCA i obecnością trwałego dipolu, które utrudniają krystalizację poprzez hamowanie ruchów pierścienia furanowego [44,61,175]. Dla kopolimerów w czasie II grzania, przy standardowej szybkości grzania 10 °C/min, nie zarejestrowano zarówno zimnej krystalizacji, jak i topnienia (rysunek 21, 22). Wspomniane efekty są jednak widoczne w czasie wolniejszego ogrzewania. Wyraźnie widać, że dla szybkości grzania 3 °C/min, intensywność pików egzo i endotermicznych maleje wraz ze wzrostem udziału jednostek PTSub/PTSeb. Niezależnie od szybkości chłodzenia, podczas chłodzenia ze stopu kopolimery nie uległy krystalizacji.

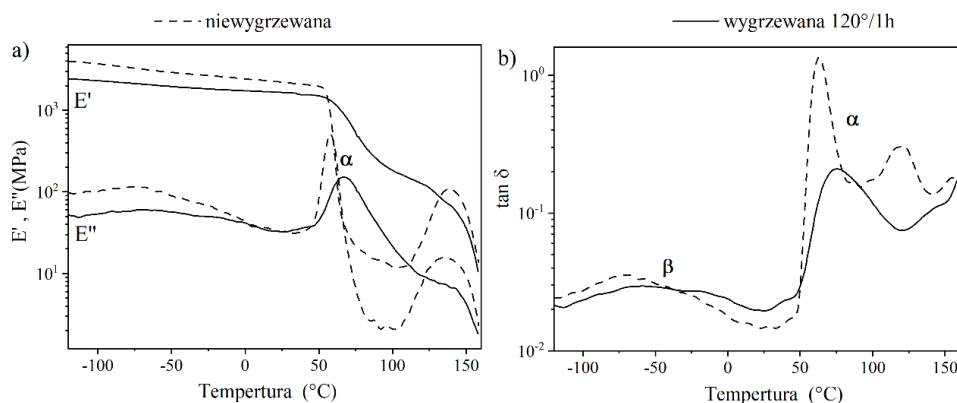
Jak już wspomniano wcześniej, kopolimery PTF25PTSub i PTF25PTSeb charakteryzują się T_g niższą od temperatury pokojowej. W związku z wolną krystalizacją, sprawdzono przebieg termogramów DSC z I grzania (10 °C/min) tych materiałów, po przechowywaniu w temperaturze pokojowej przez 2 godziny, 24 godziny, 48 godzin, 96 godzin, tydzień i 7 miesięcy. Uzyskane termogramy DSC przedstawiono na rysunku 24. Próbkę zaczynały nieznacznie krystalizować po 2 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej, osiągając maksymalny stopień krystaliczności po 7 dniach.



Rysunek 24. Termogramy DSC otrzymane podczas I grzania kopolimerów PTF25PTSub (a) i PTF25PTSeb (b) po przechowywaniu w temperaturze pokojowej przez 2 godziny, 24 godziny, 48 godzin, 96 godzin, 7 dni i 7 miesięcy.

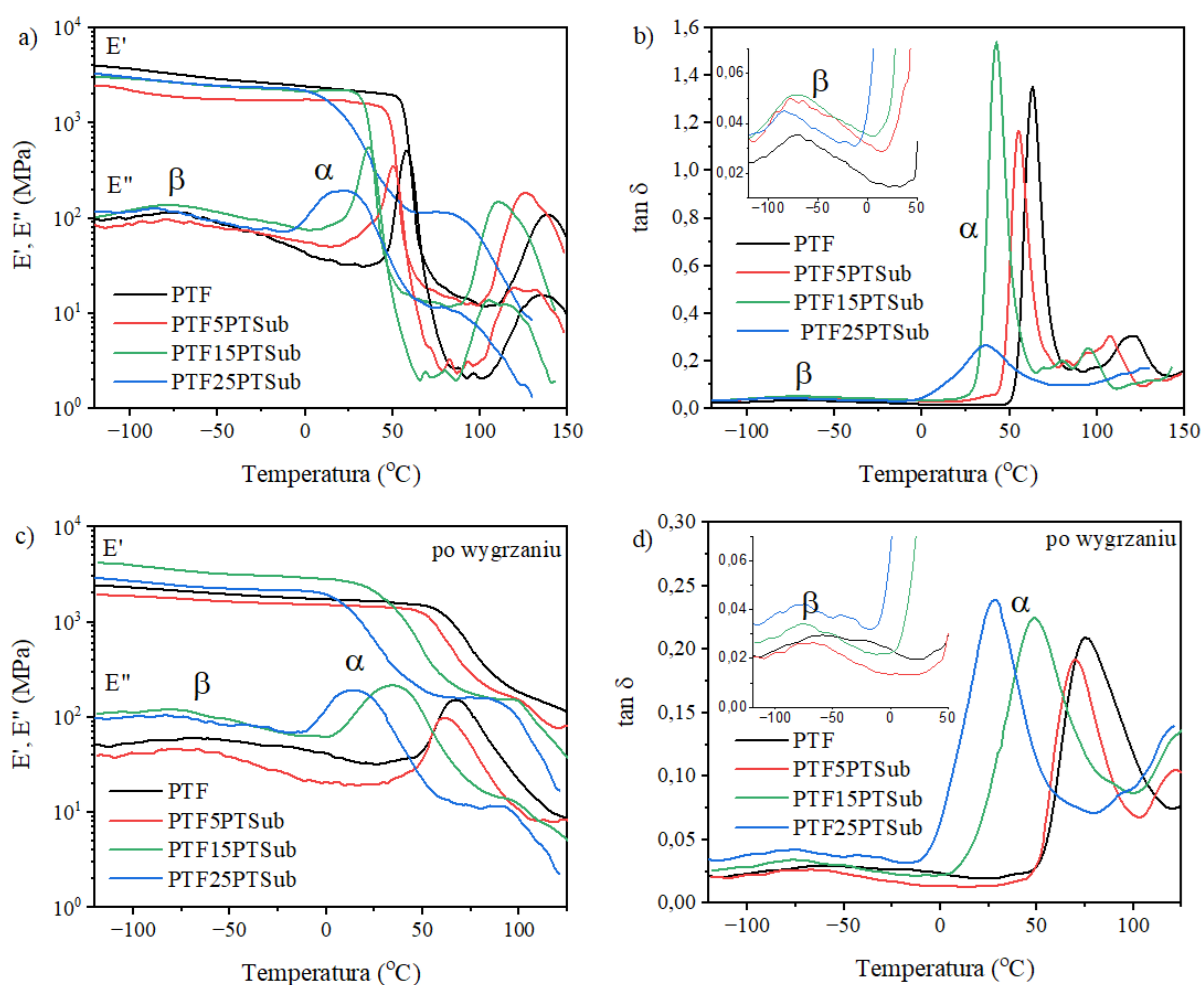
Temperatury przejść fazowych kopolimerów PTF co PTSub i PTF co PTSeb zostały wyznaczone również metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA). Badania przeprowadzono na próbkach uformowanych metodą wtrysku. Na rysunkach 25-27 przedstawiono zależności modułu zachowawczego (E'), modułu stratności (E'') oraz tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$) w funkcji temperatury dla homopolimeru PTF i kopolimerów przed i po wygrzaniu.

W niskich temperaturach na krzywych zmian E'' oraz $\tan \delta$ widoczne jest maksimum β relaksacji związane z miejscowymi ruchami grup karboksylowych przyłączonych do aromatycznego pierścienia furanowego lub do łańcucha alifatycznego suberynianu, lub sebacynianu trientylenowego w fazie amorficznej [160]. Gwałtowne obniżenie modułu zachowawczego w przypadku homopolimeru zachodzi w temperaturach powyżej 50 °C i związane jest z przekroczeniem T_g , która objawia się również na krzywych E'' i $\tan \delta$ jako wyraźne maksimum α -relaksacyjne (rysunek 25).

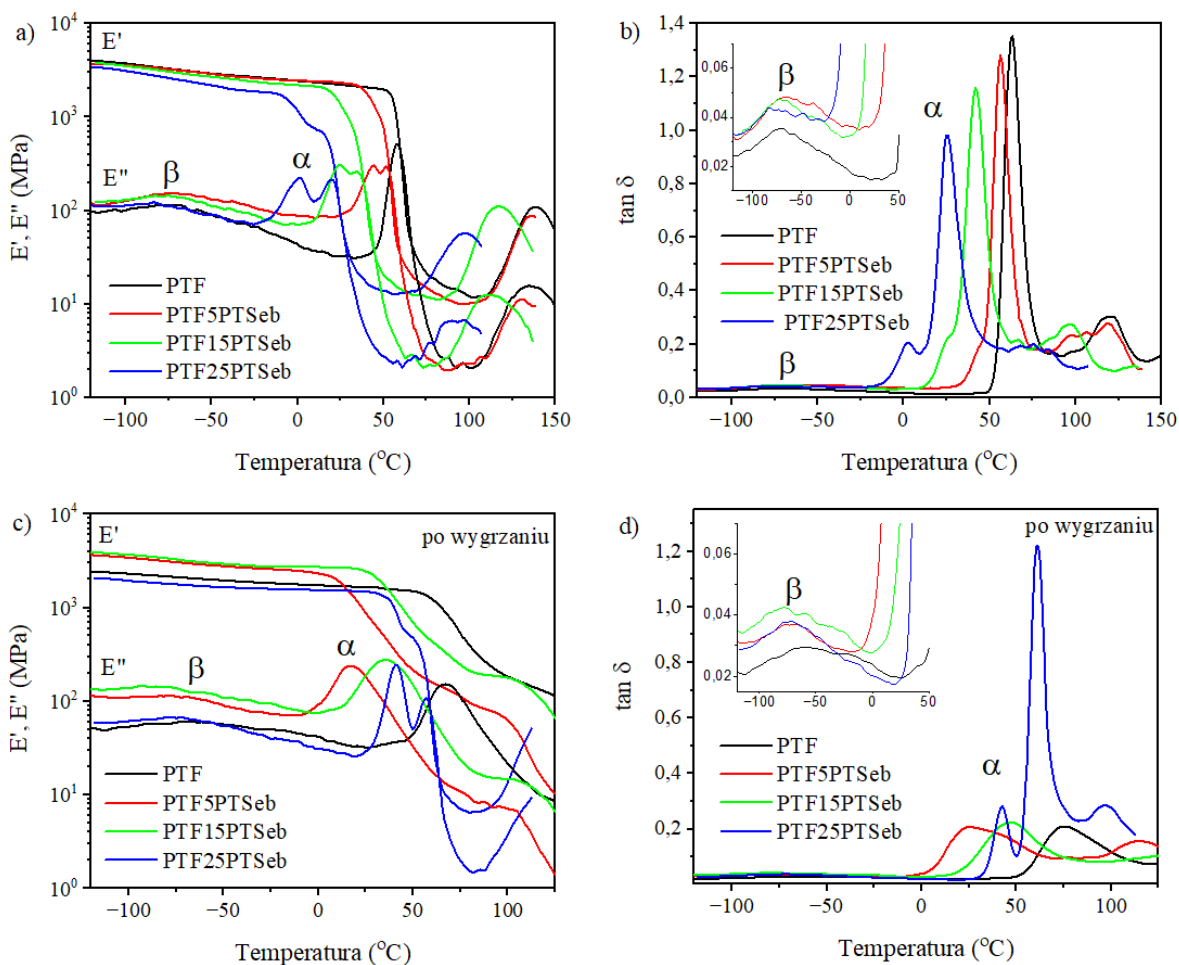


Rysunek 25. Zależność modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla homopolimeru PTF.

Wyniki badań DMTA potwierdzają zaobserwowaną w badaniach DSC tendencję przesuwania się T_g w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem udziału jednostek TFSub lub TFSeb w kopolimerze (tabela 8, 9). W przypadku próbek niewygrzanych (linie przerywane, rysunek 26-27) po gwałtownym spadku E' , związanym z przejściem ze stanu szklistego do elastycznego widoczny jest ponowny wzrost E' , związany z zimną krystalizacją PTF. Wyjątkiem jest kopolimer PTF25PTSub, dla którego nie zauważono wzrostu E' w wysokich temperaturach. W przypadku tego materiału widoczne jest jednak wyraźne plateau stanu wysokoelastycznego. W zakresie temperatur 60-85 °C moduł zachowawczy pozostaje stabilny i zaczyna ponownie spadać w wyższych temperaturach. W porównaniu z próbkami niewygrzаныmi, materiały semikrystaliczne charakteryzują się mniejszymi pikami relaksacyjnymi, co jest związane z mniejszą zawartością fazy amorficznej.



Rysunek 26. Zależność modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla kopolimerów PTFcoPTSub dla próbek przed i po wygrzaniu w temperaturze 100 °C.

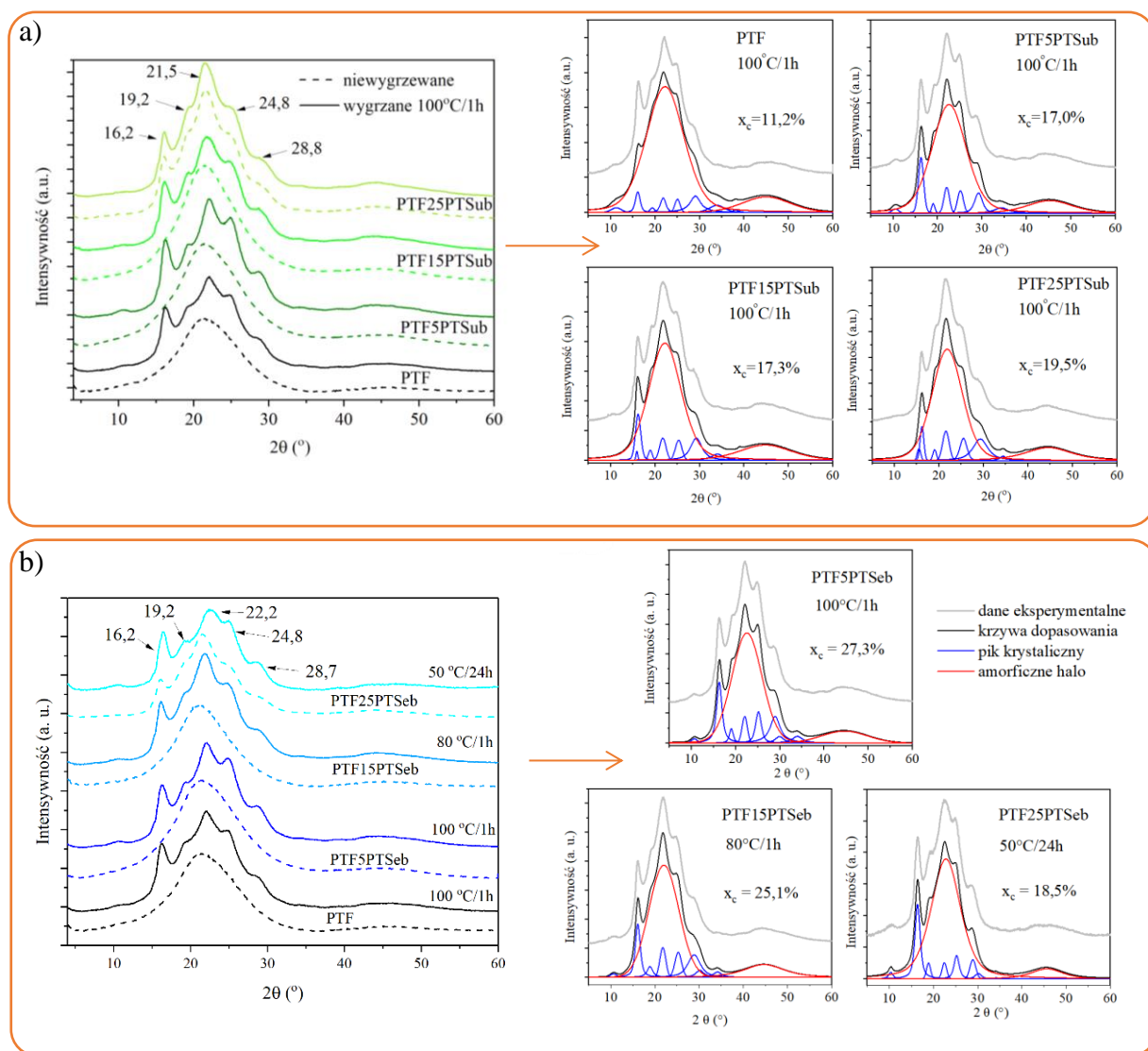


Rysunek 27. Zależność modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla kopolimerów PTFcoPTSeb, przed i po wygrzaniu w temperaturze 80 °C.

Tabela 9. Temperatury T_a (maks E'' , maks $\tan d$) wyznaczone z krzywych DMTA dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb przed i po wygrzaniu.

Próbka	Przed wygraniem		Po wygraniu	
	T_a (E'') (°C)	T_a ($\tan d$) (°C)	T_a (E'') (°C)	T_a ($\tan d$) (°C)
PTF	57	63	68	75
PTF5PTSub	50	54	61	69
PTF15PTSub	36	42	35	49
PTF25PTSub	22	36	15	27
PTF5PTSeb	43 (49)	41	18	24
PTF15PTSeb	23 (33)	55	35	45
PTF25PTSeb	1 (18)	2 (25)	41 (57)	41 (60)

Stopnie krystaliczności otrzymanych kopolimerów wyznaczono metodą szerokokątnej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS). Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb wraz z przypisanymi refleksami krystalicznymi i z amorficznymi halo przedstawiono na rysunku 28. Przed wygrzaniem homopolimer i kopolimery zawierające 5 i 15% mol. jednostek TSub lub TSeb były amorficzne, co widać po braku pików krystalicznych na uzyskanych profilach. Jedynie kopolimery zawierające 25% mol. komonomeru TSub/TSeb były semikrystaliczne, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi metodą DSC.



Rysunek 28. Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b) przed (linia przerywana) i po wygrzaniu (linia ciągła) wraz z przypisanymi pikami dyfrakcyjnymi (niebieskie linie) i amorficznymi halo (czerwone linie).

Kopolimery PTFcoPTSub wygrzewano w temperaturze 100 °C przez godzinę. Po wygrzaniu na dyfraktogramach PTF i kopolimerów PTFcoPTSub widoczne są piki dyfrakcyjne przy 2θ : 16,2° ($d=5,46$ Å), 19,2° ($d=4,62$ Å), 21,5° ($d=4,13$ Å), 24,8° ($d=3,59$ Å) i 28,8° ($d=3,09$ Å).

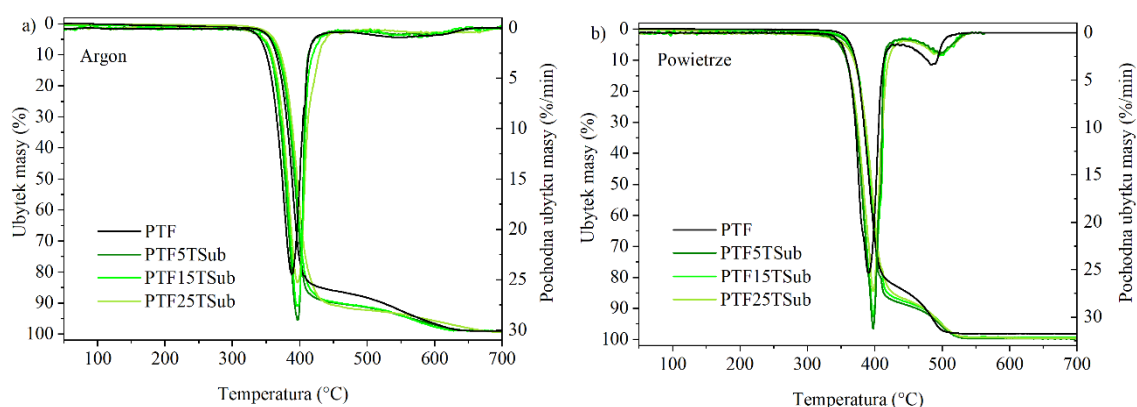
Å). Niezależnie od składu kopolimerów pozycje pików krystalicznych pozostają niezmiennie. W zależności od temperatury wygrzewania w PTF mogą wystąpić 3 formy krystaliczne, które mogą ze sobą współistnieć: α , α' i β [176]. Pozycje uzyskanych pików krystalicznych są zbliżone do przedstawionych w literaturze pików przypisanych mniej uporządkowanej formie α' [176,177]. Zgodnie z danymi literaturowymi, forma α' powstaje w przypadku wygrzewania PTF w temperaturach nieprzekraczających 140 °C, co miało miejsce w tym wypadku. Po wygrzaniu kopolimery PTF5PTSub, PTF15PTSub i PTF25PTSub osiągnęły stopień krystaliczności wynoszący odpowiednio: 17%, 17,3% i 19,5%.

Podobnie jak w przypadku kopolimerów PTF co PTSub, na dyfraktogramach uzyskanych dla kopolimerów PTF co PTSeb widocznych jest 5 głównych pików odpowiadających płaszczyznom krystalograficznym charakterystycznym dla krystalitów PTF (rysunek 23b). 4 z 5 pików dyfrakcyjnych pozostają w niezmiennych pozycjach niezależnie od składu kopolimeru i są zgodne z pozycjami refleksów obecnych na dyfraktogramach kopolimerów PTF co PTSub. Dla kopolimeru PTF25PTSeb, pik krystaliczny przy $2\theta=21,5^\circ$ przesunął się nieznacznie w stronę wyższych kątów i widoczny był przy $2\theta=22,2^\circ$. Przesunięcie może świadczyć o powstaniu bardziej doskonałych krystalitów PTF. Wygrzane próbki PTF co PTSeb charakteryzowały się x_c między 18,5 a 27,3%.

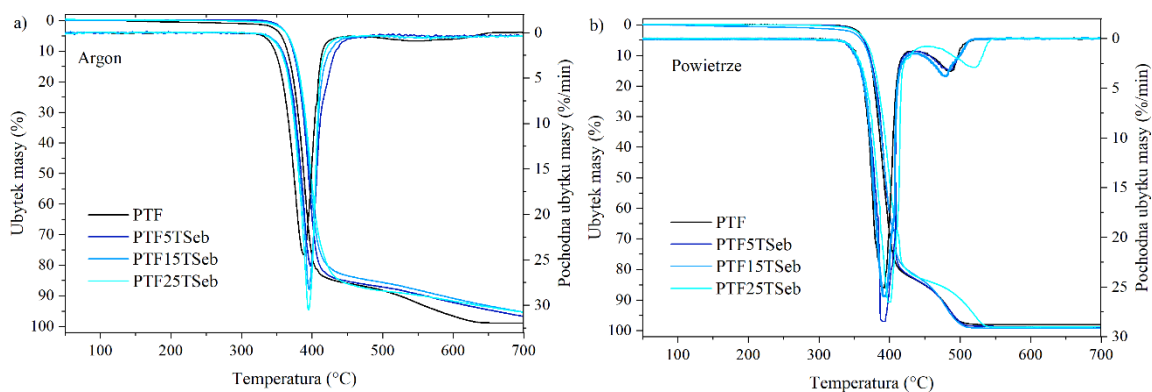
Stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów zbadano zarówno w atmosferze inertej, jak i w atmosferze utleniającej. Otrzymane termogramy przedstawiono na rysunkach 29 i 30. Na podstawie otrzymanych wykresów wyznaczono temperatury odpowiadające ubytkom masy: 5%, 15% i 50% ($T_{d5\%}$, $T_{d15\%}$, $T_{d50\%}$), temperaturę w jakiej ubytek masy był największy (T_{DTG}) oraz pozostałość po degradacji w 600 °C (R_{600}), które zestawiono w tabeli 10.

W atmosferze obojętnej PTF i kopolimery PTF co PTSub i PTF co PTSeb były stabilne termicznie do temperatury 330 °C. Zgodnie z danymi literaturowymi, temperatura początkowego ubytku masy ($T_{5\%}$) badanego furanowego poliestru jest nieznacznie niższa niż dla jego tereftalowego odpowiednika (PTT: $T_{5\%} = 369$ °C [178]). Degradacja termiczna kopolimerów przebiegała w jednym etapie i zachodziła według mechanizmu zbliżonego do degradacji homopolimeru PTF [125,179]. Tsanaktsis i inni w swojej pracy [125] opierając się na identyfikacji produktów wytworzonych w trakcie degradacji termicznej PTF wskazują na istotny w jej trakcie udział wewnątrz i międzycząsteczkowych przesunięć atomów wodoru, podobnie jak to ma miejsce w przypadku PEF i poliestru PTT. Rozkład zachodzi głównie przez rozszczepienie wiązania przy atomie C_b w stosunku do wiązania estrowego z przesunięciem H i w mniejszym stopniu na rozerwaniu łańcucha przy atomie C_a (rozpad wiązań a-wodorowych)

oraz na przesunięciu H występującego przy tym atomie. W pierwszym przypadku powstają kwasy furano-2,5-dikarboksylowe, kwas furano-2-karboksylowy, pochodnie allilowe i diallilowe, a w drugim aldehydy [125]. Ten mechanizm degradacji jest typowy dla furanowych poliestrów i ich tereftalowych odpowiedników [180,181]. Porównując stabilność termiczną kopolimerów PTF_{co}PTSub, PTF_{co}PTSeb i homopolimeru PTF, ubytek masy rozpoczął się w temperaturach nieznacznie niższych dla kopolimerów PTF_{co}PTSub. Pomimo tego, analizując wyniki T_{d50%} oraz T_{DTG} można stwierdzić, że kopolimery są bardziej stabilne termicznie niż homopolimer PTF. Zgodnie z danymi literaturowymi stabilność termiczna PTSub i PTSeb jest wyższa niż PTF (PTSeb: T_{DTG}= 413 °C [182]; PTSub: 411 °C [183]), co wpływa na to, że wraz ze wzrostem udziału PTSub i PTSeb w kopolimerze zauważono przesunięcie T_{DTG} o ok. 6 °C w stronę wyższych temperatur (tabela 10). Różnice te nie są jednak duże i zarówno PTF jak i jego kopolimery charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną w atmosferze obojętnej. Zawartość pozostałości w 600 °C waha się między 2,4 a 9,1% i jest najwyższa dla kopolimerów PTF_{co}PTSeb.



Rysunek 29. Krzywe termograwimetryczne (TGA i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTF_{co}PTSub w atmosferze inertnej (a) i utleniającej (b).



Rysunek 30. Krzywe termograwimetryczne (TGA i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTF_{co}PTSeb w atmosferze inertnej (a) i utleniającej (powietrze) (b).

Degradacja w atmosferze utleniającej dla badanych materiałów przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap przebiega w temperaturach między 330 °C a 430 °C. W drugim etapie rozkładowi ulega pozostałość powstała w I etapie. Etap ten rozpoczyna się zaraz po etapie I i kończy się w temperaturze między 520 °C a 550 °C, w zależności od składu badanego kopolimeru. Podobnie jak w przypadku atmosfery obojętnej, różnice w początkowej degradacji pomiędzy badanymi materiałami nie są duże, a T_{DTG1} jest nieznacznie wyższa dla kopolimerów. W drugim etapie zauważono znaczną różnicę w T_{DTG2} , która jest najwyższa dla kopolimeru PTF25PTSeb. Kopolimer ten miał najwyższą masę cząsteczkową, co również może mieć wpływ na uzyskane wyniki. Wartości R_{600} są niewielkie i w przypadku kopolimerów nie przekraczają 1,3%.

Tabela 10. Temperatura ubytku 5 %, 15% i 50% masy próbki oraz stała pozostałość (R) po rozkładzie w 600 °C dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb w atmosferze argonu i powietrza.

Próbka	Argon					Powietrze					
	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d15\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	T_{DTG} (°C)	R (%)	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d15\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	T_{DTG1} (°C)	T_{DTG2} (°C)	R_{600} (%)
PTF	364	377	393	391	4.4	360	376	396	393	491	2.5
PTF5PTSub	358	374	392	396	3.0	360	375	394	397	498	0.3
PTF15PTSub	359	375	394	396	2.4	362	376	394	397	498	0.8
PTF25PTSub	362	377	396	396	4.3	361	375	395	397	499	0.5
PTF5PTSeb	365	378	395	395	8.8	364	377	394	391	485	1.3
PTF15PTSeb	366	379	397	395	9.1	360	376	394	394	489	0.7
PTF25PTSeb	366	380	399	397	8.2	365	380	400	400	521	1.2

$T_{d5\%}$, $T_{d15\%}$, $T_{d50\%}$ - temperatury odpowiadające odpowiedni 5, 15 lub 50% ubytku masy; T_{DTG} – temperatura przy której szybkość ubytku masy była największa; R_{600} - zawartość pozostałości w 600 °C.

7.1.1.3 Objętość swobodna i ruchliwość molekularna

Funkcjonalność materiałów polimerowych jest uwarunkowana nie tylko strukturą atomową, ale także strukturą luk (wolnych objętości). Udział objętości swobodnych (FFV) w polimerze określa jego właściwości fizykochemiczne i wynikające z tego pewne właściwości funkcjonalne polimerów, w odniesieniu na przykład do ich barierowości w przypadku zastosowań w przemyśle opakowaniowym, czy biokompatybilności w przypadku zastosowań medycznych. Celowość wykorzystania w niniejszej pracy metody spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) do wyznaczania wolnych objętości oraz spektroskopii dielektrycznej do określenia ruchliwości molekularnej dla PTF i jego kopolimerów z kwasem suberynowym i sebacynowym wynika z próby wytłumaczenia w dalszej części pracy wpływu

parametrów strukturalnych otrzymanych nowych polimerów furanowych na przepuszczalność gazów (O₂, CO₂).

Obliczenia objętości swobodnej badanych kopolimerów i homopolimeru PTF przeprowadzono w oparciu o założenie, że we wszystkich widmach czasów życia pozytonów występują trzy składowe czasu życia: t_1 – składowa przypisana anihilacji para-pozytu (p-Ps) (spiny ustawione antyrównolegle); t_2 – składowa przypisana anihilacji związanej z pułapkowaniem pozytonów w istniejących wolnych objętościach molekularnych; t_3 – składowa przypisana anihilacji orto-pozytu (o-Ps) przez wolne objętości i dająca informację o geometrycznych parametrach wolnych objętości (spiny ustawione równolegle). Przeprowadzona analiza widma z dyskretnym rozkładem czasów życia dla badanych polimerów wykazała, że najlepsze dopasowanie uzyskano dla rozkładu krzywych na trzy składowe. Uzyskane wartości trzech składowych czasów życia (t_1 , t_2 , t_3), odpowiadających im intensywności (I_1 , I_2 , I_3), średnią wartość czasu życia ($\bar{\tau}$) oraz średni promień objętości swobodnej (R) zestawiono w tabeli 11. Zarówno najkrótsza składowa t_1 , jak i składowa t_2 związana z anihilacją swobodną nie są związane z wolnymi objętościami tak jak składowa o najdłuższym czasie życia t_3 , która w niniejszym badaniu jest najistotniejsza, gdyż związana jest z zanikiem o-Ps przez *pick-off* w obszarze objętości swobodnej. Natężenie tej składowej w widmie czasu życia pozytonów jest związane z koncentracją pustych obszarów w badanej próbce i umożliwia wyznaczenie średniego promienia objętości swobodnej korzystając z równania 13 [184,185]:

$$\tau_3[ns] = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R+\Delta} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(2\pi \frac{R}{R+\Delta} \right) \right]^{-1} \quad (13)$$

, gdzie: Δ - parametr który opisuje głębokość wnikania funkcji falowej pozytu w obszar w którym znajdują się elektrony ($\Delta = 0,1656$ nm [186]).

Dla PTF i jego kopolimerów z PTSub i PTSeb zostały wyznaczone ze wzoru 14 wartości objętości swobodnej względnej (FFV), jako stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej.

$$FFV = aV_v I_3 \quad (14)$$

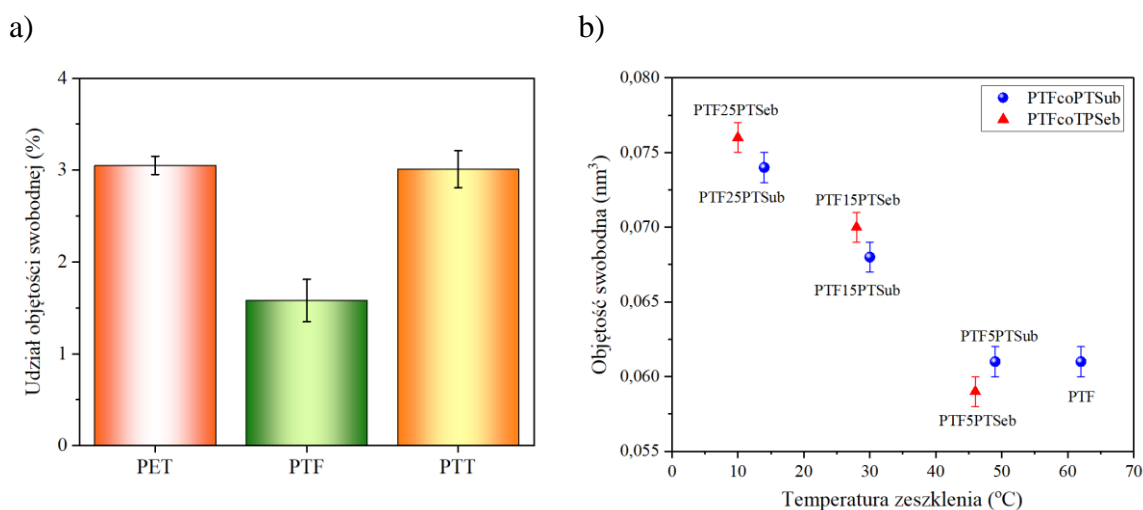
, gdzie: a – stała empiryczna ($a = 0,0018$ [187]);

I_3 – intensywność składowej 3;

V_v – rozmiar wolnej objętości:

$$V_v = 4\pi R^3/3 \quad (15)$$

Zmiany wartości FFV w funkcji udziału suberynianu (PTSub) i sebacynianu trimetylenowego (PTSeb) w kopolimerze przedstawiono na rysunku 31.



Rysunek 31. Wartości udziału objętości swobodnej dla homopolimerów PET [188], PTF [189] oraz PTT [190] (a) i zależność objętości swobodnej od T_g kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb (b).

Z danych literaturowych wynika, że PTF charakteryzuje się mniejszym udziałem objętości swobodnej niż homopolimery oparte na TA takie jak PET, czy PTT [188-190] (rysunek 31a). Z przeprowadzonych pomiarów możemy natomiast stwierdzić, że rozmiary i ilość wolnych objętości wzrasta wraz ze wzrostem udziału PTSub i PTSeb w kopolimerach. Długość łańcucha alifatycznego również ma duże znaczenie. Jak widać na rysunku 31b kopolimery z udziałem PTSeb posiadają wyższe wartości FFV niż analogiczne kopolimery PTF o takim samym udziale molowym PTSub. Nie zauważono istotnej tendencji w otrzymanych wartościach składowych przypisanych anihilacji para-pozytu (p-Ps) i składowych przypisanych anihilacji w stanie swobodnym (składowe 1 i 2, tabela 11). Wyraźnie widać jednak, że wraz ze wzrostem udziału PTSub lub PTSeb w kopolimerze, wartości t_3 oraz jej intensywności zwiększają się, co przyczynia się do wzrostu promienia wolnych objętości (R) (tabela 11). W zależności od składu kopolimeru R wynosi od 0,242 nm do 0,262 nm. Obecność PTSub i PTSeb przyczynia się do zwiększonej ruchliwości łańcucha i mniejszej gęstości upakowania. Na wartości R i FFV istotny wpływ ma więc T_g materiału, co widać na rysunku 31b. Niższa wartość T_g kopolimerów o większym udziale PTSub lub PTSeb, przyczynia się do większych wartości R . Związane jest to z większą ruchliwością łańcucha w T_g , która powoduje przemieszczanie się łańcuchów polimerowych wpływając na zwiększanie się wolnych objętości. Zależność pomiędzy T_g polimerów, a ich wartościami wolnych objętości została szeroko opisana w literaturze [191,192]. Stan szklisty, w jakim znajduje się PTF, oraz pierścień furanowy, którego

ruchy są ograniczone przyczyniają się do małych wartości R i FFV. Zgodnie z oczekiwaniami, dłuższy łańcuch alifatyczny ($8\times\text{-CH}_2\text{-}$) w kopolimerach PTF $_{co}$ PTSeb sprawia, że charakteryzują się one większymi wartościami objętości swobodnej, niż odpowiadające im kompozycje kopolimerów PTF $_{co}$ PTSub z mniejszym udziałem grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym ($6\times\text{-CH}_2\text{-}$).

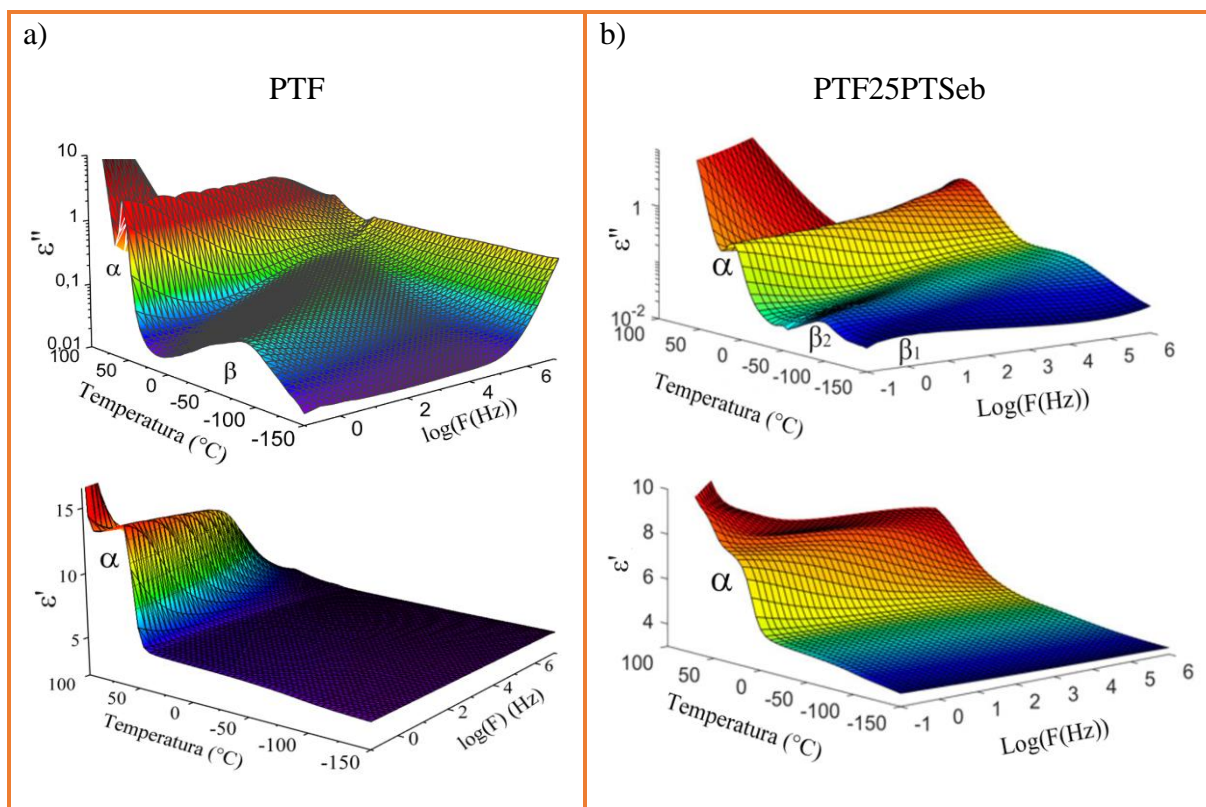
Tabela 11. Średnie wartości czasów życia pozytonów, ich natężenia oraz rozmiary wolnych objętości dla PTF i kopolimerów PTF $_{co}$ PTSub i PTF $_{co}$ PTSeb.

Material	t_1 [ns]	I_1 [%]	t_2 [ns]	I_2 [%]	t_3 [ns]	I_3 [%]	\bar{t} [ns]	R [nm]
PTF	0,196 $\pm 0,010$	30,6 $\pm 2,3$	0,408 $\pm 0,011$	53,4 $\pm 2,1$	1,570 $\pm 0,010$	16,0 $\pm 0,7$	0,530	$0,244 \pm 0,001$
PTF5PTSub	0,206 $\pm 0,011$	34,6 $\pm 2,9$	0,414 $\pm 0,014$	47,9 $\pm 2,7$	1,564 $\pm 0,011$	17,4 $\pm 1,0$	0,542	$0,243 \pm 0,001$
PTF15PTSub	0,189 $\pm 0,009$	26,7 $\pm 1,9$	0,392 $\pm 0,008$	53,7 $\pm 1,7$	1,655 $\pm 0,010$	19,5 $\pm 0,7$	0,584	$0,253 \pm 0,001$
PTF25PTSub	0,183 $\pm 0,008$	30,7 $\pm 1,9$	0,389 $\pm 0,009$	49,5 $\pm 1,7$	1,728 $\pm 0,008$	19,8 $\pm 0,7$	0,591	$0,261 \pm 0,001$
PTF5PTSeb	0,176 $\pm 0,008$	29,0 $\pm 1,8$	0,390 $\pm 0,008$	52,3 $\pm 1,6$	1,554 $\pm 0,008$	18,7 $\pm 0,6$	0,545	$0,242 \pm 0,001$
PTF15PTSeb	0,195 $\pm 0,010$	32,1 $\pm 2,6$	0,400 $\pm 0,013$	47,8 $\pm 2,4$	1,674 $\pm 0,009$	20,2 $\pm 1,0$	0,591	$0,255 \pm 0,001$
PTF25PTSeb	0,170 $\pm 0,007$	29,9 $\pm 1,8$	0,371 $\pm 0,009$	47,8 $\pm 1,7$	1,740 $\pm 0,009$	22,3 $\pm 0,8$	0,617	$0,262 \pm 0,001$

t_1, t_2, t_3 – składowe czasów życia przypisane odpowiednio anihilacji para-pozytu, anihilacji w stanie swobodnym oraz anihilacji orto-pozytu; I_1, I_2, I_3 - intensywności odpowiednich składowych czasów życia; \bar{t} – średnia wartość czasów życia; R - średni promień objętości swobodnej.

Otrzymany PTF i kopolimery statystyczne PTF $_{co}$ PTSub i PTF $_{co}$ PTSeb zostały zbadane metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS), w celu uzyskania informacji o oddziaływaniach wewnątrz i międzycząsteczkowych w PTF i badanych kopolimerach, a dokładniej o lokalnej i globalnej dynamice molekularnej. Pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak temperatura czy przyłożone pole elektryczne można zaobserwować zmiany zachodzące w polimerach wynikające z zachodzących procesów relaksacyjnych. Przebieg procesów relaksacyjnych poliestrów zależy przede wszystkim od rodzaju wolnych grup funkcyjnych (np. karboksylowa, hydroksylowa) występujących w polimerze oraz rodzaju fragmentów strukturalnych.

Częstotliwościowo-temperaturową zależność części stratnej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') oraz przenikalności dielektrycznej (ϵ') dla homopolimeru PTF oraz kopolimeru z największym udziałem PTSeb przedstawiono na rysunku 32. Na widmie PTF widoczne są dwie relaksacje: relaksacja β i α (rysunek 32a). Przebieg procesów α - i β -relaksacji w poliestrach związany jest z możliwością orientacji poszczególnych fragmentów molekuł lub całej molekuly. W niskiej temperaturze (poniżej T_g) obserwuje się szerokie maksimum odpowiadające β -relaksacji, która jest związana z lokalną dynamiką w łańcuchu PTF. W stanie szklistym, ta relaksacja związana jest orientacją fragmentów strukturalnych i grup funkcyjnych. W przypadku PTF, β relaksacja związana jest z obrotem ugrupowania estrowego (-C(O)O-) wokół wiązania łączącego go z łańcuchem głównym, z jednej strony z resztą propylenową, a z drugiej strony z pierścieniem furanowym oraz z ruchami pierścienia furanowego. Te ostatnie mogą być ograniczone przez oddziaływania międzycząsteczkowe typu π - π „stacking” (polegające na równoległym do siebie upakowaniu pierścieni furanowych) lub/i tworzenie się wiązań wodorowych w wyniku oddziaływań pomiędzy grupą estrową, a wodorami pierścienia furanowego (rozdział 2.2., rysunek 6) [193,194]. Relaksacja α widoczna w wysokich temperaturach związana z T_g polimeru, wynika natomiast z ruchów całych segmentów związanych z orientacją całej molekuly wokół własnej osi.



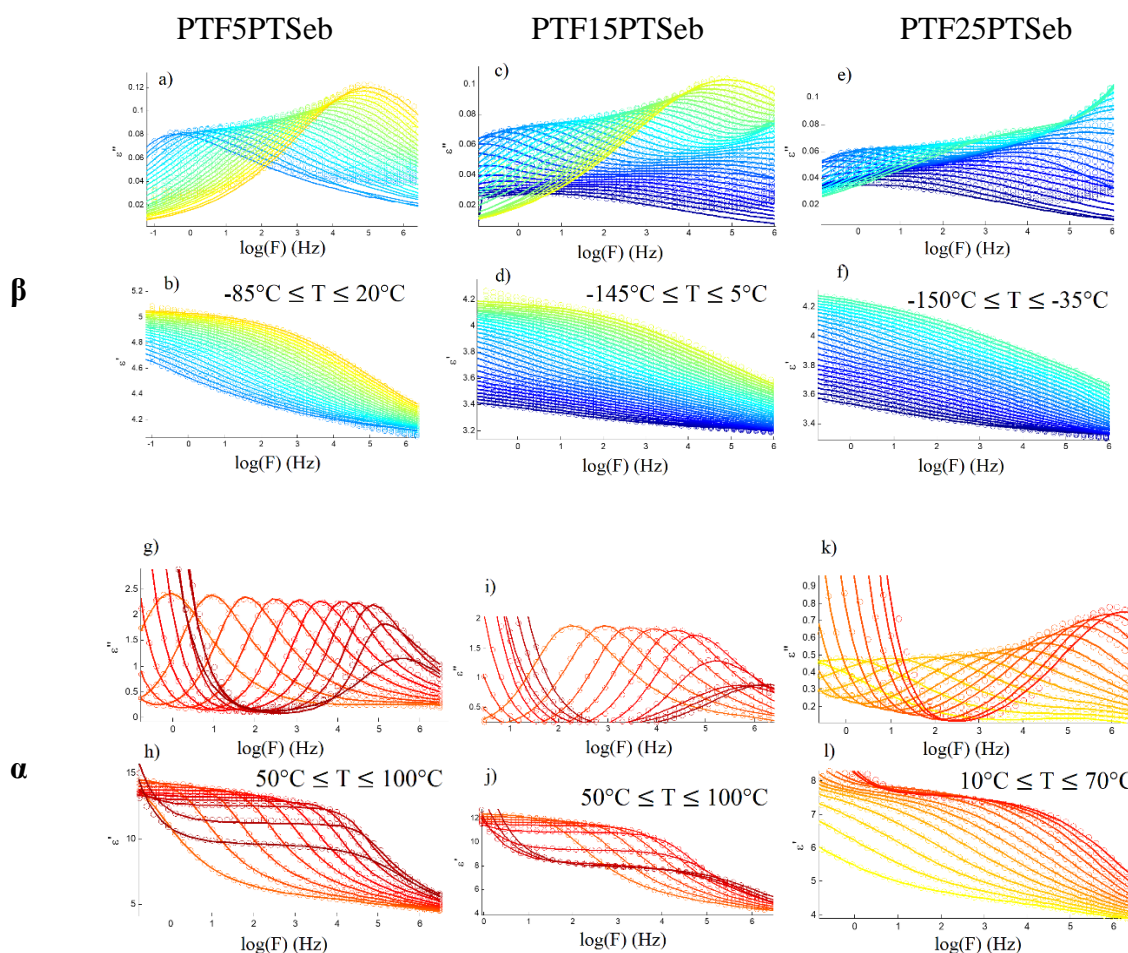
Rysunek 32. Zależność części stratnej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') oraz przenikalności dielektrycznej (ϵ') w funkcji temperatury i częstotliwości dla homopolimeru PTF (a) i kopolimeru PTF25PTSeb (b).

Uzyskane dane są zgodne z wynikami otrzymanymi z DMTA, gdzie dla homopolimeru również widoczne były dwie relaksacje α i β . Natomiast, wprowadzenie PTSeb sprawia, że na trójwymiarowej reprezentacji wyników temperaturowo-częstotliwościowej części stratnej przenikalności dielektrycznej ϵ'' kopolimeru widoczne są 3 relaksacje: β_2 , β_1 i α (rysunek 30b). W porównaniu do widma uzyskanego dla PTF, widoczna jest dodatkowa relaksacja β_1 obok relaksacji β_2 . Jej obecność jest związana z lokalną dynamiką ugrupowań estrowych w PTSeb.

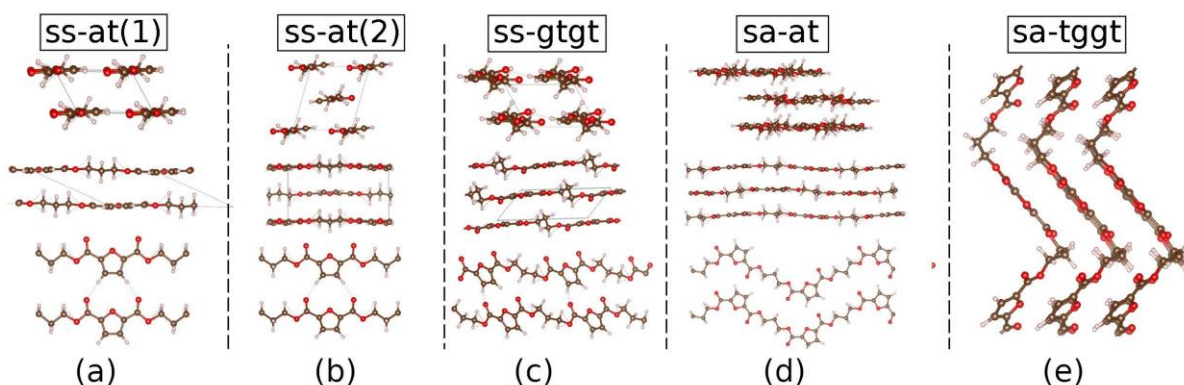
W celu dokładniejszego omówienia uzyskanych wyników i przeanalizowania różnic w dynamice lokalnej i globalnej badanych kopolimerów, sporządzono wykresy zależności części stratnej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') i przenikalności dielektrycznej (ϵ') w funkcji ($\log(F)$) dla kopolimerów PTFcoPTSeb i PTFcoPTSub, dla dwóch różnych zakresów temperaturowych obejmujących relaksację β (rysunek 33 a-f, rysunek 1S a-f) i relaksację α (rysunek 33 g-l, rysunek 1S g-l). Dane eksperymentalne zostały dopasowane zgodnie z równaniem Havriliaka-Negami (rozdział 6.3, równanie 3). Przy dopasowywaniu pików relaksacyjnych α uwzględniono sygnał widoczny przy niskich częstotliwościach wynikający z przewodnictwa elektrycznego oraz wkład wynikający z relaksacji β . Przy dopasowywaniu relaksacji β wartości parametru c zostały ustalone na 1, co świadczy o ich symetryczności.

Homopolimer PTF jak i kopolimery PTF5PTSub oraz PTF5PTSeb charakteryzują się pojedynczą relaksacją β (rysunek 33a, rysunek 1S), podczas gdy w kopolimerach zawierających 15 i 25% mol. PTSub lub PTSeb widoczne były 2 relaksacje w niskich temperaturach (temperaturach poniżej T_g kopolimerów): β_1 i β_2 (rysunki 33 c, e, rysunek 1S). Jak widać na rysunkach 33 a-f, wraz ze wzrostem temperatury, wzrastała amplituda relaksacji β . Udział sekwencji TSub i TSeb w kopolimerze wpływał na obniżenie temperatur w jakich występowały relaksacje β . Relaksacje β związane są z lokalną dynamiką wiązań chemicznych. Jak już wspomniano wcześniej, w przypadku otrzymanych kopolimerów, relaksacje β_2 pochodzące od jednostek PTF są związane z obrotem ugrupowania estrowego znajdującego się pomiędzy pierścieniem furanowym a resztą pochodzącą od glikolu [195,196]. Relaksacje β_1 są natomiast związane z lokalną dynamiką PTSub i PTSeb tj. z rotacją ugrupowania estrowego (-C(O)O-) wokół wiązania łączącego go z łańcuchem głównym z jednej strony z glikolem propylenowym, a z drugiej z łańcuchem kwasu sebacynowego lub suberynowego. Relaksacji β_1 nie obserwuje się więc dla PTF oraz kopolimerów z niewielkim, a mianowicie 5% udziałem molowym PTSub lub PTSeb. Zgodnie z literaturą PTT będący tereftalowym odpowiednikiem PTF, charakteryzuje się dwiema β -relaksacjami [197]. W przypadku PTT, składowa β_1 związana jest z relaksacją wiązań tlenu estrowego z węglem alifatycznym (O-C), natomiast składowa β_2

odpowiada relaksacjom wiązania węgla w pierścieniu aromatycznym z węglem estrowym (C_A-C) [197]. Występowanie pojedynczej relaksacji β w przypadku PTF wynika z silnego ograniczenia ruchu pierścienia furanowego. Jak wykazano w publikacjach [193,194], ograniczenie ruchliwości molekularnej i pojedyncza β -relaksacja PTF, w odróżnieniu od PTT, wynikają z oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych. Obejmują one uprządkowanie równoległe do siebie pierścieni furanowych w warstwy (π - π stacking) i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe C-H \cdots O między grupą karboksylową a atomami wodoru pierścienia furanowego (rozdział 2.2, rysunek 6). Udowodniono również, że oddziaływania wodorowe występują nie tylko w amorficznym ale również w krystalicznym PTF [193]. Teoretycznie możliwe do uzyskania struktury krystaliczne PTF przedstawiono na rysunku 35.



Rysunek 33. Częstotliwościowe zależności stratnej dielektrycznej ϵ'' ($\log(F)$) i przenikalności dielektrycznej ϵ' ($\log(F)$) dla kopolimerów PTFcoPTSeb dla dwóch różnych zakresów temperaturowych obejmujących β -relaksacje (a-f) i α -relaksację (g-l).

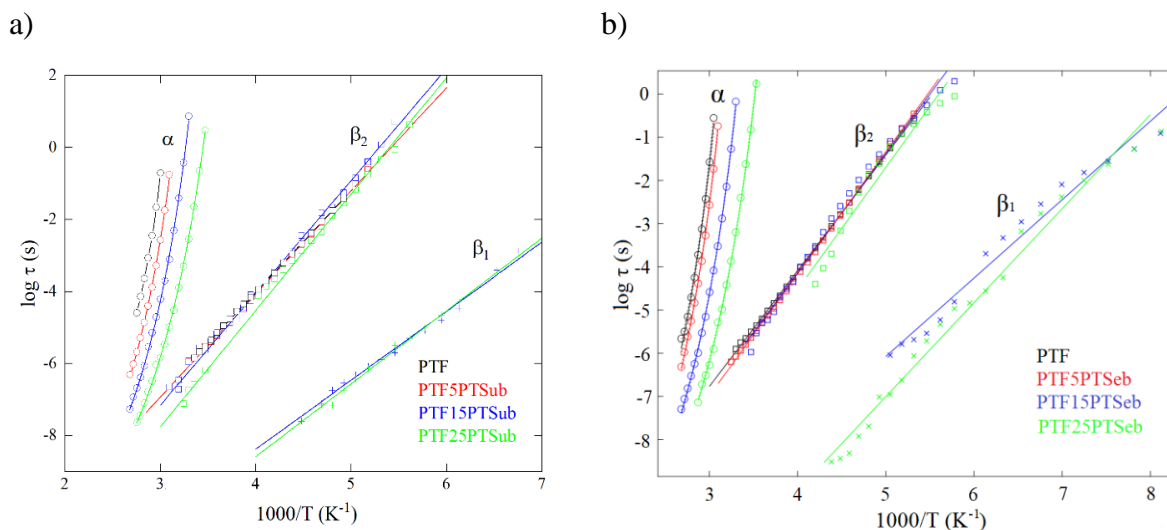


Rysunek 34. Proponowane modele struktury krystalicznej PTF. W zależności od ułożenia przestrzennego ugrupowań pochodzących od FDCA i PDO mogą występować następujące konformacje: syn-syn i all-trans (a,b), syn-syn i gauche-trans-gauche-trans (c), syn-anti i all-trans (d) oraz syn-anti i trans-gauche-gauche-trans (e)[193].

W temperaturach powyżej T_g , widoczny jest intensywny sygnał związany z relaksacją α (rysunek 33 g-l). Podobnie jak w przypadku β -relaksacji, wraz ze wzrostem udziału PTSub lub PTSeb, temperatury w jakich występowała α -relaksacja były niższe, co związane jest z niższą temperaturą zaszklania kopolimerów. Dla kopolimerów zawierających do 15 % mol PTSeb intensywność relaksacji α w wysokich temperaturach zmniejsza się, co wynika z częściowej krystalizacji próbek (rysunek 33 g, i). Zmiana przebiegu krzywych ϵ'' w funkcji częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury dla homopolimeru oraz kopolimerów zawierających do 15% mol. PTSub lub PTSeb jest typowa jak dla materiałów amorficznych, które podczas ogrzewania ulegają zimnej krystalizacji. Krzywe uzyskane dla kopolimerów PTF25PTSeb i PTF25PTSub znacznie odbiegały od pozostałych i wskazywały na to, że próbki z największym udziałem jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych były semikrystaliczne, co potwierdzone zostało wcześniej w badaniach DSC. W przypadku tych materiałów, nie zauważono gwałtownego spadku ϵ'' relaksacji α wraz ze wzrostem temperatury (rysunek 33k, rysunek 1S k). Ponadto intensywność sygnału α , oraz zmiana intensywności wraz ze wzrostem temperatury były niewielkie w porównaniu do zbadanych próbek amorficznych.

Zależność β - relaksacji od temperatury opisano równaniem Arrheniusa [196] (rozdział 6.3, równanie 4) i przedstawiono na rysunku 35. W celu opisanie zależności częstotliwości α -relaksacji od temperatury wykorzystano zależność Vogel'a-Fulcher'a-Tamman'a (VFT) (rozdział 6.3, równanie 5). Uzyskane dopasowania zależności częstotliwości relaksacji α od temperatury dla homopolimeru PTF i kopolimerów PTF z PTSub i PTSeb przedstawiono na rysunku 35. Na podstawie zależności temperaturowej czasów relaksacji wyznaczono energię aktywacji relaksacji α (równanie 5: zależność VFT) oraz parametr D określający kruchość

(równanie 4: zależność Arrheniusa) dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub, i PTFcoPTSeb. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 12.



Rysunek 35. Porównanie zależności czasów relaksacji (w skali logarytmicznej) od odwrotności temperatury dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b) dopasowanych równaniem Arrheniusa (relaksacje β ; równanie 4, rozdział 6.3) i funkcją VFT (relaksacja α ; równanie 5, rozdział 6.3).

Energia aktywacji β -relaksacji dla homopolimeru PTF wynosi ~ 54 kJ/mol, co jest wartością zbliżoną do danych literaturowych [47]. Energia aktywacji mniej intensywnej relaksacji β_1 zależała od składu kopolimeru i była najwyższa dla kopolimerów z największym udziałem PTSub lub PTSeb. Uzyskane wyniki potwierdzają, że relaksacja β_1 związana jest z lokalną dynamiką wiązań w jednostkach TSub lub TSeb, co wiąże się z niższą E_a relaksacji β_1 w porównaniu do β_2 . Wartości energii aktywacji dla relaksacji β_2 dla kopolimerów PTFcoPTSeb wynoszą od 51 do 54 kJ/mol, a dla kopolimerów PTFcoPTSub wynoszą od 52 do 57 kJ/mol i są bliskie wartości 54 kJ/mol (wcześniejsze prace $51,3 \pm 0,4$ kJ/mol [196]) wyznaczonej dla pojedynczej β relaksacji w homopolimerze PTF (tabela 12).

Przedstawione w tabeli 12 wartości parametru pozwalającego oszacować kruchość materiału (D), zgodnie z oczekiwaniami wzrastają wraz ze zwiększeniem udziału jednostek PTSub lub PTSeb w kopolimerze. Jak wiadomo, im wyższe wartości D , tym materiał jest mniej kruchy. Obecność sekwencji PTSub lub PTSeb w kopolimerze wpływa na zwiększoną ruchliwość molekularną kopolimerów, co skutkuje zmniejszoną sztywnością materiału. Sztywny pierścień furanowy, powoduje natomiast, że dla homopolimeru wartość D była najniższa i wynosiła 7,9. Długość łańcuchów alifatycznych również miała znaczący wpływ na wartości D , co jest szczególnie widoczne w przypadku kopolimerów zawierających od 15% mol jednostek PTSub lub PTSeb w kopolimerze. Zgodnie z oczekiwaniami kopolimery PTFcoPTSeb charakteryzowały się wyższymi wartościami D niż analogiczne kompozycje

kopolimerów PTF_{co}PTSub, co wskazuje na ich większą elastyczność. Charakterystyczna temperatura Vogel'a wraz ze wzrostem udziału PTSub lub PTSeb w kopolimerach maleje, co związane jest z malejącą T_g materiałów.

Tabela 12. Parametry charakteryzujące procesy relaksacyjne (β i α) PTF i kopolimerów PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb wyznaczone z dopasowań przy wykorzystaniu równania Arrheniusa (β) i VFT (α).

	E _a (kJ/mol)		D	T ₀ (°C)
	β_1	β_2		
PTF	-	53,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	-10 ± 1
PTF5PTSub	-	51,9 ± 0,9	8,2 ± 0,2	-19 ± 2
PTF15PTSub	30,5 ± 2,1	57,1 ± 1,3	8,1 ± 0,3	-28 ± 2
PTF25PTSub	38,6 ± 2,5	56,8 ± 2,5	8,5 ± 0,2	-44 ± 1
PTF5PTSeb	-	54,0 ± 0,6	8,2 ± 0,3	-19 ± 2
PTF15PTSeb	34,8 ± 3,3	52,8 ± 2,3	8,6 ± 0,2	-35 ± 1
PTF25PTSeb	41,7 ± 2,4	54,1 ± 7,7	9,0 ± 0,3	-51 ± 2

E_a – Energia aktywacji; D – parametr pozwalający oszacować kruchość materiału; T₀ - temperatura „idealnego” przejścia szklistego, odpowiadającą nieskończeniu długim czasom relaksacji (temperatura Vogel'a).

7.1.1.4 Właściwości fizykochemiczne

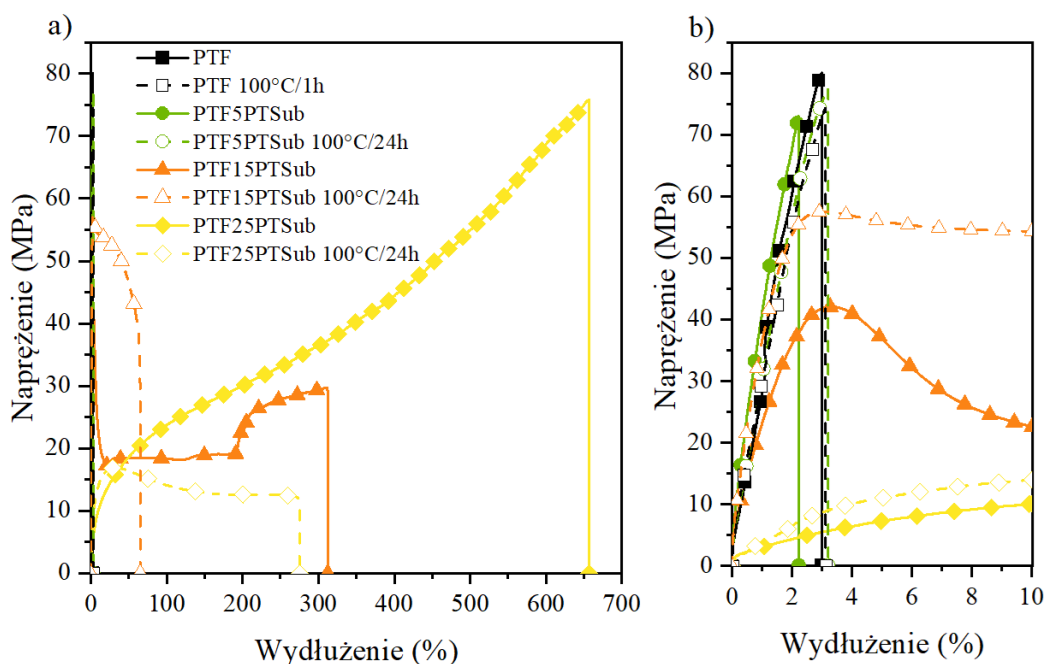
Próbki badanych materiałów niewygrzewane i wygrzewane w temperaturach identycznych jak w badaniach struktury krystalicznej metodą WAXS, poddano badaniom gęstości i właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 13 i na rysunkach 36-38. Sprawdzono również kąt zwilżalności filmów polimerowych (rysunek 39).

Amorficzny PTF charakteryzował się gęstością 1,396 g/cm³ (tabela 13). Wraz ze wzrostem udziału jednostek PTSub lub PTSeb w kopolimerze, gęstość kopolimerów malała, aż do wartości 1,313 g/cm³ dla kopolimeru PTF25PTSeb. Kopolimery z dłuższymi łańcuchami alifatycznymi (PTF_{co}PTSeb) cechowały się niższą gęstością niż analogiczne kompozycje kopolimerów PTF_{co}PTSub. Po wygrzaniu badane materiały charakteryzowały się nieznacznie wyższą gęstością, co związane jest z większym stopniem krystaliczności próbek. W obszarach krystalicznych łańcuchy polimerowe są ciasniej upakowane, a tym samym wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności materiału, jego gęstość rośnie. W przypadku kopolimerów PTF25PTSub i PTF25PTSeb gęstość przed i po wygrzaniu nie uległa zmianie. Materiały te były semikrystaliczne, a ich stopień krystaliczności pozostał niezmienny, co potwierdzają wyniki otrzymane z DSC i WAXS.

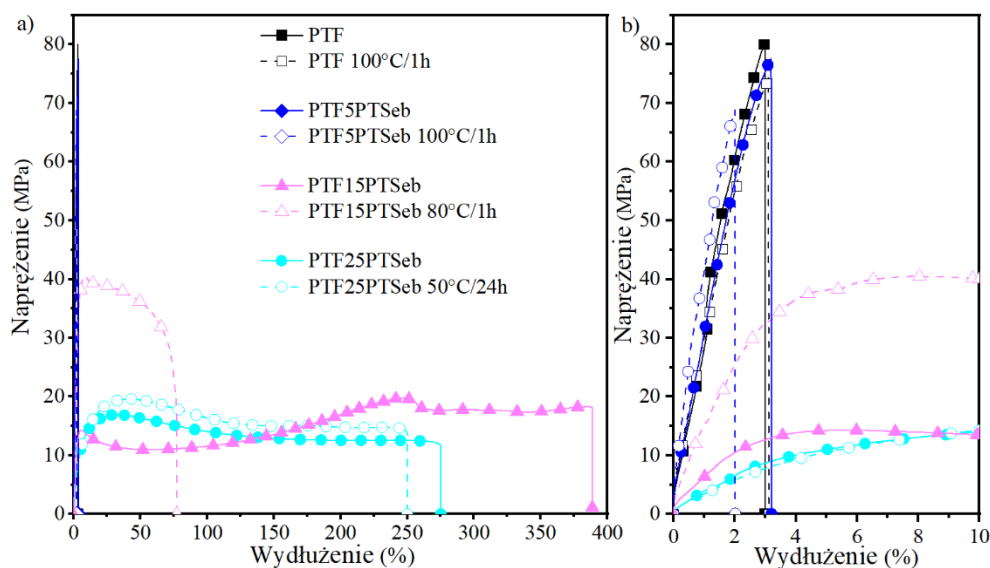
Tabela 13. Gęstość oraz właściwości wytrzymałościowe PTF i kopolimerów PTFcoPTSub/PTSeb przed i po wygrzaniu.

Materiał	Gęstość (g/cm ³)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Wydłużenie przy zerwaniu (%)	Moduł Younga (MPa)
PTF	1,396 ± 0,002	79 ± 3	3 ± 1	2460 ± 376
PTF, 100 °C, 1 h	1,402 ± 0,002	73 ± 1	3 ± 1	2707 ± 164
PTF5PTSub	1,382 ± 0,002	74 ± 4	2 ± 1	4113 ± 289
PTF5PTSub, 100 °C, 24 h	1,392 ± 0,003	30 ± 7	1 ± 0,5	4302 ± 109
PTF15PTSub	1,353 ± 0,001	42 ± 4	310 ± 51	2312 ± 52
PTF15PTSub, 100 °C, 24 h	1,367 ± 0,003	51 ± 9	78 ± 18	3680 ± 281
PTF25PTSub	1,336 ± 0,002	82 ± 8	665 ± 46	392 ± 43
PTF25PTSub, 100 °C, 24 h	1,336 ± 0,001	26 ± 1	276 ± 47	537 ± 71
PTF5PTSeb	1,380 ± 0,001	77 ± 1	3 ± 1	2534 ± 175
PTF5PTSeb, 100 °C, 1 h	1,382 ± 0,003	69 ± 2	3 ± 1	3705 ± 322
PTF15PTSeb	1,353 ± 0,001	17 ± 1	410 ± 20	574 ± 79
PTF15PTSeb, 80 °C, 1 h	1,358 ± 0,002	42 ± 2	73 ± 11	1481 ± 229
PTF25PTSeb	1,313 ± 0,001	17 ± 1	250 ± 35	289 ± 63
PTF25PTSeb, 50 °C, 24 h	1,312 ± 0,001	18 ± 1	215 ± 33	414 ± 8

Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub, PTFcoPTSeb przed i po wygrzaniu przedstawiono na rysunkach 36 i 37. PTF oraz kopolimery z najmniejszym udziałem PTSub lub PTSeb charakteryzują się dużą sztywnością i kruchością. Ponieważ ich wydłużenie przy zerwaniu nie przekracza 3%, na rysunkach 36b i 37b przedstawiono krzywe rozciągania powiększone w zakresie do 10% wydłużenia.



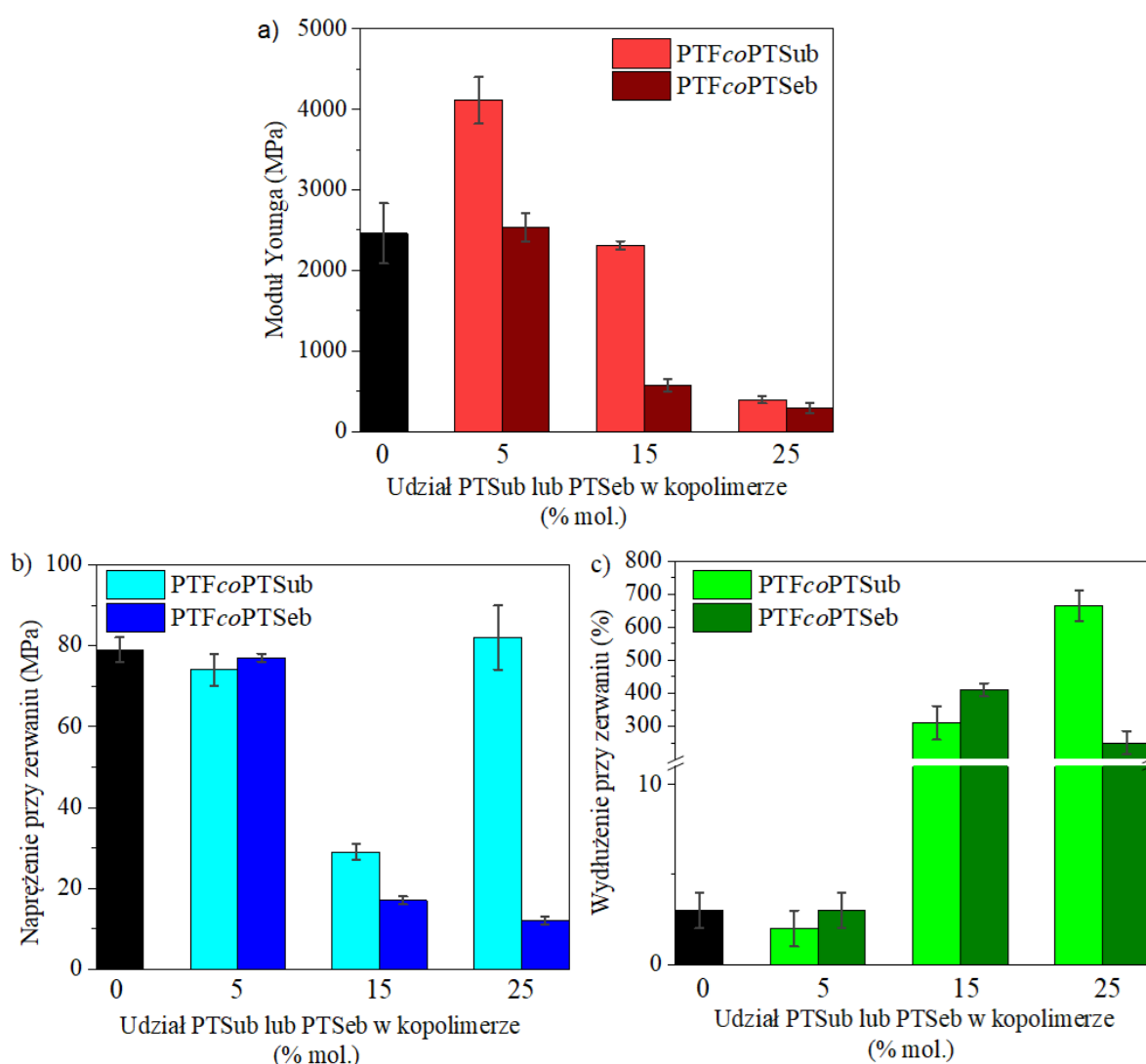
Rysunek 36. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.



Rysunek 37. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSeb przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.

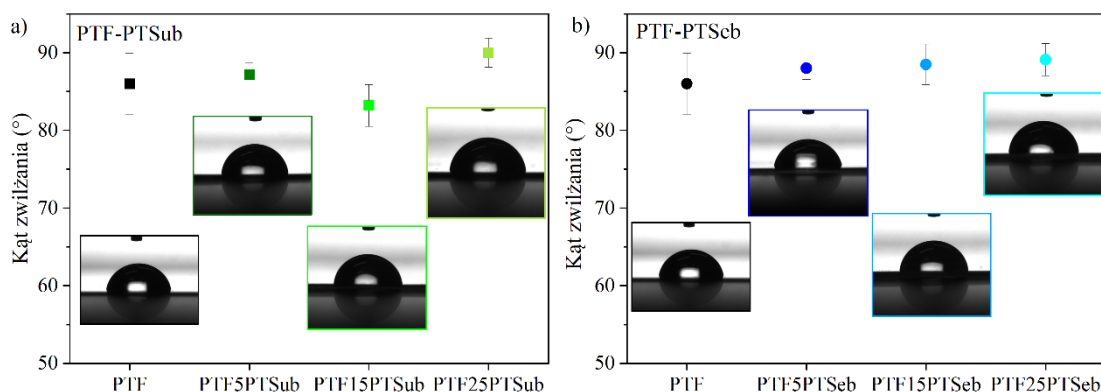
PTF oraz kopolimery PTF5PTSub i PTF5PTSeb charakteryzują się wysokim modułem Younga (E) oraz wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą ponad 70 MPa (tabela 13). Na ich wysokie wartości E i dużą wytrzymałość wpływa obecność sztywnego pierścienia furanowego. Większy udział PTSub lub PTSeb w kopolimerach powoduje zmniejszenie sztywności i zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu do nawet 665% dla kopolimeru PTF25PTSub. Wytrzymałość na rozciąganie wraz ze wzrostem udziału PTSub lub PTSeb maleje, z wyjątkiem kopolimeru PTF25PTSub, dla którego zauważono nieznaczny wzrost do wartości 82 MPa (rysunek 38). Zgodnie z danymi uzyskanymi z DSC, kopolimer ten w temperaturze pokojowej charakteryzował się najwyższym stopniem krystaliczności, przekraczającym 25%, co z pewnością miało wpływ na jego dużą wytrzymałość. Na reprezentacyjnych krzywych dla kopolimerów PTF15PTSub i PTF15PTSeb przy wydłużeniu ok. 3% widoczna jest granica plastyczności (rysunki 36-37). Dalsze rozciąganie tych próbek skutkowało ich umocnieniem, co mogło być związane z ułożeniem łańcuchów polimerowych w kierunku rozciągania. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że PTF charakteryzuje się nieznacznie ulepszonymi właściwościami mechanicznymi niż jego tereftalowy odpowiednik (PTT). Zgodnie z danymi literaturowymi wytrzymałość na rozciąganie, oraz moduł Younga PTT wynoszą odpowiednio ok. 69 MPa i 2103 MPa [198]. Wyższy moduł Younga oraz większa wytrzymałość na zerwanie PTF w porównaniu do PTT jest spowodowana większą sztywnością pierścienia furanowego w porównaniu do pierścienia benzenu, wynikającą z oddziaływań intra- i intermolekularnych. Otrzymane wyniki właściwości mechanicznych badanych materiałów dobrze korelują z wynikami kruchości, wyznaczonymi metodą spektroskopii dielektrycznej.

Po wygrzaniu materiały charakteryzowały się większą sztywnością, co widać po wyższych wartościach E i mniejszym wydłużeniu przy zerwaniu (tabela 13). Próbki stały się bardziej kruche, co w przypadku PTF skutkowało zmniejszeniem się wartości naprężenia przy zerwaniu. Z drugiej strony wzrost stopnia krystaliczności w przypadku kopolimerów zawierających 15% mol. PTFSub lub PTFSeb sprawił, że materiały te charakteryzowały się wyraźnym wzrostem wytrzymałości na rozciąganie. W zależności od stopnia krystaliczności oraz od udziału jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych można otrzymać materiały charakteryzujące się zróżnicowanymi właściwościami wytrzymałościowymi. Jednostki TSub i TSeb nadają sztywnemu PTF elastyczność, dzięki czemu wzrastają potencjalne możliwości aplikacyjne tego materiału.



Rysunek 38. Porównanie wartości modułu Younga (a), naprężenia przy zerwaniu (b) i wydłużenia przy zerwaniu (c) PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.

Wartości kąta zwilżania homopolimeru PTF i kopolimerów PTF_{co}PTSub, i PTF_{co}PTSeb przedstawiono graficznie na rysunku nr 39. PTF charakteryzuje się kątem zwilżenia równym 86°, a zatem jest materiałem bardziej hydrofilowym niż hydrofobowym. Nie zauważono istotnego wpływu komonomerów PTSeb i PTSub przy udziale molowym do 25% w kopolimerze na wartości kąta zwilżania. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi dla PTF i jego kopolimerów nie są duże i mieszczą się w zakresie niepewności pomiarowych.

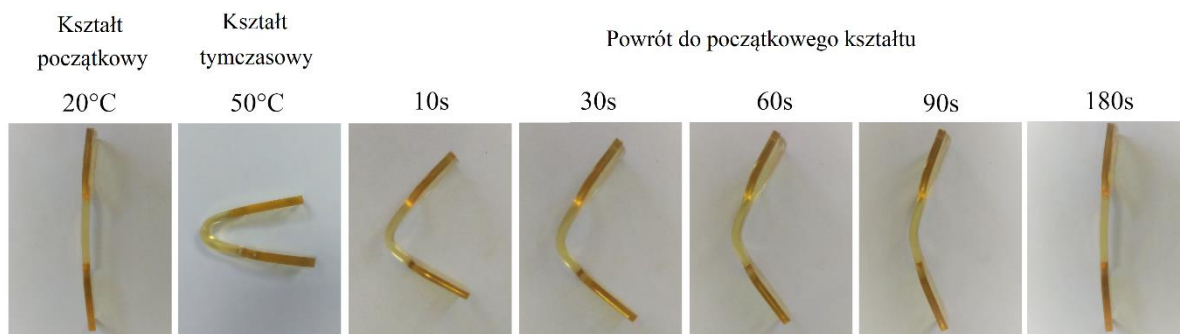


Rysunek 39. Kąt zwilżania PTF, kopolimerów PTF_{co}PTSub (a) i kopolimerów PTF_{co}PTSeb (b).

7.1.1.5 Termicznie indukowany efekt pamięci kształtu

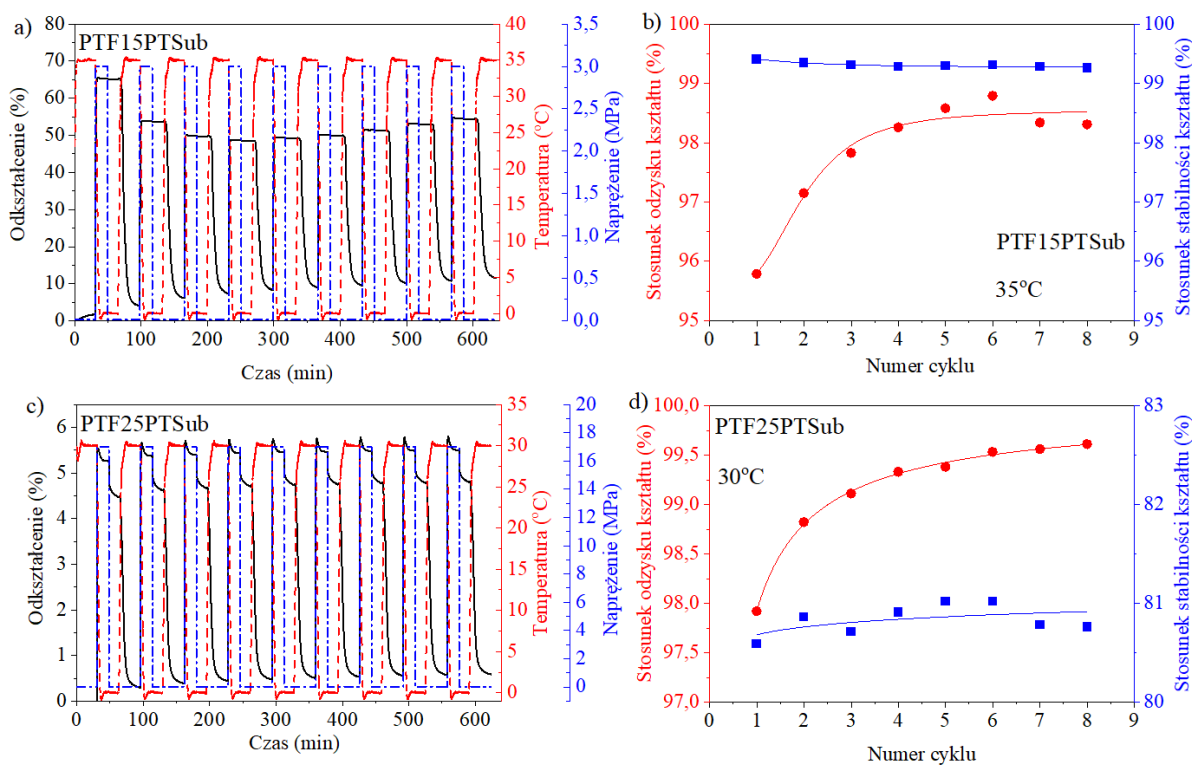
Niektóre polimery w konkretnych warunkach temperaturowych, pod wpływem ogrzania powyżej T_g , odkształcenia i schłodzenia poniżej T_g , mogą zachowywać się jak materiały z pamięcią kształtu. Odkształcenie w podwyższonej temperaturze, kiedy łańcuchy polimeru są ruchome i schłodzenie powodujące, że ruchliwość łańcuchów jest zmniejszona, sprawia, że powstaje tzw. kształt tymczasowy. Ponowne ogrzanie materiału, którego kształt tymczasowy zostałby zachowany dzięki obniżeniu temperatury poniżej T_g , spowodowałoby odzyskanie kształtu pierwotnego. Taki indukowany termicznie efekt pamięci kształtu wykazują kopolimery PTF15PTSub, PTF25PTSub oraz PTF15PTSeb.

Indukowany termicznie efekt pamięci kształtu zilustrowano w oparciu o kopolimer PTF15PTSeb o $T_g=28$ °C, który został odkształcony w temperaturze 50 °C (rysunek 40). Próbkę w postaci kształtki do badań wytrzymałościowych (typ A3) zgięto po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury, po czym ją schłodzono. Przyjęty kształt tymczasowy był stabilny w temperaturze pokojowej. Aby próbka powróciła do kształtu pierwotnego, umieszczono ją w komorze termicznej ustawionej na 50 °C. Jak widać na rysunku 40, próbka odzyskała swój pierwotny kształt po 3 minutach przebywania w 50 °C.



Rysunek 40. Zdjęcia wizualizujące efekt pamięci kształtu na przykładzie próbki PTF15PTSub.

Bardziej szczegółowe badania pamięci kształtu przeprowadzono wykorzystując w tym celu metodę DMTA. Na rysunku 41 przedstawiono cykle pamięci kształtu dla kopolimerów PTF15PTSub i PTF25PTSub. Efekt pamięci kształtu zależy od temperatury zeszklenia, a kopolimer PTF25PTSub charakteryzuje się niższą T_g (14 °C) od kopolimeru PTF15PTSub ($T_g=30$ °C), dlatego też kopolimer PTF25PTSub odkształcany był w temperaturze 30 °C, natomiast kopolimer PTF15PTSub, odkształcany był w wyższej temperaturze wynoszącej 35 °C.

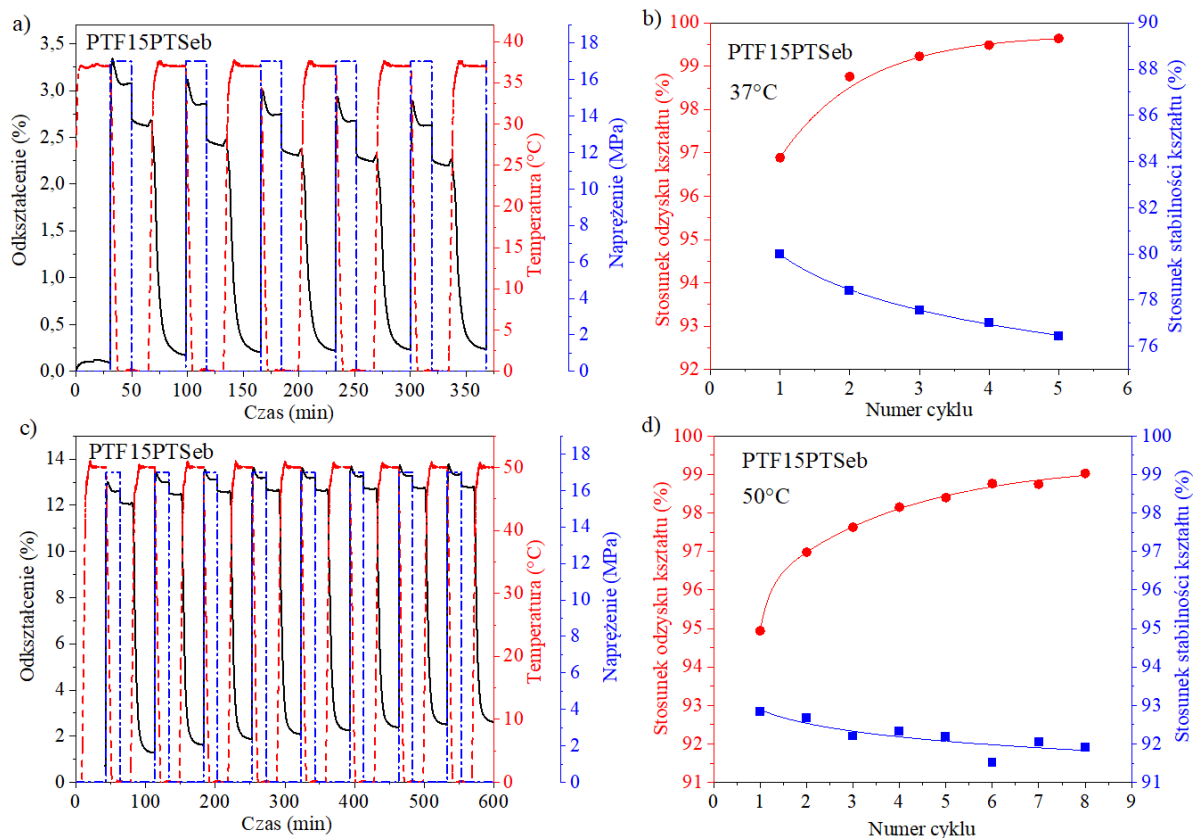


Rysunek 41. Cykle pamięci kształtu kopolimerów PTF15PTSub (a) i PTF25PTSub (c), wraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).

Kopolimer PTF15PTSub charakteryzował się wyższą stabilnością kształtu od kopolimeru PTF25PTSub, uzyskując wartości stosunku stabilności kształtu (R_f) wynoszące ponad 99% w każdym cyklu (rysunek 41b). Z kolei kopolimer PTF25PTSub cechował się

nieznacznie wyższymi wartościami stosunku odzysku kształtu (R_r), co świadczy o tym, że jego powrót do kształtu pierwotnego był bardziej efektywny. Wysokie wartości R_r mogły być spowodowane większą różnicą między temperaturą zeszklenia, a temperaturą odzysku kształtu dla kopolimeru PTF25PTSub. Wraz z ilością cykli, wartości R_r wzrastały w przypadku obu materiałów i w 6 cyklu dla kopolimeru PTF25PTSub osiągnęły ponad 99,5%. Stosunkowo niskie wartości R_r w pierwszym cyklu w porównaniu do późniejszych cykli, są typowym zjawiskiem w przypadku polimerów wykazujących efekt pamięci kształtu i są tłumaczone szcążkowym naprężeniem próbek, które powstało podczas procesu formowania [199–202].

Na rysunku 42 przedstawiono cykle termomechaniczne dla kopolimeru PTF15PTSeb z temperaturami odkształcania/odzysku kształtu 37 °C i 50 °C. Niezależnie od temperatury w której kształt pierwotny był odzyskiwany, wartości R_r były wysokie i wynosiły ponad 94%. Stabilność kształtu była jednak większa dla próbki odkształcanej w wyższej temperaturze i wynosiła między 91,5% a 92,8%. Próbka odkształcana w temperaturze 37 °C charakteryzowała się R_r między 76% a 80%. Stosunkowo niskie wartości R_r w tym przypadku wynikają z tego, że łańcuchy polimerowe po odjęciu naprężenia częściowo powracały do swojego pierwotnego kształtu. Temperatura odkształcenia wynosząca 37 °C była zbyt niska, aby powstał stabilny kształt tymczasowy.



Rysunek 42. Cykle pamięci kształtu kopolimeru PTF15PTSeb z ustaloną temperaturą odkształcenia 37 °C (a) i 50 °C (c), wraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).

Zarówno kopolimery PTF15PTSub, PTF25PTSub jak i PTF15PTSub wykazują wysoce powtarzalny termicznie indukowany efekt pamięci kształtu. Niezależnie od numeru cyklu wartości R_r i R_f pozostawały wysokie. Ze względu na te wyjątkowe właściwości, wymienione kopolimery mogą znaleźć interesujące zastosowania, w których efekt pamięci kształtu jest niewątpliwym atutem.

7.1.1.6 Właściwości barierowe

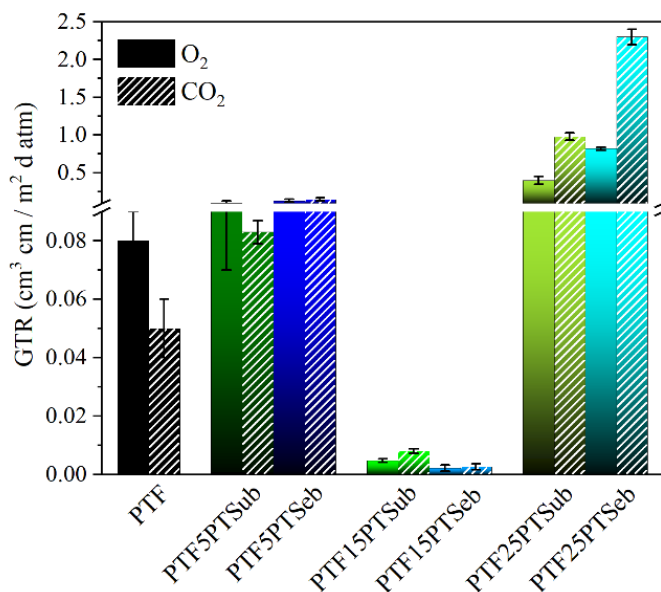
Istotnym parametrem dla przemysłu zwłaszcza opakowaniowego jest barierowość materiału z którego wytwarzane jest opakowanie. Odpowiednie zabezpieczenie produktu przed gazami takimi jak tlen czy dwutlenek węgla jest kluczowe aby produkt nie utracił swoich właściwości. W celu oceny właściwości barierowych uzyskanych kopolimerów, zbadano przenikalność tlenu oraz dwutlenku węgla przez filmy polimerowe o grubości ok. 100 μm . Zdolność filmów polimerowych do przepuszczalności gazów i par określa barierowość materiału. Proces przenikania gazów przez film polimerowy odbywa się przez rozpuszczenie gazu w warstwie powierzchniowej, następnie dyfuzję przez warstwę oraz desorpcję po jej drugiej stronie. Przepuszczalność gazów i pary wodnej przez warstwę polimeru zależy głównie od objętości swobodnej, ruchliwości molekularnej łańcucha polimerowego oraz oddziaływania pomiędzy permeatem a polimerem [203].

Dla otrzymanych kopolimerów i dla PTF zbadano przenikalność O_2 i CO_2 w temperaturze 23 °C przy wilgotności względnej $\text{RH} = 0\%$. Wartości szybkości przenikalności gazów (GTR) dla PTF i kopolimerów PTF $_{co}$ PTSub i PTF $_{co}$ PTSeb przedstawiono na rysunku 43 oraz w tabeli 3S w materiałach uzupełniających. PTF charakteryzuje się ponad 16-krotnie mniejszą przepuszczalnością tlenu i 48 razy mniejszą przepuszczalnością CO_2 w porównaniu z PET, który jest obecnie jednym z najpopularniejszych materiałów opakowaniowych [137]. Ta kilkukrotnie niższa wartość przepuszczalności gazów PTF może wynikać ze znacznie niższej wartości objętości swobodnej PTF w porównaniu do PET czy też PTT (rozdział 7.1.1.3, rysunek 31) [188–190]. W przypadku otrzymanych kopolimerów zauważona tendencja wartości FFV wyznaczonych metodą PALS nie odzwierciedla się w uzyskanych wartościach GTR. Jak opisano w rozdziale 7.1.1.3, wraz ze wzrostem udziału PTSub lub PTSeb w kopolimerach, wzrastał udział wolnych objętości, co powinno skutkować pogorszeniem właściwości barierowych kopolimerów. Odmienne zachowanie nie jest jednak aż tak zaskakujące gdyż na barierowość wpływają jeszcze dodatkowe czynniki. Stopień krystaliczności próbki, doskonałość ewentualnych krystalitów, charakterystyczne temperatury

przemian fazowych oraz oddziaływania wewnątrz i międzycząsteczkowe w polimerze mogą mieć kluczowe znaczenie dla przepuszczalności gazów przez film polimerowy. Zarówno PTF jak i kopolimery zawierające 5% mol. i 15% mol. PTSub lub PTSeb były amorficzne. Kopolimery z największym udziałem PTSub lub PTSeb (25% mol) były natomiast semikrystaliczne. Pomimo tego, że faza krystaliczna utrudnia przepływ gazów, dochodzi do jego dyfuzji w obszarze pomiędzy fazą krystaliczną a amorficzną. Co ciekawe najmniejszą przepuszczalnością gazów (nawet kilkukrotnie niższą niż sam PTF) (tabela 3S) charakteryzowały się kopolimery zawierające 15% mol. PTSub lub PTSeb, których T_g była zbliżona do temperatury pokojowej. Uzyskane wartości GTR wynosiły zaledwie $0,0047 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ dla O_2 (77 razy mniej niż dla PET) i $0,008 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ dla CO_2 (171 razy mniej niż dla PET) w przypadku kopolimeru PTF15PTSub oraz $0,0022 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ dla O_2 (163 razy mniej niż dla PET) i $0,0026 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ dla CO_2 (526 razy mniej niż dla PET) w przypadku kopolimeru PTF15PTSeb [204]. Tak wyjątkowe właściwości barierowe mogą wynikać z oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy atomami wodoru w pierścieniu furanowym oraz atomami tlenu w grupach karboksylowych. Dodatkowo duże znaczenie mogą mieć oddziaływania π - π pomiędzy pierścieniami furanowymi. W przypadku kopolimerów PTF15PTSub i PTF15PTSeb mogła powstać zwarta struktura zwana mezofazą, która jest najskuteczniejsza w blokowaniu przepływu gazów [96,137,205]. Nadzwyczajne właściwości barierowe kopolimerów z 15% udziałem PTSub lub PTSeb mogą być spowodowane ich T_g , która była najbardziej zbliżona do temperatury w której materiały były badane (temperatury pokojowej), dzięki czemu możliwe było ustalenie się/przyjęcie fazy pośredniej pomiędzy amorficzną a krystaliczną.

Zazwyczaj dla folii polimerowych obserwuje się wyższe wartości przepuszczalności CO_2 niż O_2 ($\text{CO}_2\text{-TR}/\text{O}_2\text{-TR} > 1$). Pomimo tego, że cząsteczki CO_2 są większe niż O_2 , duży wpływ na szybkość przepuszczalności CO_2 ma ich polarny charakter [206]. Obecność trwałych dipoli w cząsteczce CO_2 sprawia, że powstają dodatkowe oddziaływania między tymi cząsteczkami a polarnymi grupami łańcucha polimerowego (grupy estrowe, pierścień furanowy). W przypadku PTF oraz kopolimerów zawierających do 15% mol. jednostek PTSub/PTSeb współczynnik selektywności jest bliski 1, co jest zgodne z innymi badanymi wcześniej poliestrami na bazie FDCA (tabela 3S, materiały uzupełniające) [184]. Warto również zwrócić uwagę, że w badanych kopolimerach stosunek $\text{CO}_2\text{-TR}/\text{O}_2\text{-TR}$ wzrasta wraz ze wzrostem udziału jednostek PTSub/PTSeb do wartości przekraczającej 2 dla kopolimerów PTF25PTSub i PTF5PTSeb. Wynik ten nie jest zaskakujący, biorąc pod uwagę fakt, że wprowadzenie 25 % molowych niepolarnych jednostek alifatycznych TSub lub TSeb powoduje

obniżenie polarności matrycy polimerowej, co skutkuje wyższym współczynnikiem selektywności przepuszczalności.





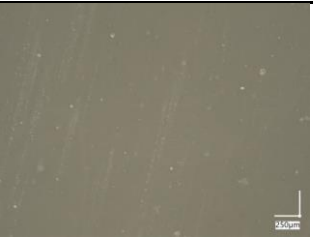

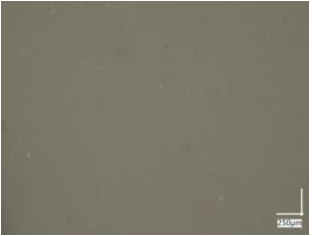







Rysunek 43. Wartości szybkości przenikalności O₂ i CO₂ dla homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb, zmierzone w temperaturze 23 °C i przy wilgotności względnej 0%. Pomiary wykonano dla materiałów w postaci folii o grubości 100 ± 10 μm.

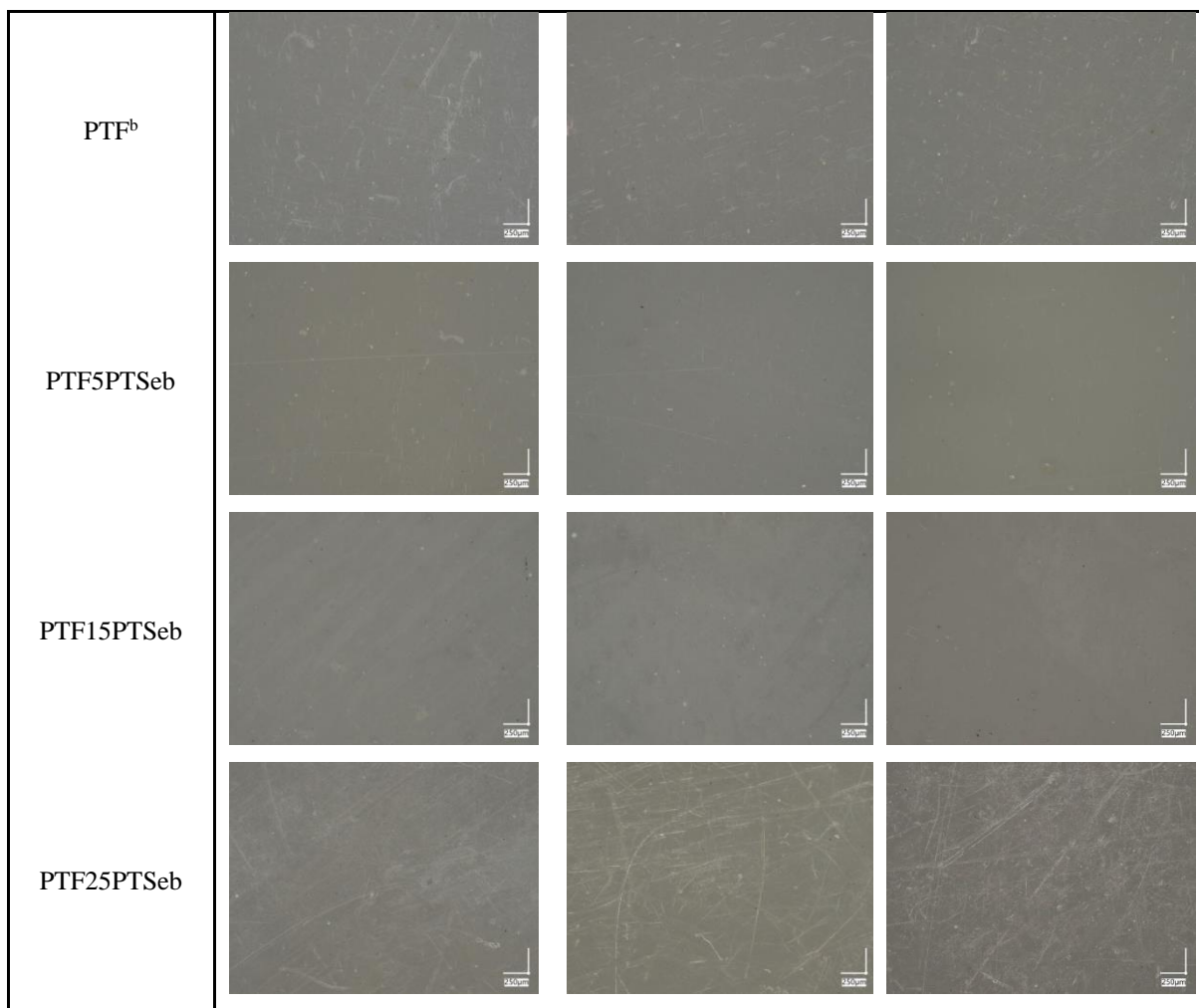
7.1.1.7 Degradacja enzymatyczna i biodegradacja w kompoście

Degradację enzymatyczną homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb zbadano poprzez inkubację próbek w postaci filmów polimerowych w roztworze buforowanej fosforanem soli fizjologicznej (PBS) z dodatkiem enzymów oraz poprzez inkubację próbek w kompoście.

Degradację enzymatyczną kopolimerów PTFcoPTSub przeprowadzono wykorzystując w tym celu dwa enzymy: lipazę *Rhizopus oryzae* (0,09 mg/ml) oraz lipazę *Pseudomonas cepacia* (0,01 mg/ml) (temperatura inkubacji: 40 °C). Obie wykorzystane lipazy są często stosowane w badaniach degradacji poliestrów [207–210]. Na rysunku 44 przedstawiono zdjęcia filmów polimerowych po określonym czasie przebywania w roztworze enzymatycznym (powiększenie 100x). Filmy zostały wyjęte z roztworu w całości i nie ulegały fragmentacji. Nie zauważono istotnych zmian, takich jak powstałe wżery, czy pęknięcia na powierzchni materiałów. Na powierzchnię próbek miała jednak wyraźny wpływ metoda prasowania. W przypadku homopolimeru i kopolimerów PTF5PTSub i PTF15PTSub, filmy prasowane były pomiędzy folią poliimidową (Kapton), co pozwoliło na uzyskanie wyraźnie gładziej powierzchni niż w przypadku kopolimeru PTF25PTSub, który był prasowany pomiędzy

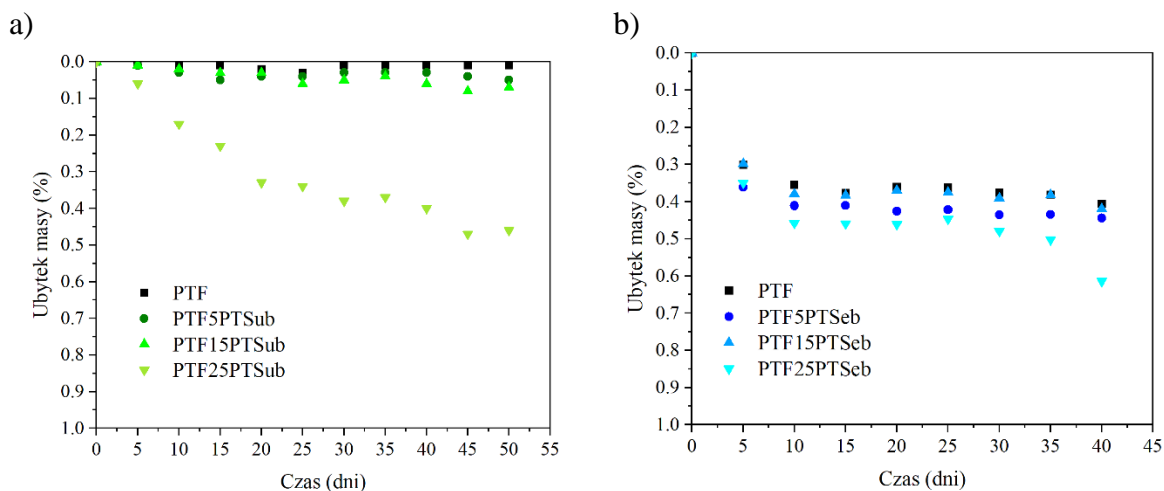
warstwami teflonu. Kopolimer PTF25PTSub prasowany był pomiędzy folią teflonową ze względu na zbyt mocne przywieranie tego materiału do Kaptonu. Otrzymane ubytki masy w zależności od czasu inkubacji przedstawiono na rysunku 45a. Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem udziału PTSub, ubytek masy był większy. Enzymy działają na powierzchni polimerów i atakowały głównie amorficzne obszary jednostek PTSub, które są najłatwiej dostępne. Grupy aromatyczne jednostek PTF są niedegradowane przez lipazy, dlatego ubytek masy dla homopolimeru był znikomy. Pomimo polepszonej degradacji w stosunku do homopolimeru, po 50 dniach inkubacji kopolimer PTF25PTSub osiągnął jedynie 0,5% ubytku masy, co jest mało satysfakcjonującym wynikiem i wskazuje na to, że otrzymane materiały mają dużą odporność na degradację hydrolityczną w temperaturze 40 °C z wykorzystaniem lipaz *Rhizopus oryzae* i *Pseudomonas cepacia*.

Próbka	Okres inkubacji		
	0	20 dni	40 dni
PTF ^a			
PTF5PTSub			
PTF15PTSub			
PTF25PTSub			



Rysunek 44. Zdjęcia próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb po degradacji enzymatycznej, po określonym czasie. Powiększenie mikroskopu: 100x. ^a – PTF inkubowany w roztworze PBS z dodatkiem enzymów: lipaza *Rhizopus oryzae* (0,09 mg/ml) + lipaza *Pseudomonas cepacia* (0,01 mg/ml); ^b – PTF inkubowany w roztworze PBS z dodatkiem lipazy z kielków pszenicy (triacylglicerolu) (2 mg/ml).

W przypadku kopolimerów PTFcoPTSeb w badaniach degradacji enzymatycznej wykorzystano lipazę z kielków pszenicy. Temperatura inkubacji wynosiła 37 °C. Podobnie jak w przypadku kopolimerów PTFcoPTSub na zdjęciach mikroskopowych nie zauważono wżerów, ani większych pęknięć (rysunek 44). Uzyskane wyniki ubytków masy przedstawiono na rysunku 45b. Jak można zaobserwować, wraz ze wzrostem udziału PTSeb, ubytek masy kopolimeru nieznacznie zwiększał się, osiągając ok. 0,6% po 40 dniach inkubacji dla kopolimeru PTF25PTSeb. Lipaza z kielków pszenicy była efektywniejsza w degradacji homopolimeru niż lipazy *Rhizopus oryzae* i *Pseudomonas cepacia*, dzięki czemu degradacja kopolimerów PTFcoPTSeb przebiegała nieznacznie szybciej.



Rysunek 45. Ubytki masy PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb podczas inkubowania w roztworze soli fizjologicznej (PBS) z dodatkiem enzymów *Rhizopus oryzae* i *Pseudomonas cepacia* (kopolimery PTFcoPTSub; a) i lipazy z kielków pszenicy (kopolimery PTFcoPTSeb; b). Temperatura inkubacji wynosiła odpowiednio 40 i 37 °C.

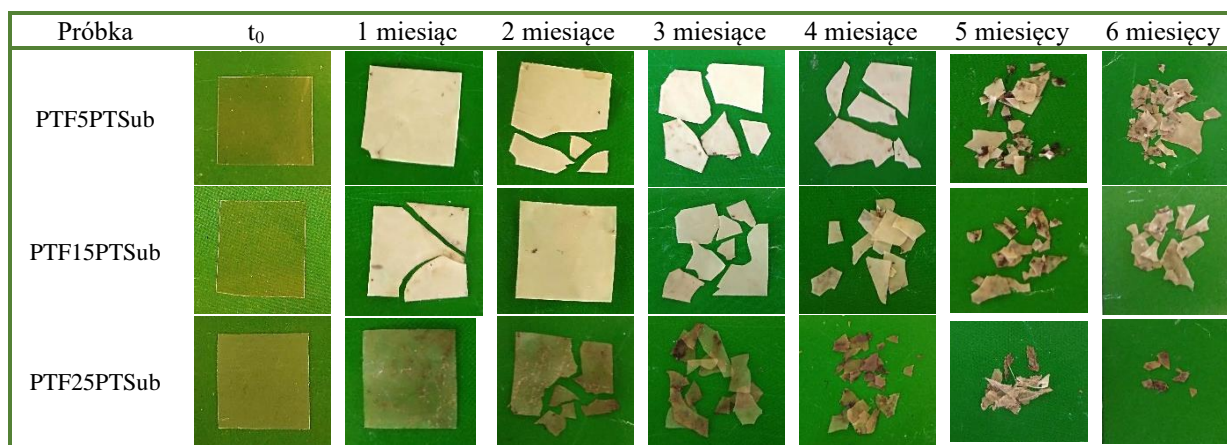
Uzyskane wyniki z badań degradacji enzymatycznej wskazały co prawda na zwiększoną degradację kopolimerów w stosunku do homopolimeru, jednak ubytki mas były nieznaczne. Przeprowadzono więc badania biodegradacji próbek w kompoście. Jak wiadomo, na przebieg biodegradacji poliestrów w kompoście istotny wpływ ma nie tylko wilgotność, pH, obecność tlenu oraz rodzaj i ilość mikroorganizmów, ale również temperatura, która zwykle w glebie i w kompoście różni się. W glebie optymalny przedział temperatury wynosi 10-27 °C, a w kompoście jest on wyższy i wynosi 55-65 °C. Czas mineralizacji polimeru zależy od obecności w glebie i kompoście mikroorganizmów, a zwłaszcza bakterii, promieniowców i grzybów [211,212]. Zwykle w przypadku poliestrów alifatycznych, jeśli temperatura, wilgotność, pH i dostęp tlenu są sprzyjające to w pierwszym etapie biodegradacji następuje hydroliza abiotyczna objawiająca się stopniowym obniżeniem masy cząsteczkowej polimeru. W następnym etapie następuje mineralizacja podczas, której mikroorganizmy metabolizują rozpuszczalne w wodzie monomery i oligomery utworzone w pierwszym etapie.

Przebieg biodegradacji PTF i kopolimerów analizowano na podstawie zmian makro- i mikroskopowych powierzchni próbek, zmiany ich masy oraz masy cząsteczkowej, oraz zmian zachodzących w ich strukturze w oparciu o pomiary DSC. Co miesiąc wyjmowano z kompostu część próbek, które fotografowano i ważono, a następnie wykonano oznaczenia mas cząsteczkowych i badania DSC. Na rysunkach 46-48 przedstawiono zdjęcia próbek wyjętych z kompostu w różnych odstępach czasu kompostowania. Po 1 miesiącu przebywania filmów polimerowych w kompoście, wszystkie próbki wykrystalizowały, co widać po zmatowieniu i zmianie koloru. Temperatura kompostowania wynosiła 58 °C, co było wartością zbliżoną bądź wyższą niż T_g badanych materiałów, co w początkowym etapie spowodowało zwiększenie ich

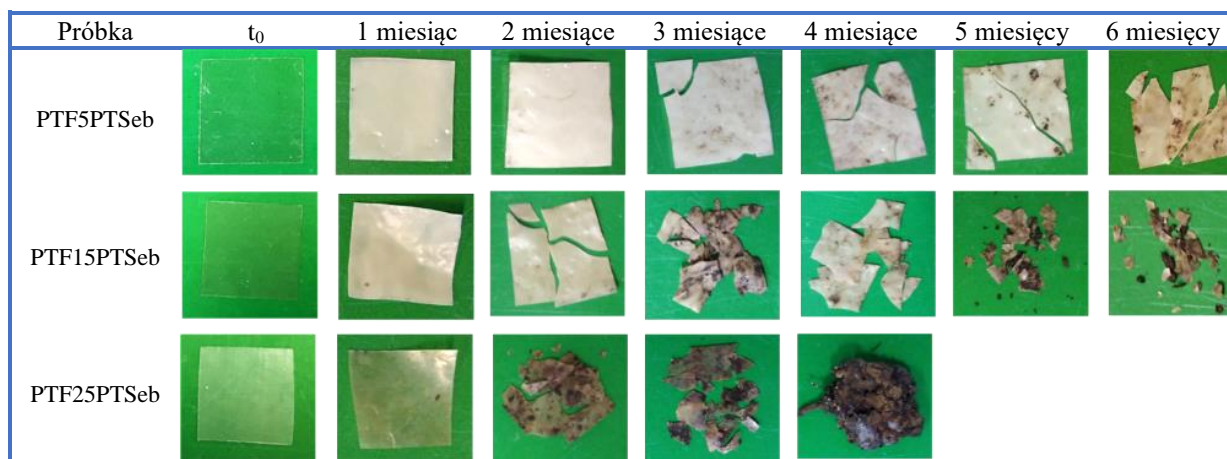
stopnia krystaliczności. Wraz z upływem czasu materiały stawały się coraz bardziej kruche, oraz miały wyraźne pęknięcia, wżery i nierówności występujące na powierzchni. Zauważono, że, po 5 miesiącach przebywania w kompoście kopolimer PTF25PTSeb uległ całkowitej degradacji (rysunek 48).



Rysunek 46. Zdjęcia próbek homopolimeru PTF wyjętych z kompostu po określonym czasie.



Rysunek 47. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTSub wyjętych z kompostu po określonym czasie.

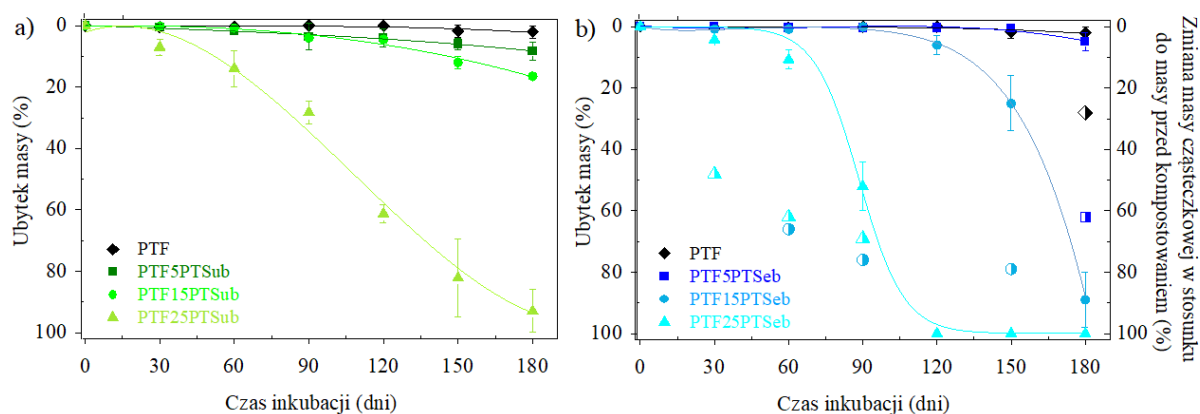


Rysunek 48. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTSeb wyjętych z kompostu po określonym czasie.

Analiza ubytku masy badanych polimerów w kompoście (rysunek 49), wykazała, że dla homopolimeru oraz kopolimerów zawierających 5% mol. PTSub lub PTSeb ubytki masy po 6 miesiącach były nieznaczne i nie przekroczyły 9%. W przypadku kopolimerów z większym udziałem (15, 25% mol) jednostek PTSub lub PTSeb, długość łańcucha alifatycznego miała znaczący wpływ na szybkość degradacji. Kopolimery PTFcoPTSeb charakteryzowały się

większym ubytkiem masy niż odpowiednie kompozycje kopolimerów PTF_{co}PTSub, co jest zwłaszcza widoczne dla kopolimerów zawierających 15% mol jednostek PTSub. Jak widać na rysunku 49, kopolimer zawierający 15% mol. jednostek sebacynowych po 4 miesiącach przebywania w kompoście zaczął ulegać gwałtownej degradacji, w przeciwieństwie do kopolimeru PTF15PTSub, którego ubytek masy był znacznie mniejszy. Może to wynikać z większych udziałów wolnych objętości w kopolimerze PTF15PTSeb. Ponadto, jak widać z omówionych wcześniej wyników uzyskanych z DSC, dłuższe łańcuchy alifatyczne jednostek PTSeb sprawiają, że zdolność do krystalizacji kopolimerów PTF_{co}PTSeb jest mniejsza niż kopolimerów PTF_{co}PTSub. Im wyższy stopień krystaliczności próbek, tym degradacja może przebiegać wolniej. Zgodnie z oczekiwaniami, najbardziej zdegradowały kopolimery z największym udziałem jednostek alifatycznych kwasów dikarboksyowych (PTF25PTSub i PTF25PTSeb).

Dla wybranych próbek kopolimerów PTF_{co}PTSeb sprawdzone były zmiany masy cząsteczkowej po określonym czasie biodegradacji w kompoście (rysunek 49b).

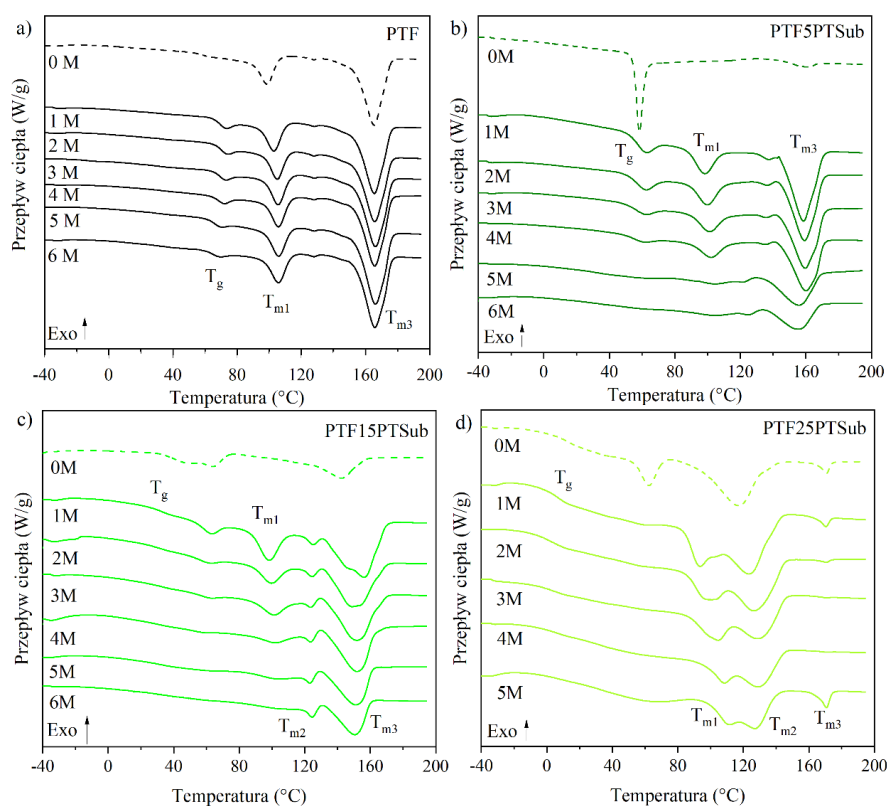


Rysunek 49. Ubytki masy homopolimeru PTF i kopolimerów PTF_{co}PTSub (a) oraz kopolimerów PTF_{co}PTSeb (b, symbole wypełnione całkowicie) i ubytki masy cząsteczkowej wybranych kopolimerów PTF_{co}PTSeb (b, symbole wypełnione w połowie) po wyjęciu z kompostu.

Pomimo niewielkiego ubytku masy w pierwszych miesiącach inkubacji, masy cząsteczkowe kopolimerów PTF15PTSeb i PTF25PTSeb gwałtownie zmalały. Również homopolimer oraz kopolimer PTF5PTSeb pomimo nieznacznego ubytku masy po 6 miesiącach inkubacji, charakteryzowały się znacznie niższymi masami cząsteczkowymi w stosunku do masy cząsteczkowej polimeru przed kompostowaniem. Obniżenie mas cząsteczkowych w efekcie degradacji było tym większe im większy był udział PTSeb w kopolimerze. Wyjątkiem był kopolimer PTF25PTSeb, który pomimo największych ubytków masy i znacznej degradacji, charakteryzował się nieznacznie mniejszymi zmianami mas cząsteczkowych w porównaniu do kopolimeru PTF15PTSeb. Wynikać to może z wyższego stopnia krystaliczności kopolimeru

PTF25PTSeb. Powyższe wyniki wskazują, że jednostki poliestru alifatycznego są bardziej podatne na degradację i kopolimery PTF z kwasem sebacynowym ulegają szybciej degradacji w kompoście niż kopolimery z kwasem suberynowym.

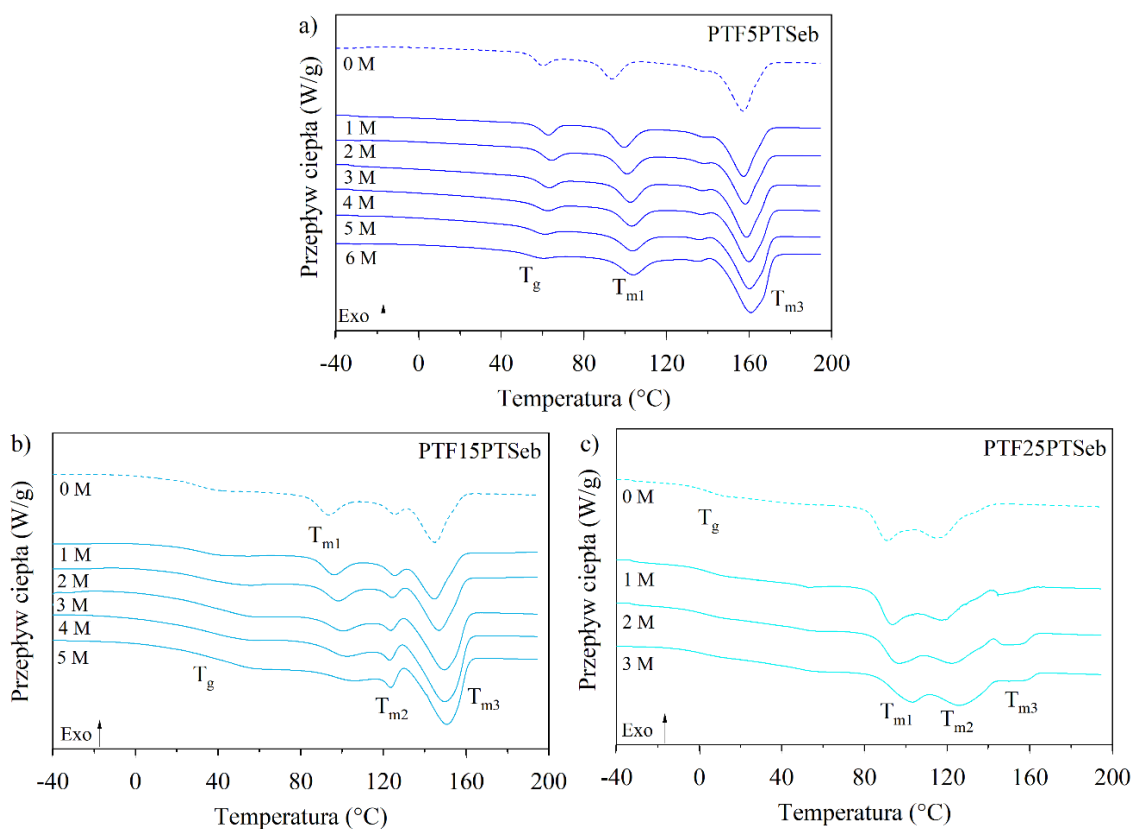
Wpływ kompostowania, na strukturę nadcząsteczkową polimerów oceniono w oparciu o badania DSC próbek wyjętych z kompostu po określonym czasie. Uzyskane wyniki charakterystycznych temperatur przemian fazowych, wraz z wyznaczonymi entalpiami oraz zmianą ciepła właściwego w T_g zestawiono w tabeli 14. W przypadku homopolimeru oraz kopolimerów z najmniejszym udziałem PTSub lub PTSeb widoczne były dwie endotermie topnienia z opowiadającymi im T_{m1} i T_{m2} (rysunki 50, 51).



Rysunek 50. Termogramy DSC pierwszego grzania homopolimeru PTF (a) i kopolimerów PTF5PTSub (b), PTF15PTSub (c) i PTF25PTSub (d) przed i po określonym czasie przebywania w kompoście.

Na termogramach kopolimerów zawierających od 15% udziału PTSub lub PTSeb zaobserwowano występowanie trzech endoterm topnienia. Wielokrotne topnienie jest spowodowane temperaturą inkubacji, która dla wszystkich materiałów była wyższa od T_g , jednak była zbyt niska aby powstały bardziej doskonałe kryształy jakie, w przypadku PTF, tworzą się dla temperatur wygrzewania wyższych niż 140°C [176]. Efekt wielokrotnego topnienia tłumaczony jest polimorfizmem furanowych poliestrów [121]. Jak wspomniano

wcześniej (rozdział 7.1.1.2.) w zależności od historii cieplnej w PTF tj. temperatury krystalizacji, mogą występować trzy różne formy krystaliczne: α' , α i β . Niskie temperatury topnienia (T_{m1}), które związane są z topnieniem mniej stabilnych i mniej doskonałych kryształów wraz z czasem przebywania próbek w kompoście wyraźnie przesuwały się w stronę wyższych wartości. Temperatura topnienia T_{m3} związana z bardziej doskonałymi formami krystalicznymi, w przypadku PTF praktycznie nie uległa zmianie. Zauważono jednak wzrost T_{m3} wraz z czasem kompostowania dla badanych kopolimerów. Szczególnie duże różnice były widoczne dla materiałów zawierających od 15% mol. PTSub lub PTSeb. Jak już omówiono w rozdziale 7.1.1.2, udział jednostek alifatycznych asów dikarboksylovych wpływa na wartość T_m kopolimerów, tzn. wraz ze wzrostem ich udziału w kopolimerze obniżeniu ulega T_m . Wzrost T_{m3} w przypadku kopolimerów częściowo zdegradowanych może więc wynikać z rozpadu wiązań pomiędzy PTF a PTSub lub PTSeb, przez co istnieją fragmenty PTF mogące ulegać krystalizacji.



Rysunek 51. Termogramy DSC pierwszego grzania kopolimerów PTF5PTSeb (a), PTF15PTSeb (b) i PTF25PTSeb (c) przed i po określonym czasie przebywania w kompoście.

Tabela 14. Dane uzyskane z DSC częściowo zdegradowanych próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.

Material	Czas inkubacji (miesiąc)	T _g (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ °C ⁻¹)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (Jg ⁻¹)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (Jg ⁻¹)	T _{m3} (°C)	ΔH _{m3} (Jg ⁻¹)
PTF	0	62	0,191	97	8,3	-	-	165	31
	1	69	0,332	103	9,3	-	-	165	32
	2	69	0,301	105	9,1	-	-	166	32
	3	69	0,275	106	9,5	-	-	166	33
	4	66	0,173	106	9,5	-	-	166	33
	5	65	0,166	106	10,0	-	-	166	34
	6	63	0,170	106	10,2	-	-	166	35
PTF5PTSub	0	53	0,379	-	-	-	-	160	1
	1	53	0,195	98	8,3	-	-	158	29
	2	52	0,203	100	8,8	-	-	159	29
	3	51	0,175	101	8,8	-	-	160	33
	4	50	0,154	102	9,0	-	-	160	34
	5	-	-	104	6,6	121	1,5	156	31
	6	-	-	104	9,3	124	2,8	156	27
PTF15PTSub	0	33	0,150	-	-	-	-	143	9
	1	32	0,079	90	7,0	125	0,6	157	20
	2	31	0,068	99	5,7	124	1,0	151	23
	3	32	0,079	101	5,3	124	0,8	152	27
	4	31	0,077	102	3,5	124	1,7	152	30
	5	32	0,087	-	-	124	1,8	151	29
	6	31	0,075	-	-	125	2,8	150	28
PTF25PTSub	0	14	0,137	62	6	117	30	171	0,8
	1	6	0,113	94	12	123	23	171	0,8
	2	4	0,097	101	14	126	25	170	0,3
	3	4	0,117	105	14	129	26	-	-
	4	8	0,073	108	11	129	22	-	-
	5	9	0,071	111	12	127	19	171	3,5
PTF5PTSeb	0	56	0,459	94	7,2	-	-	157	27
	1	58	0,405	99	8,5	-	-	157	28
	2	58	0,396	101	8,0	-	-	158	28
	3	58	0,375	102	8,3	-	-	159	31
	4	57	0,249	103	7,8	-	-	160	31
	5	55	0,252	103	7,7	-	-	160	31
	6	53	0,182	104	8,6	-	-	161	35
PTF15PTSeb	0	-	-	93	5,5	125	1,4	145	21
	1	-	-	96	4,9	125	1,2	145	21
	2	-	-	98	4,7	124	1,4	147	24
	3	-	-	100	3,8	124	1,6	150	26
	4	-	-	101	3,4	123	1,9	150	29
	5	-	-	104	1,8	123	2	151	29
PTF25PTSeb	0	-	-	91	13,6	115	19	-	-
	1	-	-	93	16,6	118	15	144	1,3
	2	-	-	97	15,4	122	16	155	2,9
	3	-	-	103	14,2	126	18	154	2,7

T_g – temperatura zeszklenia; ΔC_p – ciepło właściwe; T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji; ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji; T_{m1}, T_{m2}, T_{m3} – temperatury topnienia; ΔH_{m1}, ΔH_{m2}, ΔH_{m3} – entalpie topnienia.

Warto również zauważyć, że wraz z postępem degradacji obniżyły się wartości T_g i ΔC_p dla PTF i kopolimerów zawierających 5% mol PTSub lub PTSeb (tabela 14). Obniżenie T_g może wynikać z dużej wilgotności środowiska w jakim przebywały próbki. Obniżenie wartości ΔC_p wynika natomiast ze zwiększonej krystaliczności próbek przebywających dłuższy czas w kompoście, co widać również po rosnących wartościach ΔH_m .

7.1.2 Kopolimery statystyczne: poli(2,5-furanian trimetyleno-co-adypinian trimetyleno) (PTFcoPTAd) i poli(2,5-furanian trimetyleno-co-dodekanodian trimetyleno) (PTFcoPTDod)

Opisane w rozdziale 7.1.1 kopolimery statystyczne PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb charakteryzowały się dobrymi właściwościami termicznymi i mechanicznymi, wykazując jednocześnie wyjątkowe właściwości barierowe. Jednostki alifatyczne TSub i TSeb przyczyniły się do szybszej degradacji kopolimerów w kompoście, a wybrane kompozycje cechowały się wysoce powtarzalnym termicznym efektem pamięci kształtu. W związku z obiecującymi wynikami uzyskanymi dla kopolimerów zawierających 6 i 8 grup metylenowych pomiędzy grupami karboksylowymi w zastosowanych alifatycznych kwasach dikarboksylowych, postanowiono zbadać właściwości kopolimerów charakteryzujących się krótszym i dłuższym łańcuchem alifatycznym w zastosowanym komonomerze: kwasie dikarboksylowym (4 i 10 grup metylenowych). W tym celu zsyntezowano kopolimery oparte na PTF i poli(adypinianie trimetyleno) (PTAd), oraz PTF i poli(dodekanodianie trimetyleno) (PTDod).

7.1.2.1 Budowa chemiczna i podstawowe właściwości fizyczne

Strukturę chemiczną kopolimerów PTFcoPTAd i PTFcoPTDod potwierdzono metodami ^1H NMR i FTIR. Uzyskane widma NMR potwierdzają występowanie zarówno protonów pochodzących od pierścienia aromatycznego (pik **a**: 7,23-7,25 ppm) jak i protonów pochodzących od grup metylenowych PDO (triplet **b₁**: 4,50-4,52 ppm; triplet **c₁**: 2,26 ppm) (rysunek 52). Intensywność sygnałów pochodzących od jednostek PTF maleje wraz ze wzrostem udziału jednostek PTAd i PTDod. Sygnały pochodzące od PTAd i PTDod widoczne są przy 2,3 ppm (pik **d**) i 1,6 ppm (pik **e**). Kopolimery PTFcoPTDod charakteryzują się dłuższym łańcuchem alifatycznym, dlatego na widmie widoczne są dodatkowe piki pochodzące od grup metylenowych przy 1,3 ppm (**f**, **g**, **h**) (rysunek 52b).

W celu obliczenia rzeczywistego składu oraz stopnia losowości kopolimerów PTFcoPTAd i PTFcoPTDod, skorzystano z poniższych równań (16-19):

$$\varphi_{PTAd/PTDod} (\text{mol } \%) = \frac{I_{b3} + I_{b4}}{I_{b1} + I_{b2} + I_{b3} + I_{b4}} \times 100 \% \quad (16)$$

$$L_{n,TF} = 1 + I_{c1}/I_{c2} \quad (17)$$

$$L_{n,TAAd/TDod} = 1 + I_{c3}/I_{c2} \quad (18)$$

$$R = 1/L_{n,TF} + 1/L_{n,TAd/TDod} \quad (19)$$

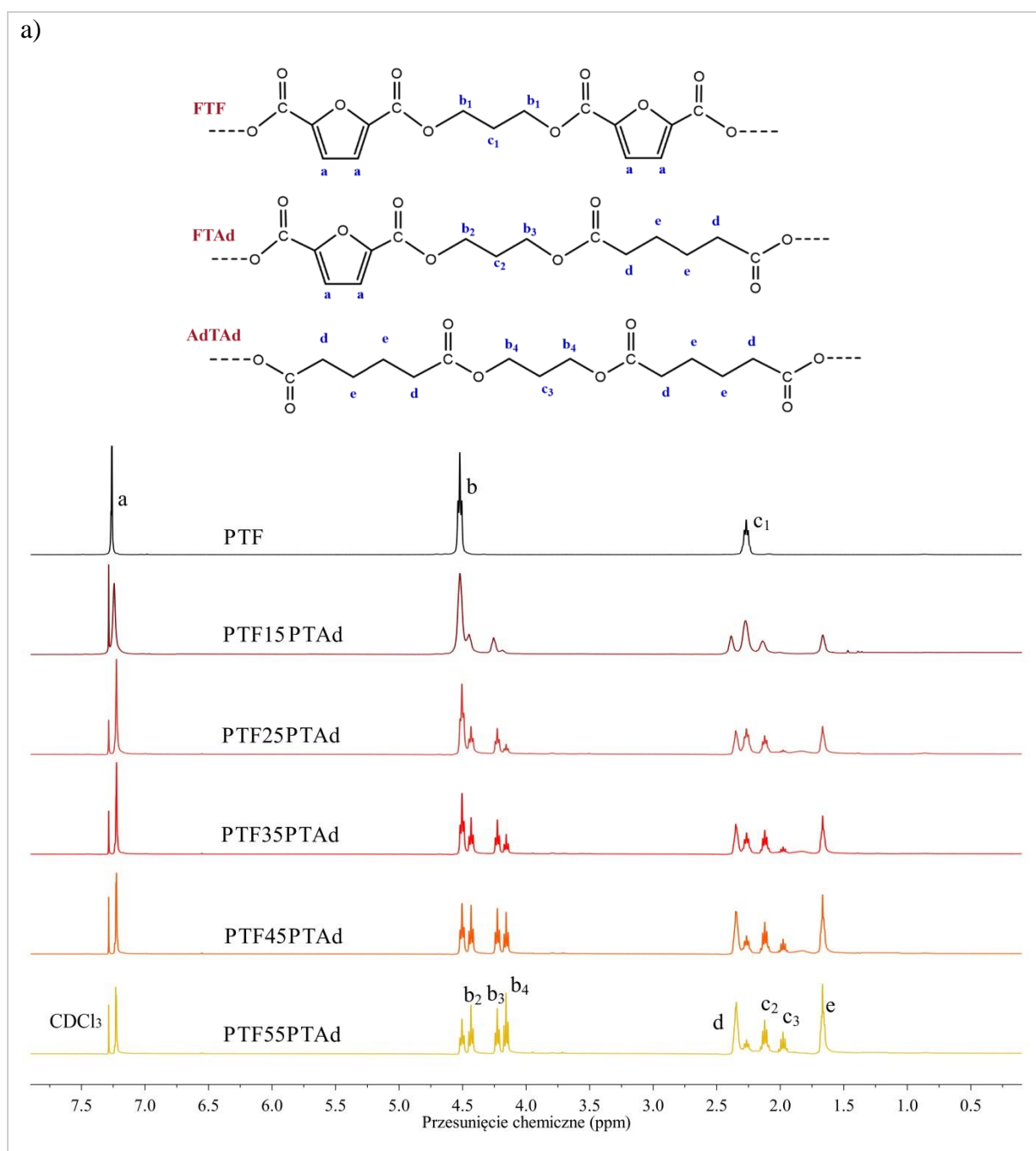
,gdzie:

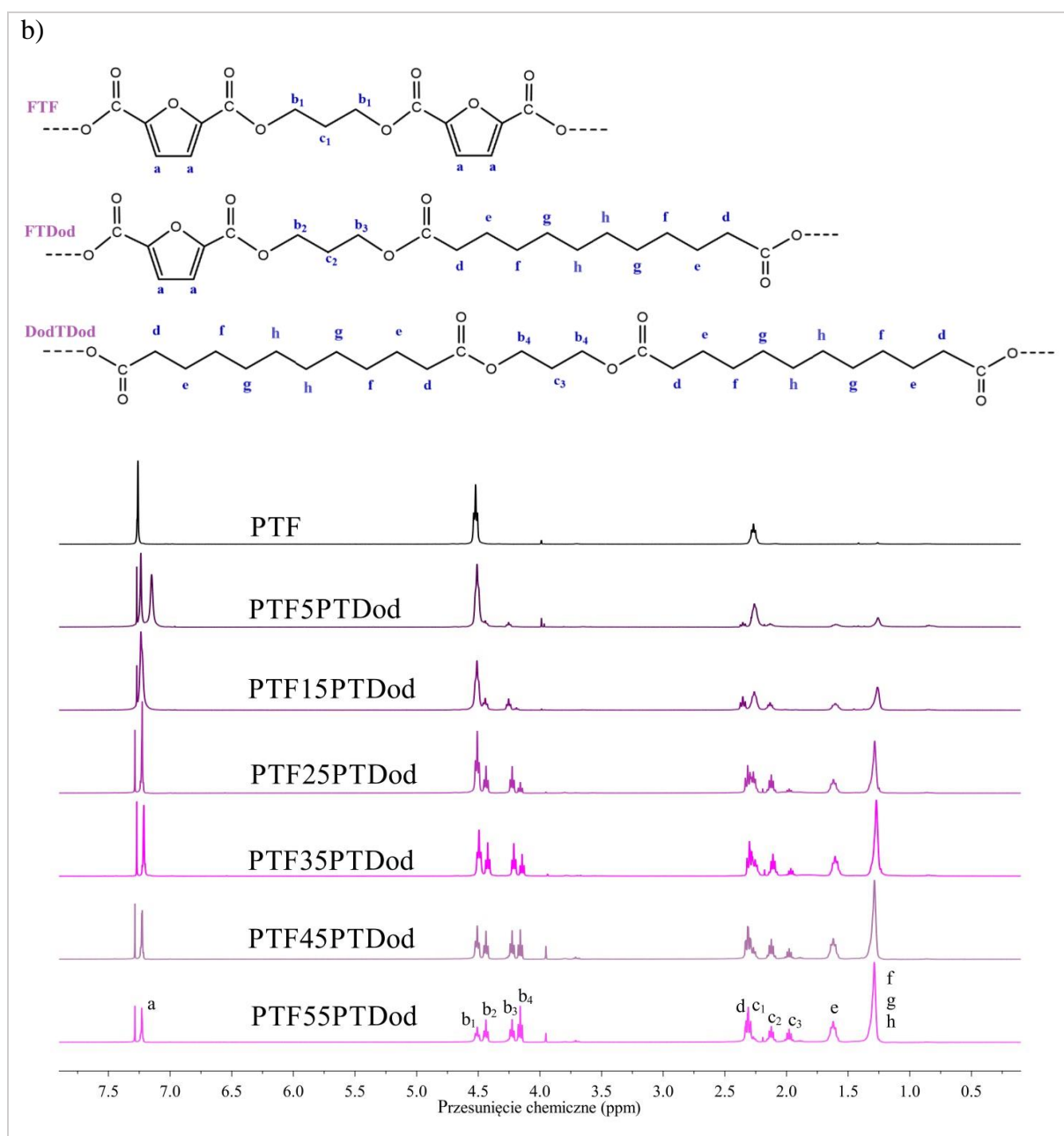
$\varphi_{PTAd/PTDod}$ – udział molowy PTAd lub PTDod;

$I_{b1}, I_{b2}, I_{b3}, I_{b4}, I_{c1}, I_{c2}, I_{c3}$ – całki odpowiednich pików widocznych na rysunku 52 (tabela 4S);

$L_{n,TF}, L_{n,TAd/TDod}$ – długość sekwencji furanianu trimetylenu (TF) i adypinianu trimetylenu/dodekanodianu trimetylenu (TAd/TDod);

R- stopień losowości.





Rysunek 52. Widma ^1H NMR kopolimerów PTFcoPTAd (a) i PTFcoPTDod (b) w CDCl_3 . Widmo dla PTF wykonano w $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$.

Wyznaczone całki pików ^1H NMR odpowiadające sygnałom od protonów pierścienia furanowego (I_a), protonów jednostki propylenowej fragmentów aromatyczno-aromatycznych FTF ($\text{I}_{b_1}, \text{I}_{c_1}$), protonów jednostki propylenowej fragmentów aromatyczno-alifatycznych FTAd lub FTDoD ($\text{I}_{b_2}, \text{I}_{b_3}, \text{I}_{c_2}$), protonów jednostki propylenowej fragmentów alifatyczno-alifatycznych AdTAd lub DoDTDod ($\text{I}_{b_4}, \text{I}_{c_3}$) oraz protonów grup metylenowych pochodzących od estru dimetylowego kwasu adypinowego i kwasu dodekanodiowego ($\text{I}_{d, e, f, g, h}$) zestawiono w tabeli 4S (materiały uzupełniające).

Rzeczywisty skład uzyskanych kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod, wraz z obliczonymi stopniami losowości, masami cząsteczkowymi wyznaczonymi metodą SEC, oraz współczynnikami polidispersyjności (PDI) przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Skład, stopień losowości, masy cząsteczkowe oraz polidispersyjność kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod.

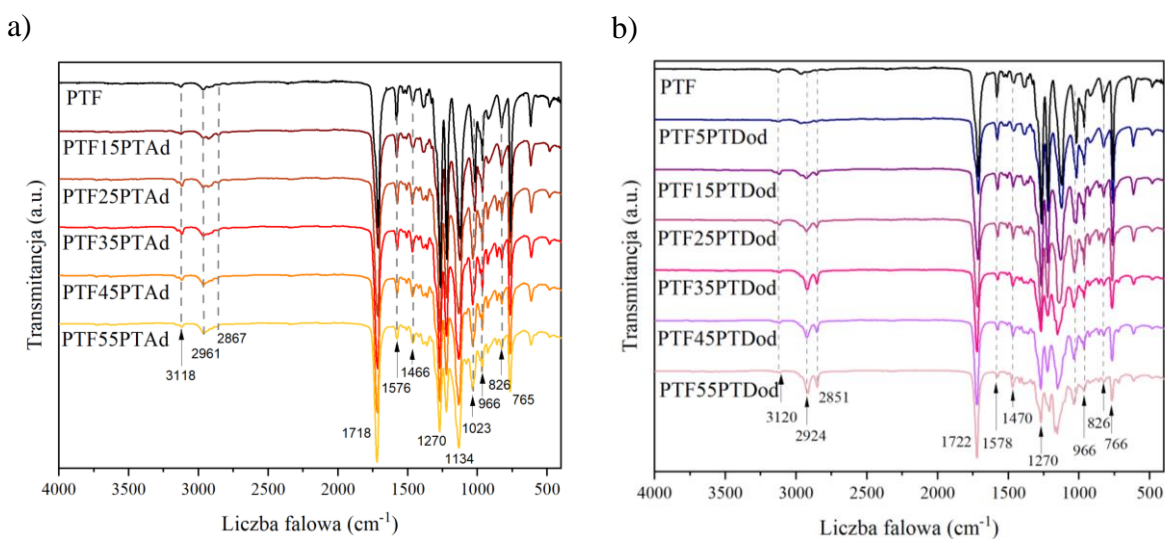
Próbka	¹ H-NMR					M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
	φ _{TAd/TDod} ^A	φ _{TAd/TDod} ^B			R			
	(% mol.)	(% mol.)	L _{n,TF}	L _{n,TAd/TDod}				
PTF	0	0	-	-	-	37 064	84 433	2,27
PTF15PTAd	15	15,03	3,935	1,226	1,07	40 460	69 610	2,02
PTF25PTAd	25	25,67	2,830	1,377	1,08	41 500	90 450	2,18
PTF35PTAd	35	33,03	2,290	1,464	1,12	44 100	93 100	2,11
PTF45PTAd	45	44,10	1,883	1,543	1,08	45 600	95 320	2,09
PTF55PTAd	55	55,22	1,791	1,696	1,15	43 000	98 600	2,30
PTF5PTDod	5	5,93	5,533	1,200	1,01	40 102	90 230	2,25
PTF15PTDod	15	14,18	4,333	1,167	1,09	41 057	96 252	2,34
PTF25PTDod	25	24,43	2,653	1,408	1,09	39 373	98 767	2,51
PTF35PTDod	35	34,05	2,347	1,514	1,09	42 930	110 331	2,57
PTF45PTDod	45	43,11	2,013	1,759	1,07	43 570	113 280	2,60
PTF55PTDod	55	54,92	1,675	1,895	1,12	37 980	82 040	2,16

φ_{TAd/TDod}^A – udział molowy jednostek TAd/TDod (wsad); φ_{TAd/TDod}^B – rzeczywisty udział molowy jednostek TAd/TDod wyznaczony metodą NMR; L_{n,TF}, L_{n,TAd/TDod} – długość sekwencji furanianu trimetylenu (TF) i adypinianu trimetylenu/dodekanodanu trimetylenu (TAd/TDod); R- stopień losowości; M_n – średnia liczbowa masa molowa; M_w – wagowo średnia masa molowa; PDI – polidispersyjność.

Rzeczywiste udziały molowe PTAd i PTDod policzone na podstawie widm NMR są zbliżone do wartości teoretycznych. Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem udziału jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych, malała długość sekwencji TF, natomiast wzrastała długość sekwencji odpowiednio adypinianu bądź dodekanodanu trimetylenu. Stopień losowości otrzymanych kopolimerów zawierał się w przedziale od 0,99 do 1,18. Jak wiadomo stopień losowości informuje w jaki sposób rozmieszczone są mery w kopolimerach. Gdy R≈0, kopolimery mają charakter blokowy, gdy R≈1 kopolimer ma losowe rozmieszczenie merów, a gdy R≈2 mery rozłożone są naprzemiennie [213]. Uzyskane kopolimery mają więc

charakter przypadkowy. Wszystkie otrzymane materiały charakteryzowały się wysokimi masami cząsteczkowymi, oraz współczynnikiem polidispersyjności bliskim wartości 2, typowym dla kopolimerów otrzymanych metodą polikondensacji w stanie stopionym.

Na widmach FTIR (rysunek 53) kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod zaobserwowano wszystkie pasma potwierdzające spodziewaną strukturę chemiczną otrzymanych materiałów. Rodzaje drgań dla PTF i odpowiadające im liczby falowe przedstawiono w tabeli 5S w materiałach uzupełniających. Charakterystyczne dla pierścienia furanowego piki absorpcyjne widoczne przy 1022-1018 cm⁻¹, odpowiadają tzw. drganiom „oddychającym”, czyli symetrycznym drganiom całego pierścienia furanowego. Sygnały związane z drganiami zginającymi pierścienia furanowego widoczne są przy 966 cm⁻¹, 826-824 cm⁻¹ i 765-762 cm⁻¹. Podobnie jak w przypadku omówionych wcześniej kopolimerów PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb widoczne są ponadto: pasma pochodzące od drgań rozciągających C-H (3124-3118 cm⁻¹), pasma pochodzące od drgań rozciągających C=C (1580-1574 cm⁻¹), pasma pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających =C-O-C= (1271-1265 cm⁻¹), sygnały związane z drganiem grup pierścienia furanowego =C-O-C= (1220 cm⁻¹), pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O (1723-1713 cm⁻¹), sygnały od drgań rozciągających C-O-C (1154-1124 cm⁻¹) oraz pasma pochodzące od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup metylenowych (sygnały widoczne w przedziale 2953-2851 cm⁻¹). Wraz ze wzrostem udziału jednostek PTAd lub PTDod intensywność poszczególnych pasm związanych z drganiami grup pochodzących od jednostek PTF zmniejsza się, natomiast zwiększa się intensywność pasm pochodzących od drgań rozciągających grup metylenowych.



Rysunek 53. Widma FTIR kopolimerów PTF_{co}PTAd (a) i PTF_{co}PTDod (b).

7.1.2.2 Analiza przejść fazowych, stopnia krystaliczności i stabilności termicznej

Właściwości termiczne kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod zbadano metodą DSC, ogrzewając i chłodząc próbki z szybkościami 10 °C/min, 5 °C/min, 3 °C/min i 1 °C/min. Uzyskane termogramy przedstawiono na rysunkach 54 i 55. Dane wyznaczone z termogramów pierwszego grzania próbek z prędkością 10 °C/min takie jak charakterystyczne temperatury przemian fazowych, zmiany ciepła właściwego w T_g oraz entalpie topnienia i zimnej krystalizacji zestawiono w tabeli 16.

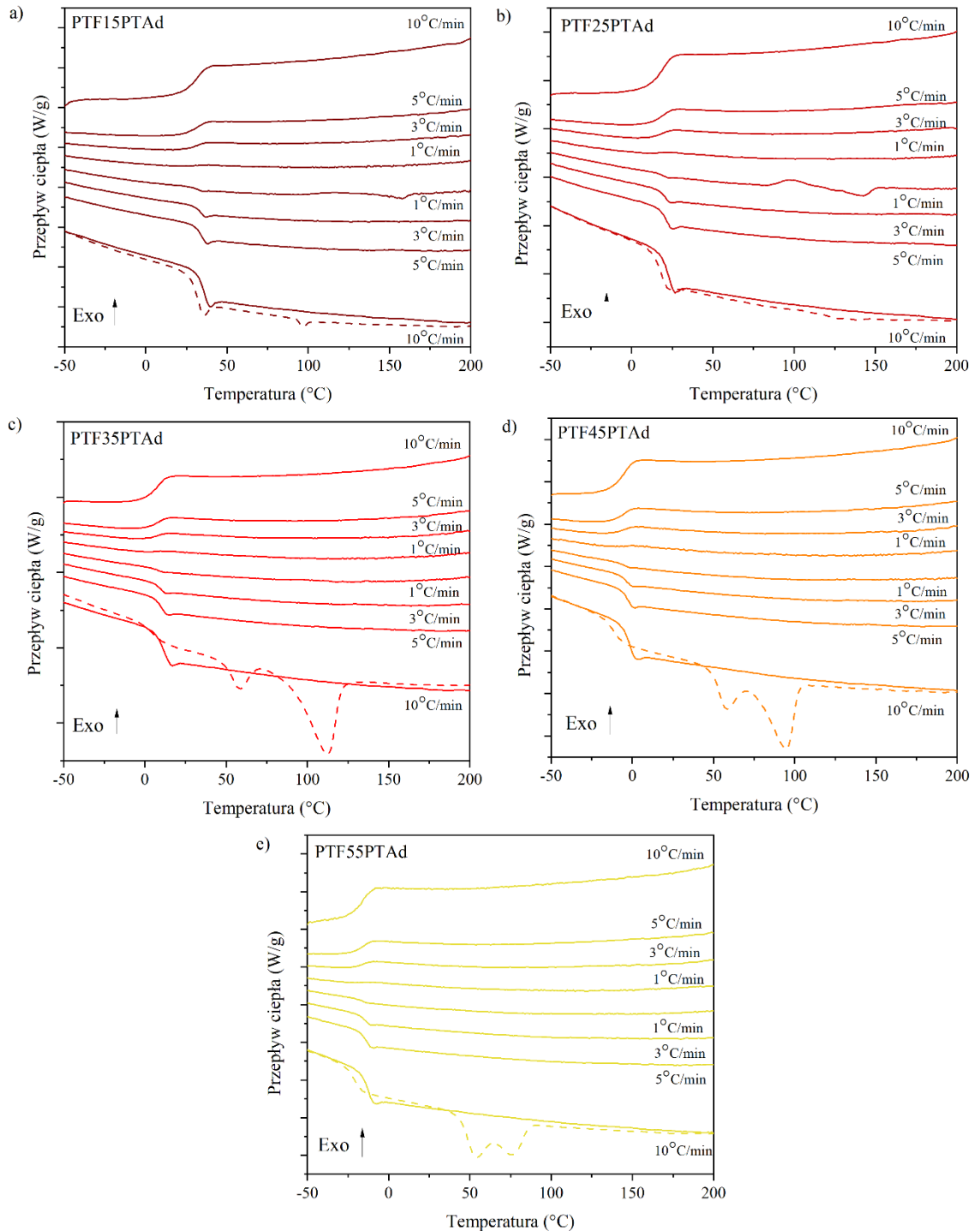
Tabela 16. Dane DSC z pierwszego grzania z prędkością 10 °C/min dla PTF, kopolimerów PTF_{co}PTAd i kopolimerów PTF_{co}PTDod.

Próbka	T _g (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ °C ⁻¹)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (Jg ⁻¹)	T _{m1} , T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} , ΔH _{m2} (Jg ⁻¹)	x _c (%)
PTF	62	0,39	126	29,05	173	30,54	1,05
PTF15PTAd	30	0,42	-	-	-	-	0
PTF25PTAd	18	0,38	-	-	132	0,78	0,59
PTF35PTAd	4	0,23	-	-	59; 113	4,54; 24,2	20,28
PTF45PTAd	-11	0,26	-	-	59; 95	25,56	18,03
PTF55PTAd	-21	0,33	-	-	54; 76	18,79	13,25
PTF5PTDod	44	0,42	135	0,52	166	0,86	0,23
PTF15PTDod	23	0,37	114	0,70	149	1,60	0,64
PTF25PTDod	2	0,14	-	-	51; 125	4,95; 30,30	24,87
PTF35PTDod	-14	0,23	-	-	55; 105	35,05	24,73
PTF45PTDod	-21	0,23	-	-	52; 94	27,80	19,61
PTF55PTDod	-28	0,11	-	-	50; 77	31,80	22,43

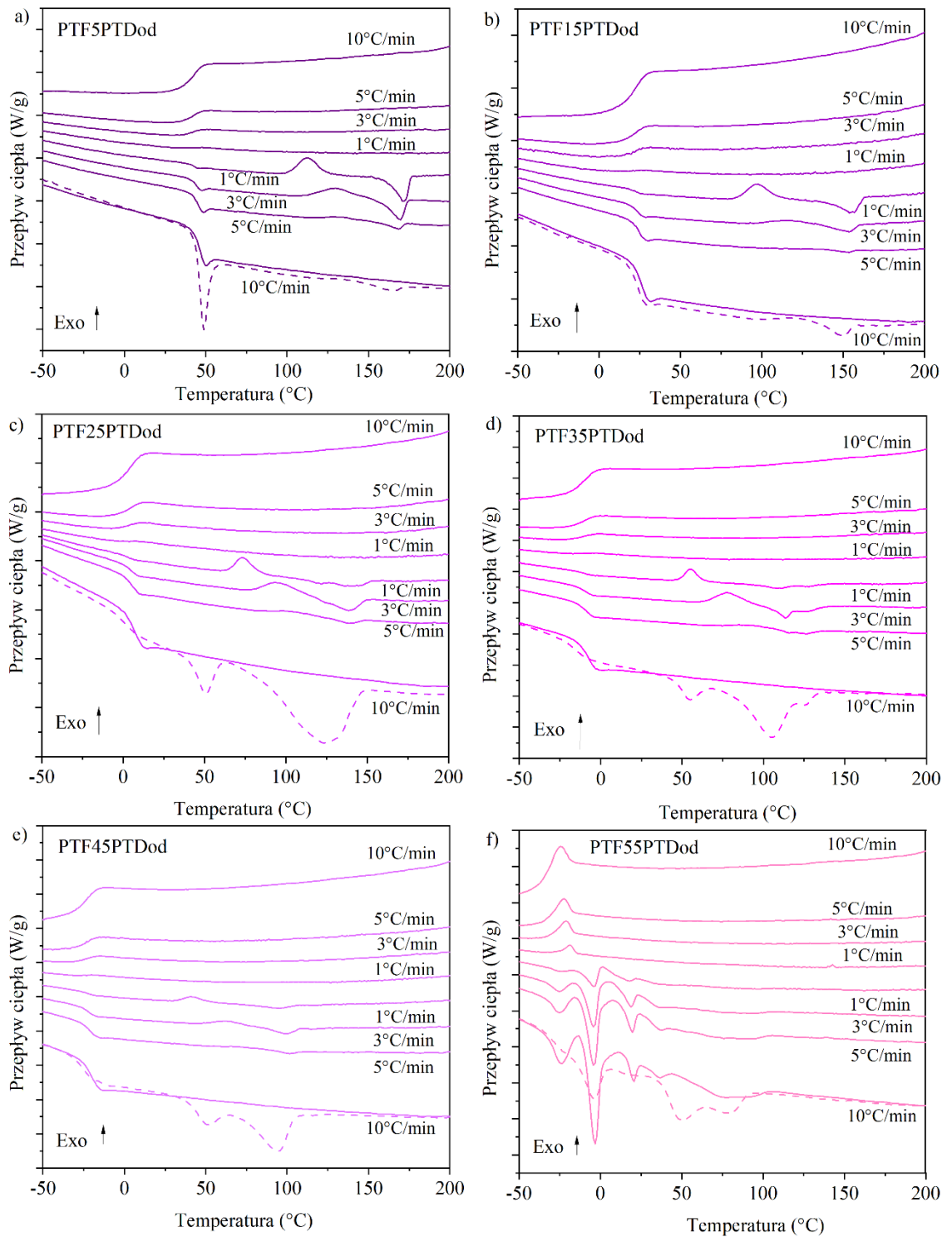
T_g – temperatura zeszklenia; ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_g; T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji; ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji; T_{m1}, T_{m2} – temperatury topnienia; ΔH_{m1}, ΔH_{m2} – entalpia topnienia; x_c – stopień krystaliczności obliczony metodą DSC.

Wraz ze wzrostem udziału jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych, T_g zmalała z 62 °C dla homopolimeru PTF do -28 °C dla kopolimeru PTF55PTDod (tabela 16). Kopolimery PTF_{co}PTDod charakteryzujące się dłuższymi łańcuchami alifatycznymi, a tym samym większą ruchliwością molekularną łańcucha wykazują niższe T_g niż analogiczne kompozycje kopolimerów PTF_{co}PTAd. Podczas pierwszego grzania jedynie dla PTF i

kopolimerów PTF5PTDod, i PTF15PTDod zachodziła zimna krystalizacja, co było widoczne po obecności niewielkich pików egzotermicznych na termogramach (rysunki 54-55, linia przerywana).



Rysunek 54. Termogramy DSC kopolimerów PTF15PTAd (a), PTF25PTAd (b), PTF35PTAd (c), PTF45PTAd (d) i PTF55PTAd (e) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5, 3 i 1 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.



Rysunek 55. Termogramy DSC kopolimerów PTF5PTDod (a), PTF15PTDod (b), PTF25PTDod (c), PTF35PTDod (d), PTF45PTDod (e) i PTF55PTDod (f) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5, 3 i 1 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.

Dla homopolimeru, kopolimeru PTF25PTAd oraz kopolimerów zawierających do 15% mol. jednostek PTDod podczas pierwszego grzania występowały pojedyncze piki topnienia. Dla kopolimerów z większym udziałem jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych na termogramach pierwszego grzania zaobserwowano dwie endotermie topnienia, które zbliżały się do siebie wraz ze wzrostem udziału jednostek PTAd/PTDod w kopolimerze. Wielokrotne topnienie było już wcześniej zaobserwowane dla poliestrów i kopoliestrów opartych na FDCA i było tłumaczone polimorfizmem [94,121,164]. Dwie temperatury topnienia mogą świadczyć o obecności dwóch różnych form krystalicznych. Mniej doskonała forma krystaliczna topi się w niższych temperaturach. Na podstawie uzyskanych wartości entalpii topnienia i zimnej krystalizacji obliczono stopnie krystaliczności materiałów, które przed badaniem DSC były przechowywane w temperaturze pokojowej. PTF oraz kopolimery zawierające do 15% mol. łącznie jednostek PTAd lub PTDod były amorficzne, co związane jest z ich stosunkowo wysokimi T_g . Wraz ze wzrostem udziału molowego PTAd i PTDod w kopolimerze obserwuje się obniżenie T_g (tabela 16), przy czym niższe wartości T_g posiadają kopolimery PTF co PTDod. Kopolimery nie krystalizują podczas chłodzenia ze stopu, ale po pewnym czasie podczas przebywania w temperaturze pokojowej w kopolimerach zawierających powyżej 15% mol PTDod lub PTAd wykształca się struktura krystaliczna (widoczne endotermie na termogramach DSC podczas pierwszego grzania). Najwyższymi stopniami krystaliczności (x_c) charakteryzowały się kopolimery PTF35PTAd (wśród serii kopolimerów PTF co PTAd) oraz PTF25PTDod (wśród serii kopolimerów PTF co PTDod), których x_c wyniosło odpowiednio 20,28% i 24,87%.

Brak krystalizacji kopolimerów PTF co PTAd i PTF co PTDod podczas nieizotermicznego chłodzenia ze stopu wynika z wspomnianego już wcześniej faktu, że cząsteczka kwasu furanowego jest nieliniowa i jej obrót jest utrudniony. Z tego powodu w pierwszej kolejności następuje organizacja łańcuchów polimeru w struktury wynikające z oddziaływań wodorowych pomiędzy atomami wodoru pierścienia furanowego i/lub oddziaływań π - π pomiędzy pierścieniami furanowymi, które prawdopodobnie są faworyzowane podczas ochładzania stopionego polimeru. Natomiast, reorganizacja i utworzenie się struktur krystalicznych następuje podczas ogrzewania, gdzie ma miejsce zimna krystalizacja, a w przypadku kopolimerów o T_g zbliżonej do temperatury pokojowej lub poniżej tej temperatury, krystalizacja następuje w trakcie ich przebywania w temperaturze pokojowej.

Jak widać na rysunku 54, w przypadku serii PTF co PTAd, jedynie dla kopolimerów PTF15PTAd i PTF25PTAd przy prędkości ogrzewania 1 °C/min widoczna jest zachodząca zimna krystalizacja i topnienie. Jak już wspomniano wcześniej, PTF charakteryzuje się bardzo

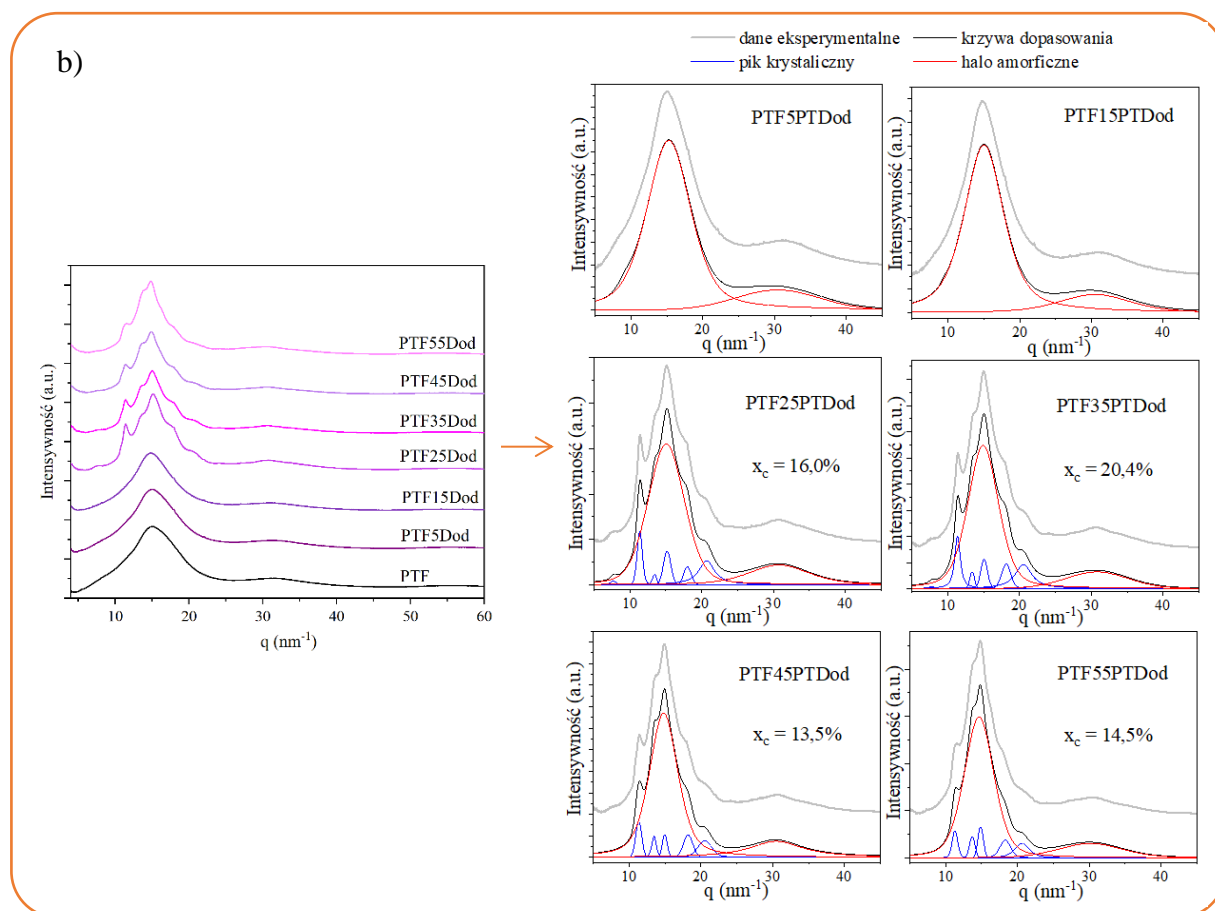
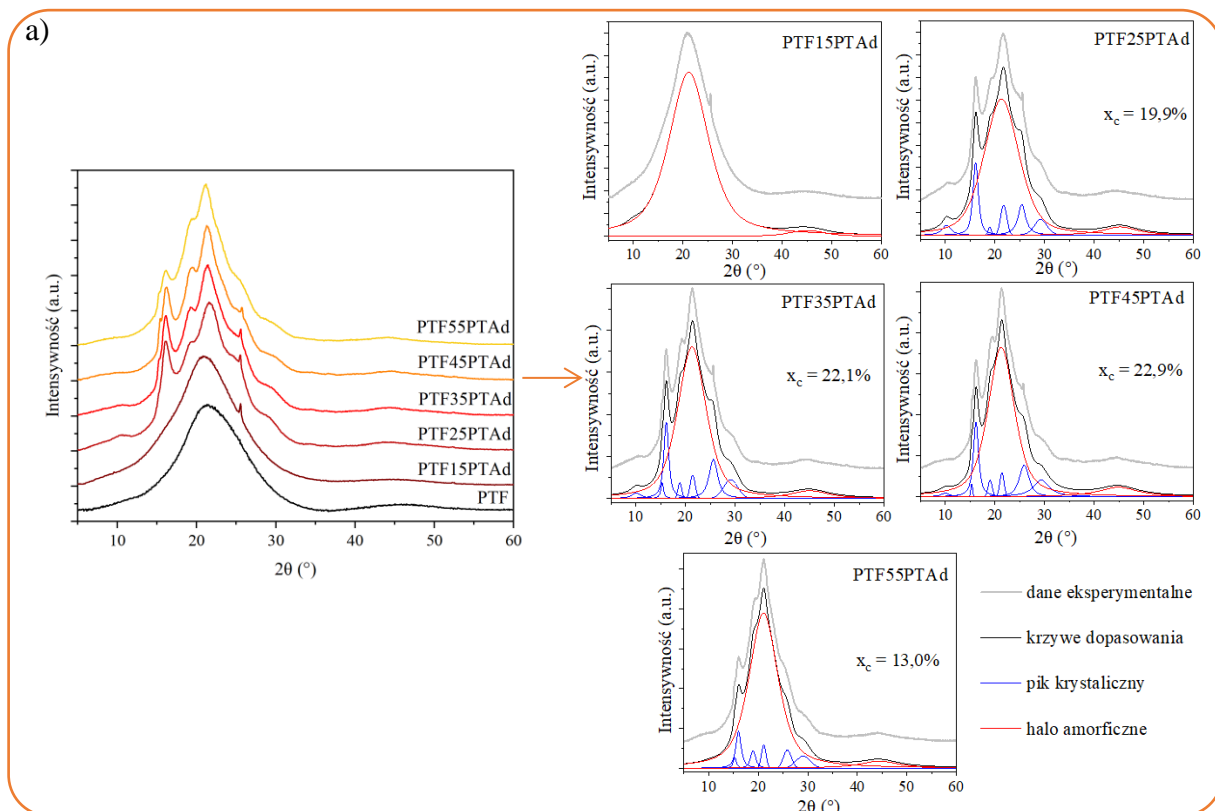
wolną krystalizacją i jedynie przy bardzo wolnym ogrzewaniu w kopolimerach z niewielkim udziałem PTAd (5, 15% mol.) widoczna jest zimna krystalizacja. Porównując termogramy DSC kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod, widać, że kopolimery PTF_{co}PTDod krystalizują szybciej niż odpowiednie kompozycje kopolimerów PTF_{co}PTAd, co może być związane z większą ruchliwością molekularną długich łańcuchów pochodzących od jednostki TDod. Przy szybkości ogrzewania 3 °C/min, dla wszystkich materiałów w serii PTF_{co}PTDod, widoczne są wyraźne piki zimnej krystalizacji i topnienia (rysunek 55).

Uzyskane dyfraktogramy dla wygrzewanych w 50 °C próbek PTF_{co}PTAd, oraz dyfraktogramy przechowywanych w temperaturze pokojowej próbek PTF_{co}PTDod przedstawiono na rysunku 56. W przypadku kopolimerów PTF_{co}PTDod, badania rentgenowskie zostały przeprowadzone z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (Synchrotron ALBA, Barcelona) i dyfraktogramy zostały przedstawione w funkcji wektora rozpraszania q , powiązanego z kątem rozpraszania 2θ zgodnie z równaniem 20:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (20)$$

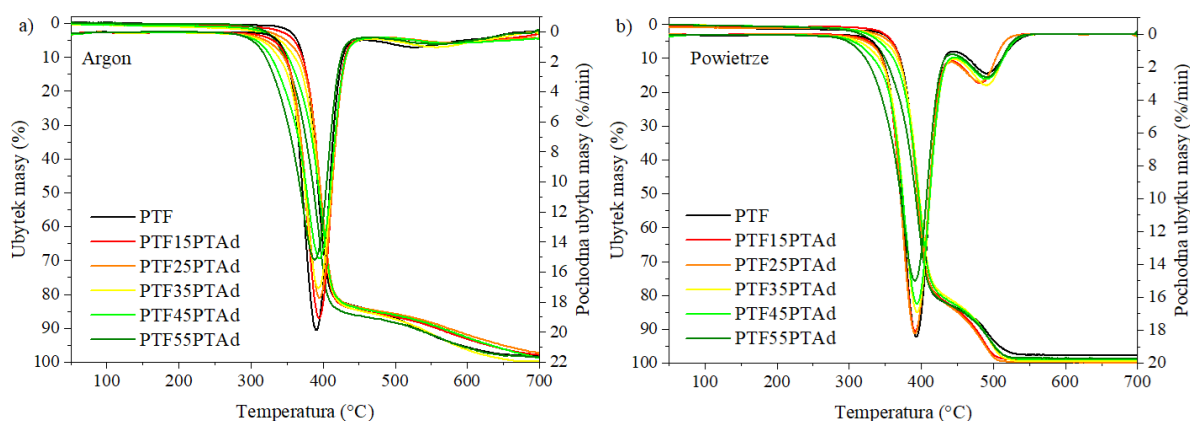
, gdzie: λ – długość fali wykorzystanego promieniowania rentgenowskiego (1 Å).

Badania rentgenograficzne (rysunek 56) potwierdziły, że filmy polimerowe PTF i kopolimery z niewielkim udziałem jednostek alifatycznych (do 15% mol PTAd lub PTDod) przechowywane w temperaturze pokojowej przez 1 miesiąc są amorficzne, natomiast w pozostałych kopolimerach wykształciła się struktura krystaliczna. Na krzywych WAXS kopolimerów zawierających do 15% mol. jednostek PTAd/PTDod widoczne są jedynie 2 amorficzne hala przy 2θ wynoszących 21,1° i 45,2°. W przypadku kopolimerów z udziałem jednostek PTAd/PTDod powyżej 15% mol w kopolimerze można zaobserwować refleksy krystaliczne przy 2θ : 10,0° ($d=8,83$ Å), 15,3° ($d=5,78$ Å), 16,2° ($d=5,46$ Å), 19,0° ($d=4,67$ Å), 21,4° ($d=4,15$ Å), 25,9° ($d=3,44$ Å) i 29,4° ($d=3,03$ Å). Wyznaczone stopnie krystaliczności kopolimerów są zbliżone do wartości otrzymanych metodą DSC. Wraz ze wzrostem udziału PTAd lub PTDod, stopień krystaliczności kopolimeru rośnie. Dla kopolimerów PTF_{co}PTAd zawierających do 45% mol. jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych widoczny jest niewielki pik przy 2θ równym 25,6° ($d=3,48$ Å) (rysunek 53a). Podobnie jak w przypadku PTF może być on związany oddziaływaniami międzycząsteczkowym tj. z wiązaniami wodorowymi, które mogły powstać pomiędzy atomami wodoru w pierścienia furanowego, a atomami tlenu grup karboksylowych [214]

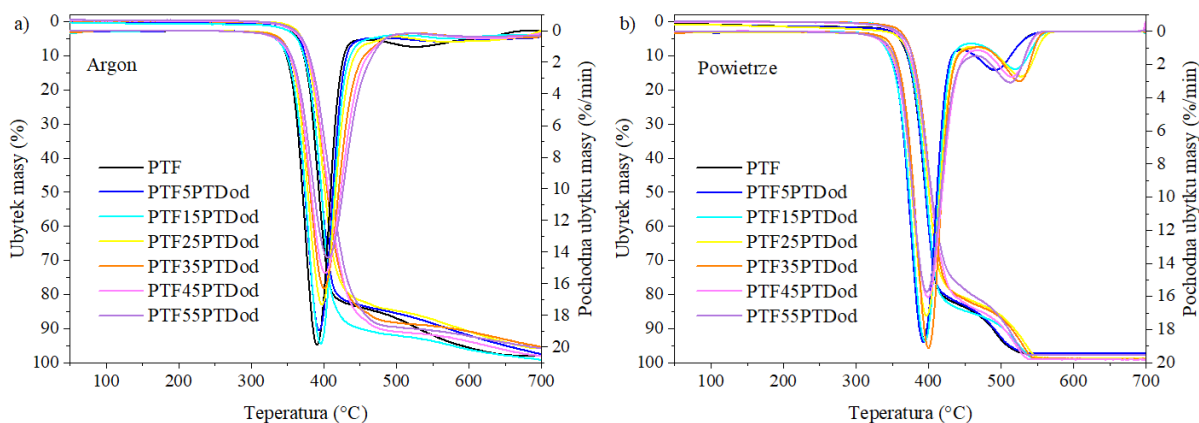


Rysunek 56. Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTFcoPTAd stabilizowanych w temperaturze 50 °C przez 24 h (a) i PTFcoPTDod (b) wraz z przypisanymi pikami dyfrakcyjnymi (niebieskie linie) i amorficznymi halo (czerwone linie).

W celu oceny stabilności termicznej i termooksydacyjnej kopolimerów statystycznych, wykonano pomiary TGA w atmosferze obojętnej (argon) oraz w atmosferze utleniającej (suche syntetyczne powietrze). Po uzyskaniu krzywych ubytku masy w trakcie ogrzewania, wyznaczono temperatury 5% ($T_{5\%}$), 15% ($T_{15\%}$) i 50% ($T_{50\%}$) ubytku masy, oraz temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy (T_{DTG}). Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 57-58, oraz w tabeli 17.



Rysunek 57. Zależność ubytku masy i pochodnej ubytku masy w funkcji temperatury (TG i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTAd w atmosferze inertnej (a) i utleniającej (b).



Rysunek 58. Zależność ubytku masy i pochodnej ubytku masy w funkcji temperatury (TGA i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTDod w atmosferze inertnej (a) i utleniającej (b).

Kopolimery PTFcoPTAd oraz PTFcoPTDod charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną i termooksydacyjną. Do ponad 300 °C nie zauważono żadnych spadków masy, co wskazuje na to, że mogą być stabilne termicznie podczas przetwórstwa. W atmosferze obojętnej początek ubytku masy zachodzi w niższych temperaturach dla kopolimerów PTFcoPTAd (tabela 17). Kopolimer PTF55PTAd charakteryzuje się $T_{5\%}$ niższą o ponad 30 °C niż homopolimer PTF. Odwrotną zależność zauważono w przypadku kopolimerów PTFcoPTDod, gdzie kopolimer PTF55PTDod ma temperaturę początku rozkładu nieznacznie wyższą niż PTF. Taka różnica stabilności termicznej w zależności od długości łańcucha jednostek alifatycznych kwasów

dikarboksylowych jest związana ze stabilnością homopolimerów PTA_d i PTD_od. Zgodnie z danymi literaturowymi T_{DTG} dla homopolimeru PTA_d wynosi 385 °C [215], a zatem jest niższa niż uzyskana T_{DTG} dla PTF. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego T_{DTG} homopolimerów alifatycznych rośnie [182,183]. Uzyskane wyniki wskazują, że podobnie jak kopolimery PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb (rozdział 7.1.1.2), kopolimery PTF_{co}PTA_d i PTF_{co}PTD_od charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Najwyższą stabilnością termiczną zgodnie z oczekiwaniami charakteryzował się kopolimer PTF55PTD_od, dla którego T_{DTG} była o 18 °C wyższa niż dla PTF. W atmosferze utleniającej proces degradacji badanych kopolimerów przebiegał dwuetapowo (rysunki 57b, 58b). Pierwszy etap związany z rozpadem głównego łańcucha zachodzi w przedziale temperatur od 330 °C do ok 450 °C. Podobnie jak w atmosferze obojętnej kopolimery PTF_{co}PTD_od, w przeciwieństwie do kopolimerów PTF_{co}PTA_d charakteryzują się wyższymi temperaturami ubytków masy niż PTF. Bezpośrednio po pierwszym etapie degradacji zachodzi drugi etap związany z rozkładem pozostałości, który kończy się w temperaturach między 540 °C a 575 °C w zależności od materiału. Z otrzymanych danych TGA wyznaczono ilość pozostałości w 600°C, która wynosiła między 3,7% a 9,2% w argonie i między 0,3% a 2,8% w powietrzu.

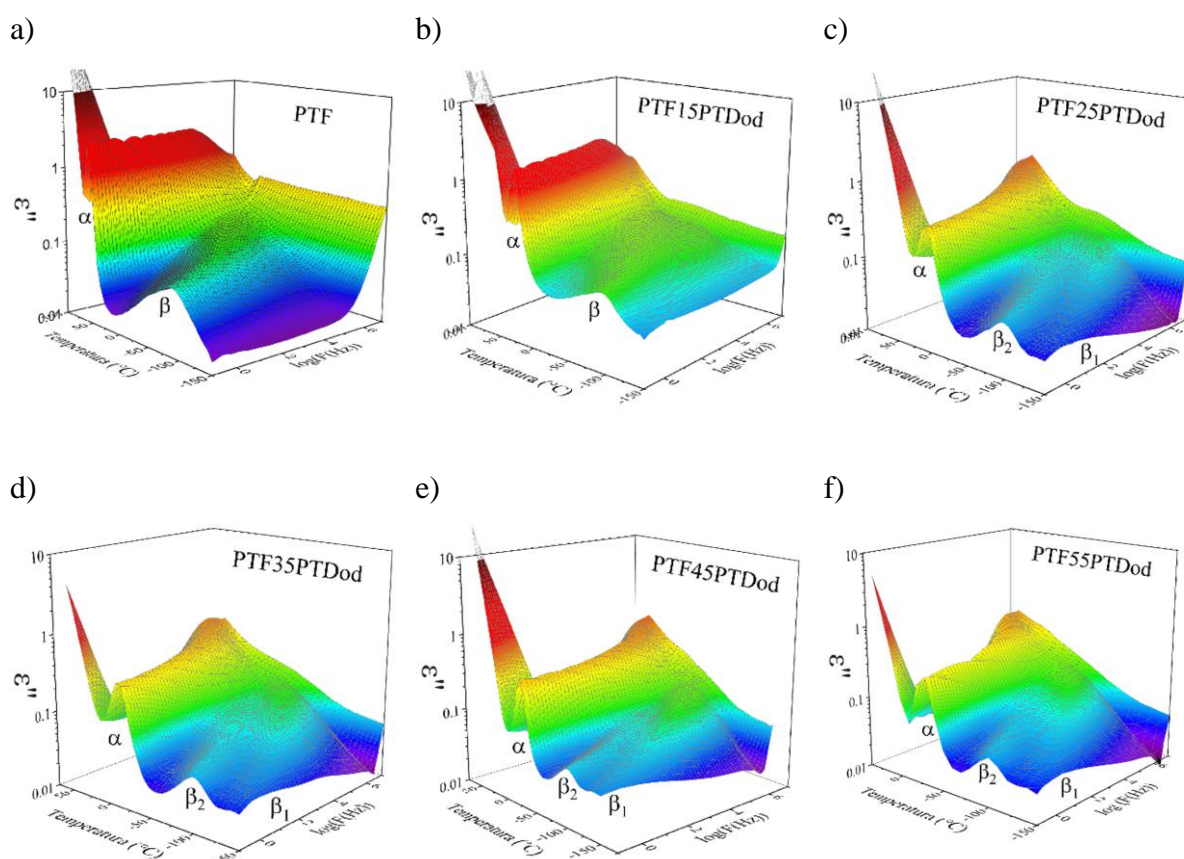
Tabela 17. Dane TGA dla PTF i kopolimerów PTF_{co}PTA_d, i PTF_{co}PTD_od.

Próbka	Argon					Powietrze					
	T _{d5%} (°C)	T _{d15%} (°C)	T _{d50%} (°C)	T _{DTG} (°C)	R ₆₀₀ (%)	T _{d5%} (°C)	T _{d15%} (°C)	T _{d50%} (°C)	T _{DTG1} (°C)	T _{DTG2} (°C)	R ₆₀₀ (%)
PTF	364	377	393	391	4,4	360	376	396	393	491	2,5
PTF15PTA _d	360	377	396	394	6,8	360	375	395	391	481	1,0
PTF25PTA _d	349	375	397	395	8,1	356	376	392	391	481	0,3
PTF35PTA _d	340	371	395	394	3,7	348	375	397	394	490	0,6
PTF45PTA _d	336	362	395	395	7,3	342	371	396	394	490	1,2
PTF55PTA _d	333	355	387	388	4,3	332	359	392	391	491	1,5
PTF5PTD _o	367	379	397	394	8,0	361	376	396	393	492	2,8
PTF15PTD _o	363	378	397	396	4,9	363	378	397	395	519	1,1
PTF25PTD _o	370	382	401	397	9,2	360	380	401	397	527	1,4
PTF35PTD _o	370	384	405	400	9,2	369	383	403	400	525	1,2
PTF45PTD _o	368	384	406	402	6,2	364	380	403	399	515	1,1
PTF55PTD _o	370	386	411	406	7,8	367	382	404	398	512	2,4

T_{d5%}, T_{d15%}, T_{d50%} - temperatury odpowiadające odpowiedni 5, 15 lub 50% ubytku masy; T_{DTG} – temperatura przy której szybkość ubytku masy była największa; R₆₀₀ – pozostałość w temperaturze 600 °C.

7.1.2.3 Ruchliwość molekularna

Spektroskopię dielektryczną wykorzystano do oceny ruchliwości molekularnej kopolimeru z najdłuższym łańcuchem alifatycznym (10x -CH₂-) pomiędzy grupami karboksylowymi kwasu alifatycznego tj. z udziałem kwasu dodekanodiowego. Wartości strat dielektrycznych (ϵ'') w funkcji temperatury i częstotliwości dla homopolimeru PTF i kopolimerów PTF_{co}PTDod przedstawiono na rysunku 59. Dynamika molekularna w niskich temperaturach, (poniżej T_g) zdominowana jest przez relaksacje drugorzędowe (β relaksacje). Przyczyną tych relaksacji drugorzędowych są zarówno procesy wewnątrzcząsteczkowe jak i międzymolekularne odzwierciedlające odpowiednio ruchliwość fragmentów cząsteczki. PTF oraz kopolimery zawierające do 15 % mol. PTDod wykazują pojedynczą β relaksację, podczas gdy kopolimery z większym udziałem PTDod wykazują dwie relaksacje β_1 i β_2 . β relaksacje widoczne są w temperaturach poniżej T_g i wraz ze wzrostem temperatury przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości.

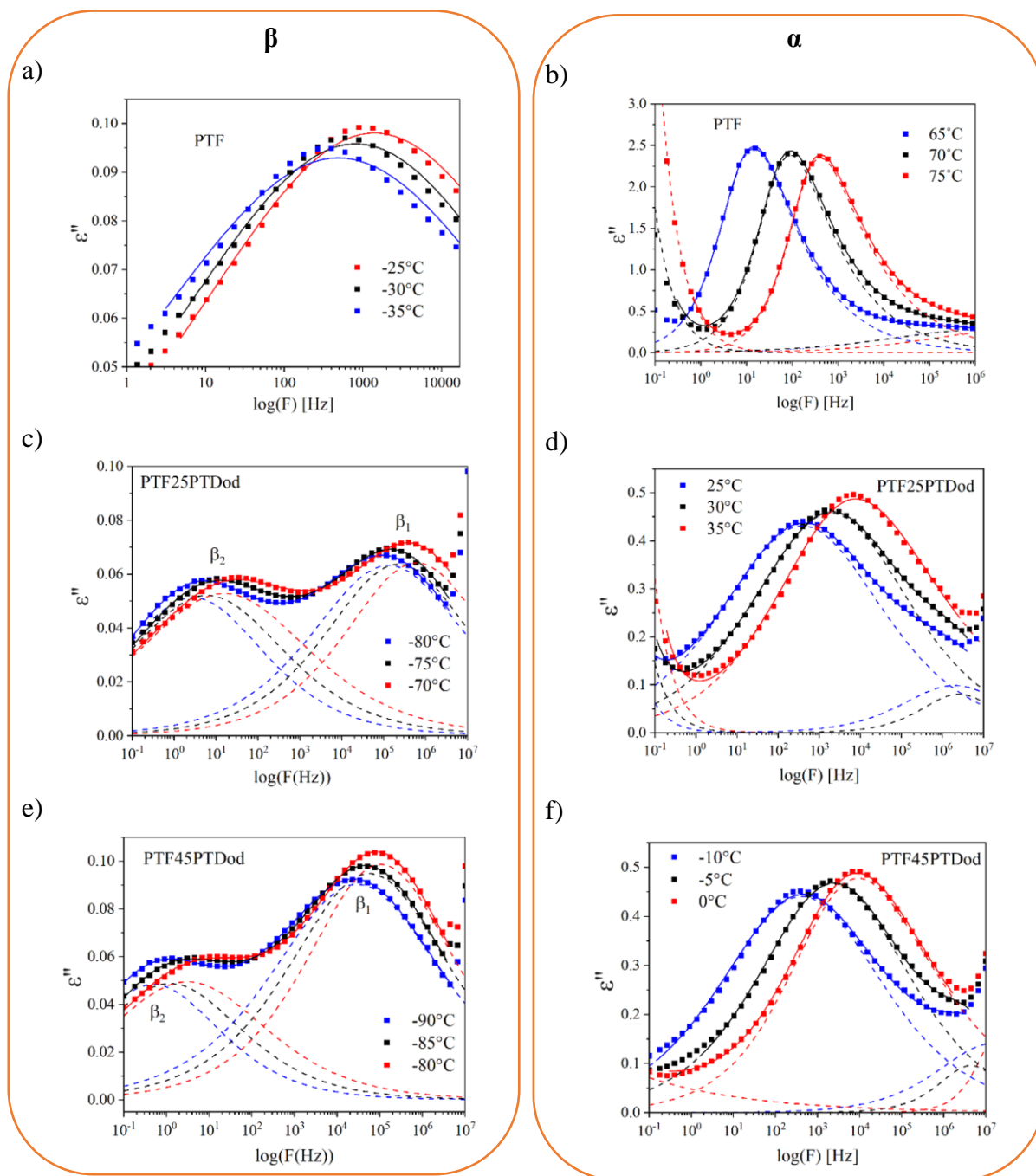


Rysunek 59. Straty dielektryczne (ϵ'') w funkcji temperatury i częstotliwości dla homopolimeru PTF (a) i kopolimerów PTF_{co}PTDod (b-f).

Jak już wspomniano w rozdziale 7.1.1.3, β relaksacje związane są z lokalną dynamiką tj. w przypadku badanych materiałów z obrotem ugrupowania estrowego (-C(O)O-) [190,216]. Obecność dwóch relaksacji β w przypadku kopolimerów PTF $_{co}$ PTDod zawierających od 15 % mol. PTDod związana jest z ruchliwością ugrupowania estrowego (-C(O)O-) wokół wiązania łączącego go z łańcuchem głównym, z jednej strony z glikolem propylenowym, a z drugiej strony z pierścieniem furanowym (relaksacja β_2) lub z jednej strony z glikolem propylenowym, a z drugiej z łańcuchem kwasu dodekanodiowego (relaksacja β_1). α -relaksacja związana jest natomiast z ruchami segmentów łańcuchów powyżej temperatury zeszklenia [194,217]. Intensywność pików α w wysokich temperaturach gwałtownie spada, co związane jest ze zwiększeniem stopnia krystaliczności próbki. Jak zauważono, wraz ze wzrostem udziału PTDod, wszystkie widoczne relaksacje przesuwają się w stronę niższych wartości temperatur.

Na rysunku 60 przedstawiono zależności ϵ'' w funkcji częstotliwości ($\log(F)$) dla wybranych temperatur, dla PTF i przykładowych kopolimerów PTF $_{co}$ PTDod (PTF25PTDod i PTF45PTDod). Liniami przerywanymi przedstawione zostały dopasowania danych eksperymentalnych zgodnie z równaniem Havriliaka-Negami (równanie 3, rozdział 6.3). Przy dopasowywaniu pików relaksacyjnych α uwzględniono sygnał wynikający z przewodnictwa elektrycznego oraz wkład wynikający z β -relaksacji (linie przerywane). Wartości parametru c (relaksacja β) zostały ustalone na 1. Linie ciągłe obrazują całkowite dopasowanie. Analogicznie sporządzono dopasowania relaksacji pozostałych składów kopolimerów PTF $_{co}$ PTDod (rysunek 2S). Na przedstawionych przykładowych krzywych wyraźnie widać, że wraz ze wzrostem temperatur, piki relaksacyjne przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości.

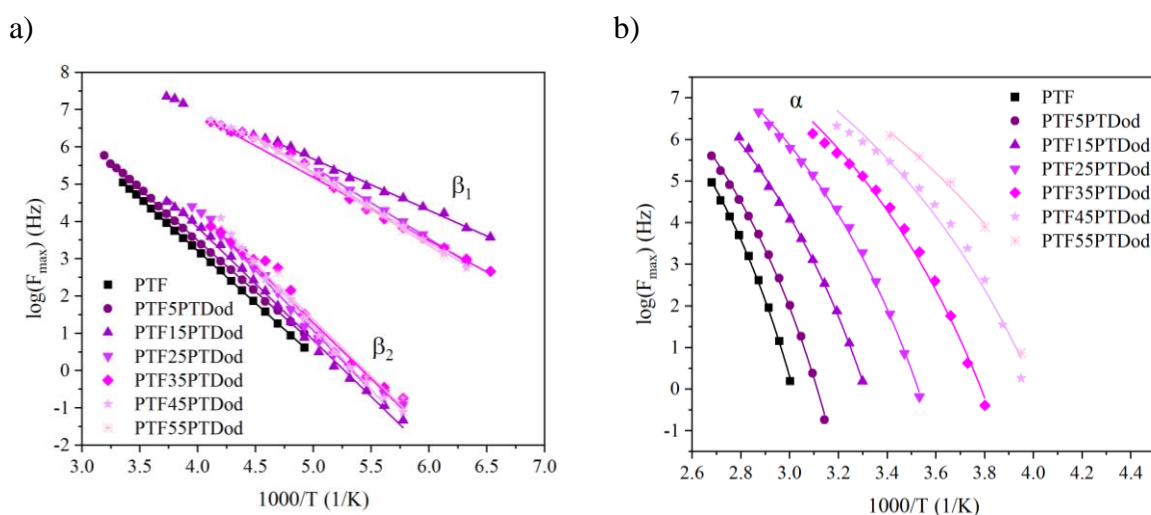
Jak już wspomniano wcześniej w przypadku PTF stwierdzano występowanie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych jak i międzymolekularnych takich jak wiązania wodorowe i oddziaływanie π - π pomiędzy pierścieniami furanowymi, które są odpowiedzialne za ograniczenie ruchliwości molekularnej makrocząsteczki [193,194]. W przypadku kopolimerów PTF $_{co}$ PTDod, udział PTDod z długim łańcuchem alifatycznym przyczynia się do zwiększonej ruchliwości molekularnej łańcuchów kopolimerów, co odzwierciedla się w widocznych dwóch relaksacjach β i we wzroście intensywności relaksacji β_2 wraz ze wzrostem udziału jednostek PTDod w kopolimerze. Można stwierdzić, że β -relaksacja opisuje oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe związane z rotacją grup karboksylowych -C(O)O- w sekwencjach furanowych i w sekwencjach dodekanodianowych.



Rysunek 60. Wykresy izotermiczne strat dielektrycznych (ϵ'') w funkcji częstotliwości dla relaksacji β i α dla PTF i wybranych kopolimerów PTFcoPTDod.

W tabeli 18 przedstawiono wartości energii aktywacji wyznaczone w oparciu o dopasowanie danych eksperymentalnych procesów relaksacji β równaniem Arrheniusa (równanie 4, rozdział 6.3, rysunek 61a), jak również wartości współczynnika kruchości D i temperatury „idealnego” przejścia szklistego T_0 , wyznaczone dla α -relaksacji w o oparciu o równanie Vogel’a-Fulcher’a-Tamman’a (VFT) (równanie 5, rozdział 6.3, rysunek 61b). We wszystkich badanych materiałach widoczna jest relaksacja β_2 , której energia aktywacji mieści się w przedziale od 52 do 65 kJ/mol. Kopolimery zawierające od 15% mol. PTDod

charakteryzują się podwójną relaksacją β_1 i β_2 . Energie aktywacji relaksacji β_1 przyjmują niższe wartości niż β_2 , mieszcząc się w zakresie 26 – 37 kJ/mol. Brak relaksacji β_1 w PTF oraz kopolimerze PTF5PTDod, wskazuje na to, że jej źródłem są elastyczne łańcuchy alifatyczne. Dopasowanie relaksacji α zgodnie z równaniem VFT pozwoliło na wyznaczenie parametru pozwalającego na oszacowanie kruchości materiału (D) oraz tzw. temperatury Vogel'a (T_0). Wraz ze wzrostem udziału PTDod w kopolimerze wartości D zwiększały się, co oznacza zmniejszenie kruchości materiału. Uzyskane wyniki wartości D są więc zgodne z oczekiwaniami, gdyż udział alifatycznych kwasów dikarboksylowych wpływają na zwiększenie elastyczności materiału. Temperatury T_0 wraz ze wzrostem PTDod, zmniejszały się, co jest związane ze obniżaniem się T_g kopolimerów.



Rysunek 61. Zależność częstotliwości relaksacji β (a) i α (b) od odwrotności temperatury dla kopolimerów PTFcoPTDod wraz z uzyskanymi dopasowaniami zgodnie z równaniami Arrheniusa i VFT (równania 4 i 5, rozdział 6.3).

Tabela 18. Parametry relaksacyjne kopolimerów PTFcoPTDod wyznaczone z dopasowań równania Arrheniusa (β) i VFT (α).

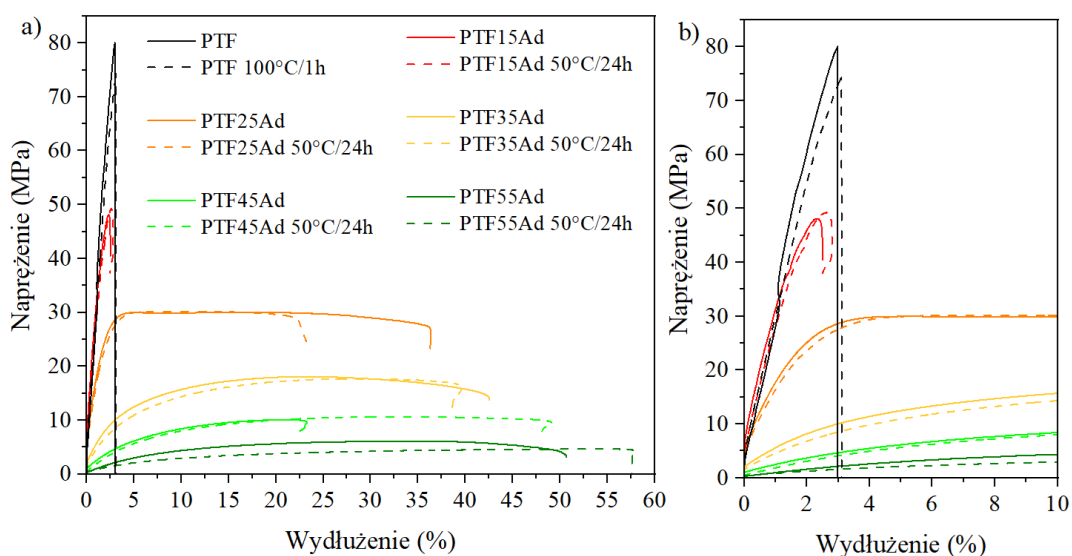
	E_a (kJ/mol)		D	T_0 (°C)
	β_1	β_2		
PTF	-	$53,9 \pm 0,1$	$7,85 \pm 0,12$	$-9,5 \pm 1,0$
PTF5PTDod	-	$52,6 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,12$	$-21,4 \pm 0,9$
PTF15PTDod	$26,4 \pm 0,5$	$57,9 \pm 0,8$	$8,88 \pm 0,14$	$-39,3 \pm 1,0$
PTF25PTDod	$36,8 \pm 0,3$	$61,7 \pm 1,3$	$8,57 \pm 0,14$	$-52,0 \pm 0,9$
PTF35PTDod	$32,4 \pm 0,3$	$57,3 \pm 1,7$	$9,37 \pm 0,33$	$-71,3 \pm 2,0$
PTF45PTDod	$36,2 \pm 0,4$	$65,0 \pm 1,3$	$9,99 \pm 0,62$	$-85,4 \pm 3,5$
PTF55PTDod	$36,9 \pm 0,6$	$58,4 \pm 7,0$	$12,15 \pm 1,49$	$-105,7 \pm 8,0$

E_a – energia aktywacji; D – parametr pozwalający oszacować kruchość materiału; T_0 - temperatura „idealnego” przejścia szklanego, odpowiadająca nieskończenie długim czasom relaksacji (temperatura Vogel'a).

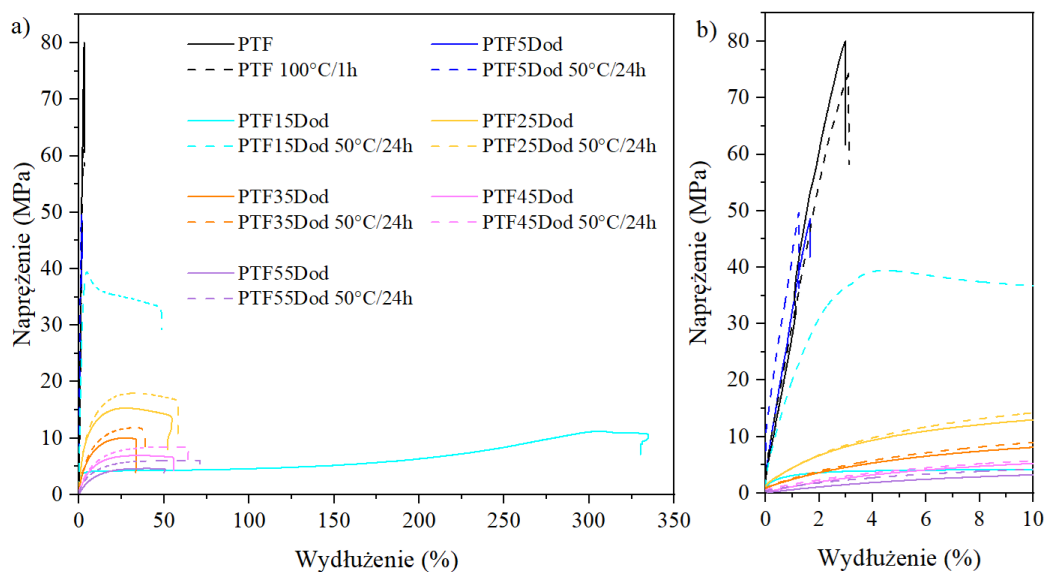
7.1.2.4 Właściwości fizykochemiczne

Właściwości mechaniczne kopolimerów statystycznych PTFcoPTAd i PTFcoPTDod zostały zbadane podczas statycznego rozciągania filmów przechowywanych w temperaturze pokojowej oraz dla wygrzewanych w 50 °C przez 24 godz.. Reprezentatywne krzywe naprężenie-wydłużenie przedstawiono na rysunkach 62-63. Z uzyskanych krzywych rozciągania wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie przy zerwaniu, wydłużenie przy zerwaniu oraz moduł Young'a materiałów, a otrzymane dane zestawiono w tabeli 19.

Kopolimery z najmniejszym udziałem molowym PTAd i PTDod w kopolimerze podobnie jak PTF, charakteryzowały się dużą sztywnością i kruchością, co wynika z wysokich wartości modułu Young'a, a ich wydłużenie przy zerwaniu nie przekroczyło 3%. Wraz ze wzrostem udziału PTAd lub PTDod charakter krzywych naprężenie-wydłużenie uległ znacznej zmianie i widoczny jest znaczący spadek wytrzymałości na zerwanie oraz modułu Younga (rysunek 64). Największym wydłużeniem charakteryzował się kopolimer PTF15PTDod, który wykazywał ponad 100 krotnie większe wydłużenie przy zerwaniu niż homopolimer PTF. Obecność PTDod wpływa na spadek sztywności materiału i wzrost jego elastyczności, równocześnie przyczyniając się do obniżenia T_g , przez co wzrasta stopień krystaliczności kopolimerów. Zgodnie z omówionymi wcześniej wynikami uzyskanymi z DSC, kopolimer PTF15PTDod jest amorficzny, natomiast kopolimery z większym udziałem jednostek PTDod są semikrystaliczne, dlatego jedynie w przypadku tej kompozycji wydłużenie przy zerwaniu było wyraźnie większe. Krótkie łańcuchy alifatyczne jednostek PTAd w mniejszym stopniu wpływały na zwiększenie elastyczności i ich wydłużenie przy zerwaniu nie przekroczyło 30%.



Rysunek 62. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTAd przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzewaniu.

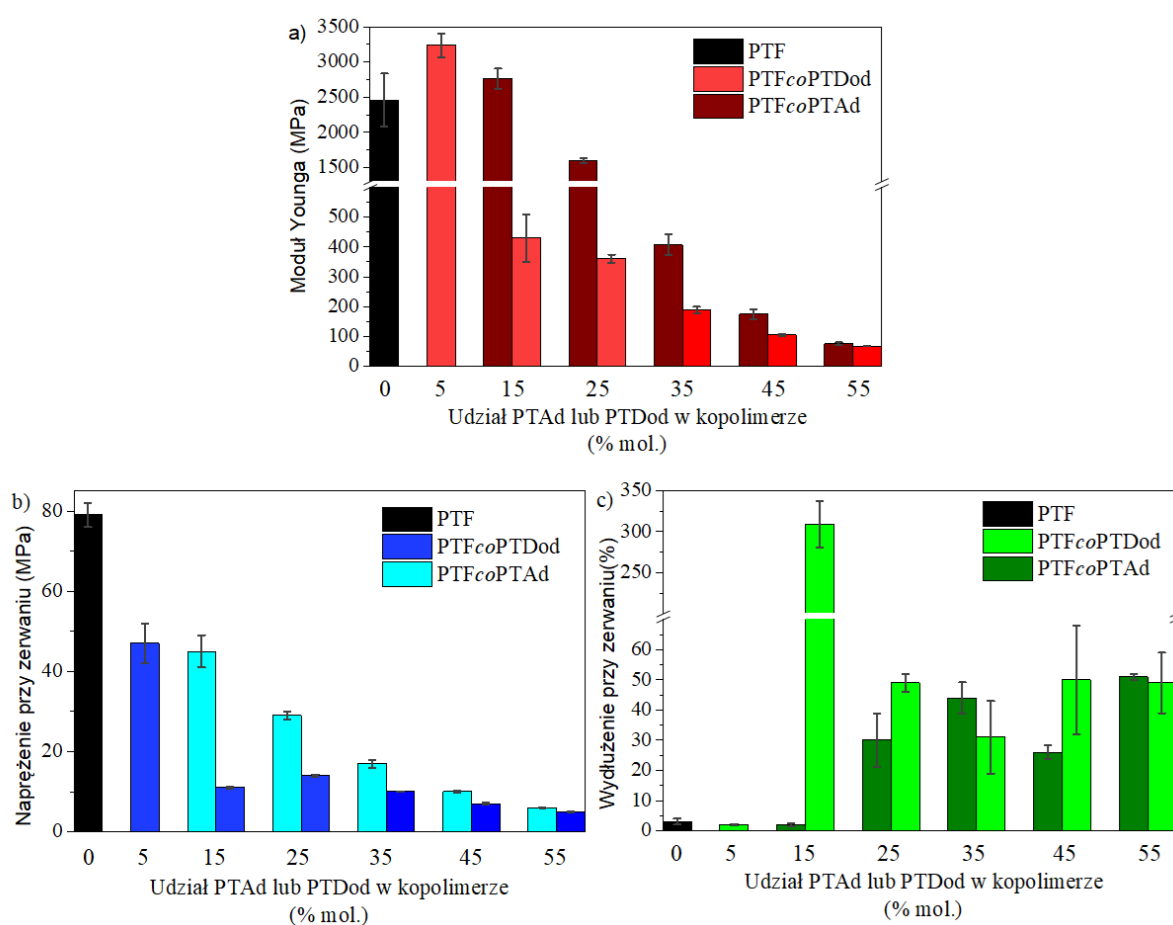


Rysunek 63. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTDod przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.

Tabela 19. Właściwości wytrzymałościowe PTF i kopolimerów PTFcoPTAd/PTDod przed i po wygrzaniu.

Materiał	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Moduł Younga [Mpa]
PTF	79 ± 3	79 ± 3	3 ± 0,2	2460 ± 376
PTF, 100 °C, 1 h	73 ± 1	73 ± 1	3 ± 0,4	2707 ± 164
PTF15Ad	45 ± 4	45 ± 4	2 ± 0,5	2765 ± 143
PTF15Ad, 50 °C, 24 h	48 ± 4	48 ± 4	2 ± 1	2869 ± 190
PTF25Ad	30 ± 9	29 ± 1	30 ± 9	1596 ± 35
PTF25Ad, 50 °C, 24 h	31 ± 1	31 ± 1	24 ± 4	1501 ± 57
PTF35Ad	18 ± 1	17 ± 1	44 ± 5,19	407 ± 35
PTF35Ad, 50 °C, 24 h	18 ± 1	17 ± 1	45 ± 12	364 ± 24
PTF45Ad	10 ± 0,2	10 ± 0,2	26 ± 2,34	174 ± 18
PTF45Ad, 50 °C, 24 h	10 ± 1	10 ± 1	43 ± 5	141 ± 16
PTF55Ad	6 ± 0,1	6 ± 0,1	51 ± 0,95	75 ± 5
PTF55Ad, 50 °C, 24 h	5 ± 0,5	5 ± 0,5	50 ± 7	63 ± 10
PTF5Dod	47 ± 5	47 ± 5	2 ± 0,3	3241 ± 168
PTF5Dod, 50 °C, 24 h	51 ± 2	51 ± 2	2 ± 0,3	3234 ± 404
PTF15Dod	11 ± 0,3	11 ± 0,3	309 ± 28	430 ± 79
PTF15Dod, 50 °C, 24 h	40 ± 1	34 ± 1	41 ± 7	2060 ± 163
PTF25Dod	15 ± 0,4	14 ± 0,3	49 ± 3	360 ± 14
PTF25Dod, 50 °C, 24 h	18 ± 0,3	16 ± 0,2	56 ± 10	378 ± 17
PTF35Dod	10 ± 0,1	10 ± 0,1	31 ± 12	188 ± 11
PTF35Dod, 50 °C, 24 h	12 ± 0,2	12 ± 0,2	38 ± 4	190 ± 14
PTF45Dod	7 ± 0,2	7 ± 0,2	50 ± 18	105 ± 4
PTF45Dod, 50 °C, 24 h	8 ± 0,1	8 ± 0,1	66 ± 10	106 ± 5
PTF55Dod	5 ± 0,1	5 ± 0,1	49 ± 10	67 ± 0,3
PTF55Dod, 50 °C, 24 h	6 ± 0,3	6 ± 0,3	63 ± 16	81 ± 2

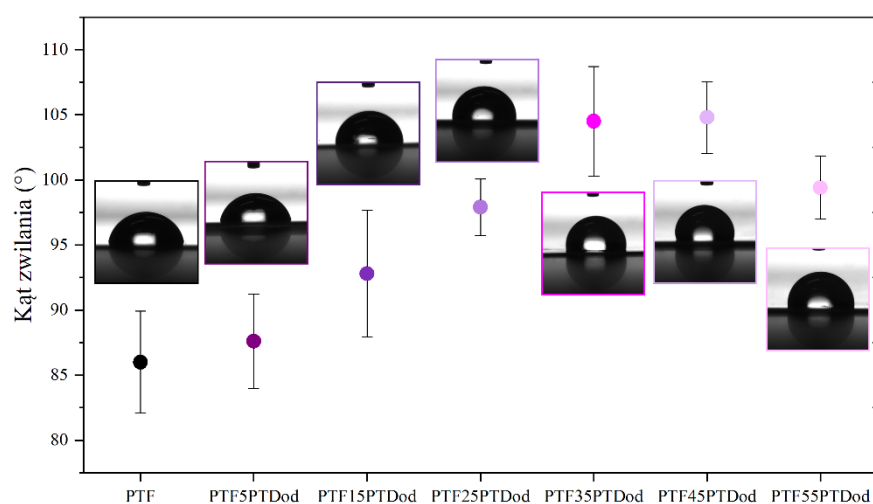
Po wygrzaniu kopolimery charakteryzowały się większą wytrzymałością na rozciąganie, oraz w przypadku kopolimerów PTF_{co}PTDod wyższymi wartościami modułu Young'a (tabela 19). Największa zmiana zaszła w kopolimerze PTF15PTDod. Przed wygrzaniem charakteryzował się on wyjątkowo dużym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu do reszty badanych materiałów, natomiast po wygrzaniu stał się sztywniejszy. Jego moduł Young'a wzrósł niemal 5-krotnie, natomiast wydłużenie przy zerwaniu zmalało ponad 7-krotnie. Powodem takich zmian był znaczny wzrost stopnia krystaliczności kopolimeru PTF15PTDod. Dla kopolimeru PTF15PTDod różnica pomiędzy temperaturą wygrzewania a T_g, była największa spośród badanych materiałów które w temperaturze pokojowej były amorficzne.



Rysunek 64. Porównanie wartości modułu Younga (a), naprężenia przy zerwaniu (b) i wydłużenia przy zerwaniu (c) PTF oraz kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod.

Dla kopolimerów PTF_{co}PTDod zmierzony został kąt zwilżalności. Uzyskane wyniki Wartości kąta zwilżania przedstawiono na rysunku 65. Kąt zwilżalności dla PTF wynosi $86^\circ \pm 3^\circ$. Kopolimery PTF_{co}PTDod są bardziej hydrofobowe niż PTF, jednak średni kąt zwilżania nie przekracza 105° . Wraz ze wzrostem udziału PTDod do 35% mol w kopolimerze obserwuje

się wzrost hydrofobowości, co przejawia się wzrostem kąta zwilżalności od 86° do 104°. Następnie obserwuje się obniżenie wartości kąta zwilżalności przy udziale PTDod powyżej 35% mol, co najprawdopodobniej może być związane z inwersją fazową (przewaga fazy od PTDod), niemniej wartości te są wyższe niż dla PTF. Wzrost hydrofobowości kopolimerów z udziałem PTDod wynika z obecności dłuższych apolarnych łańcuchów w których grupy hydrofilowe (C(O)O) są zlokalizowane w większych od siebie odległościach niż w przypadku kopolimerów z udziałem kwasu suberynowego i sebacynowego (rysunek 39, rozdział 7.1.1.4). W przypadku furanowych poliestrów z diolami o różnych długościach łańcucha alifatycznego ((-CH₂-)_n, n= 6, 8, 10, 12) zaobserwowano wzrost hydrofobowości poliestru, co przejawiało się wzrostem kąta zwilżalności od 95,6° do 107° [218].



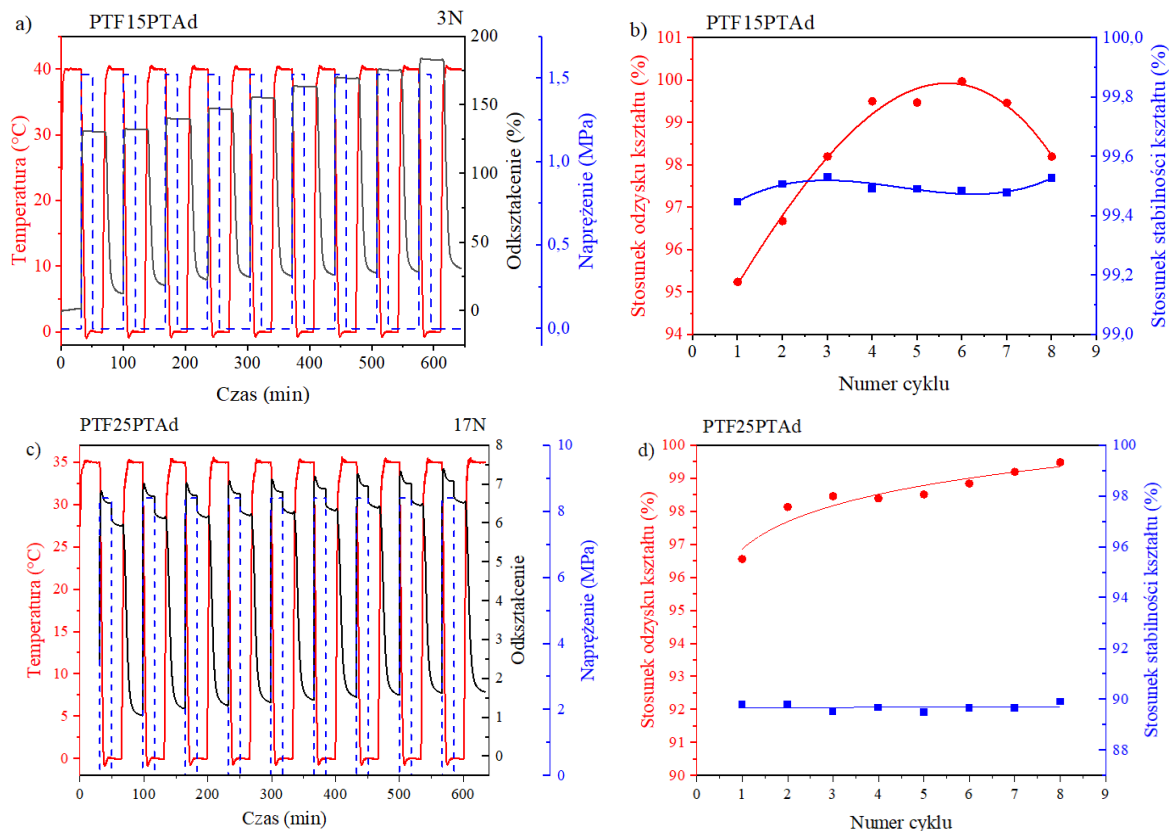
Rysunek 65. Kąt zwilżania dla PTF i kopolimerów PTFcoPTDod.

7.2.5 Termicznie indukowany efekt pamięci kształtu

Kopolimery statystyczne PTFcoPTAd i PTFcoPTDod zawierające 15 i 25% mol. PTAd lub PTDod wykazywały termicznie indukowany efekt pamięci kształtu. W celu oceny stabilności kształtu tymczasowego, oraz powrotu do kształtu pierwotnego, wykonano pomiary 8 cykli pamięci kształtu próbek w postaci filmów.

Na rysunku 66 przedstawiono cykle termomechaniczne uzyskane dla kopolimerów PTF15PTAd i PTF25PTAd. Kopolimer PTF15PTAd odkształcany był w temperaturze 40 °C, czyli o 10 °C powyżej T_g. Obliczone wartości stosunku odzysku kształtu (R_r) oraz stosunku stabilności kształtu (R_f) wskazują, że kształt tymczasowy próbki jest wysoce stabilny niezależnie od numeru cyklu i próbka powraca do kształtu tymczasowego z dużą efektywnością (rysunek 66b). Wartości R_r wzrastały wraz z kolejnymi cyklami osiągając maksimum w 6 cyklu wynoszące 99,9%, po czym nieznacznie zmalały. Wartości R_f mieściły się w zakresie od 99,4%

do 99,6%. Nieco gorszą stabilnością kształtu tymczasowego charakteryzowała się próbka PTF25PTAd, która była odkształcana w temperaturze 35 °C (17 °C powyżej T_g). W przypadku tego kopolimeru uzyskano wysokie wartości R_r , które wzrastały aż do 99,5% oraz wartości R_f , które niezależnie od cyklu wynosiły między 89,5% a 90,0%.

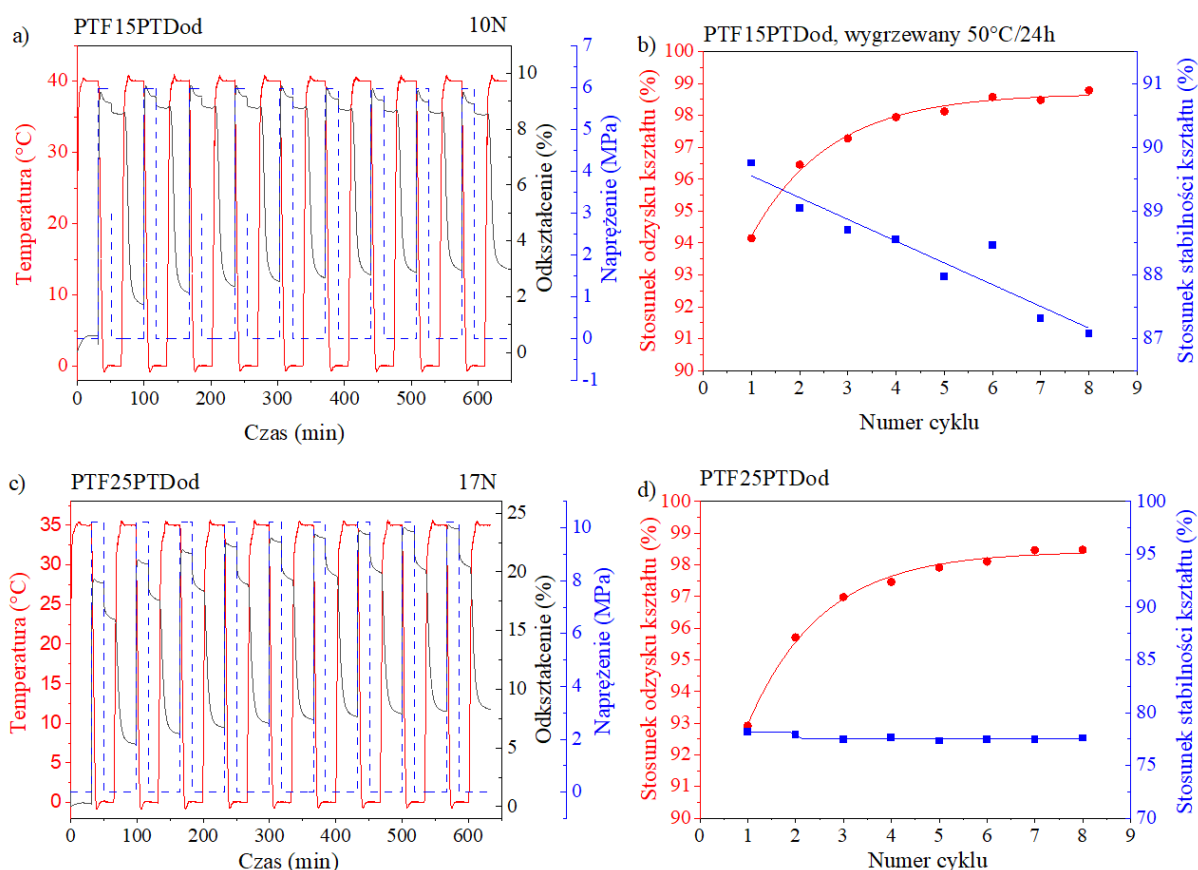


Rysunek 66. Zależności naprężenia, odkształcenia i temperatury, otrzymane podczas 8 cykli termomechanicznego obciążania kopolimerów PTF15PTAd (a) i PTF25PTAd (c) wraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).

Cykle termomechaniczne kopolimerów PTF15PTDod i PTF25PTDod przedstawiono na rysunku 67. Kopolimer PTF15PTDod odkształcany był w temperaturze 40 °C (17 °C powyżej T_g). W ciągu 8 cykli eksperymentalnych stabilność kształtu tymczasowego zmalała o ponad 2%. Po uzyskaniu kształtu tymczasowego i ponownym ogrzaniu próbki, próbka powracała do pierwotnego kształtu w ponad 94%, uzyskując najwyższą wartość R_r wynoszącą 98,8% w ostatnim badanym cyklu. Można stwierdzić, że przeprowadzenie wstępnej obróbki poprzez tzw. trenowanie, czyli wstępną realizację kilku cykli termomechanicznego obciążania, spowoduje, że w zastosowaniach można otrzymać wysokie parametry odzyskiwania kształtu. Kopolimer PTF25PTDod podczas badania ogrzewany był do temperatury wyższej o 33 °C niż jego T_g . Pomimo tego, że materiał ten charakteryzował się niższymi wartościami R_f niż kopolimer PTF15PTDod, wynoszącymi trochę ponad 77%, jego wartości R_f były stabilne i niezmiennie niezależnie od numeru cyklu. Uzyskane wartości R_r , podobnie jak w przypadku

reszty badanych materiałów wykazujących termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, wzrastały wraz z kolejnymi cyklami aż do wartości 98,5%.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunkach 66 i 67 przebadane pod kątem pamięci kształtu kopolimery cechują się wyjątkowo dobrymi stosunkami odzysku kształtu, które niezależnie od numeru cyklu, oraz kompozycji wynosiły ponad 90%. Szczególnie kopolimer PTF15PTAd charakteryzował się wysokimi wartościami parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu, co jest istotne w przypadku zastosowań praktycznych tego materiału.



Rysunek 67. Zależności naprężenia, odkształcenia i temperatury otrzymane podczas 8 cykli termomechanicznego obciążania kopolimerów PTF15PTDod (a) i PTF25PTDod (c) oraz z obliczonymi wartości stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).

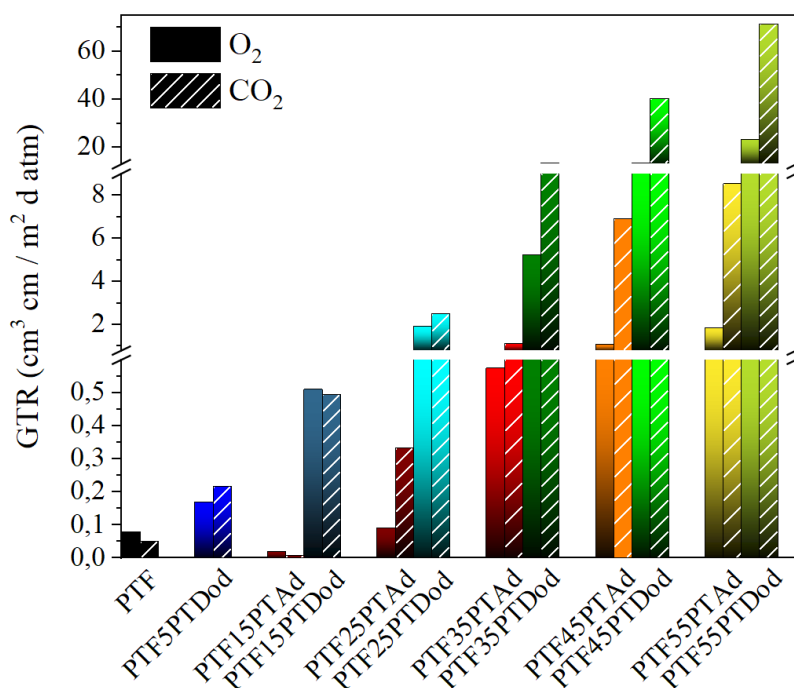
7.1.2.6 Właściwości barierowe

Kopolimery statystyczne PTFcoPTAd oraz PTFcoPTDod zbadano pod kątem właściwości barierowych na przepuszczalność tlenu i dwutlenku węgla. Uzyskane wyniki szybkości przenikalności obu gazów przedstawiono na rysunku 68 oraz w tabeli 3S. Obecność komonomerów alifatycznych kwasów dikarboksyłowych w kopolimerze przyczynia się do zwiększenia objętości swobodnej, co przy pewnych ich udziałach nie pozostaje bez wpływu na

ich właściwości barierowe. Jak już wspomniano w rozdziale 7.1.1.6 poświęconemu właściwościom barierowym kopolimerów PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb, na wartości objętości swobodnej, a tym samym na przepuszczalność gazów wpływa m. in. stopień krystaliczności i T_g. Polimery amorficzne charakteryzujące się T_g powyżej temperatury pokojowej wykazują zazwyczaj dobrą barierowością, wynikającą z niższych wartości FFV, oraz ograniczonej ruchliwości łańcuchów [219]. Z drugiej strony dyfuzja gazów przez filmy polimerowe o wysokim stopniu krystaliczności jest utrudniona, ze względu na barierę jaką stanowi faza krystaliczna. Uporządkowane upakowanie łańcuchów oraz ich ograniczona ruchliwość sprawiają, że polimery semikrystaliczne często charakteryzują się lepszymi właściwościami barierowymi niż polimery amorficzne. Przykładowo semikrystaliczny PET (x_c=40%) wykazuje ponad 3-krotnie mniejszą przepuszczalność O₂ i prawie 2-krotnie mniejszą przepuszczalność CO₂ niż PET amorficzny [203]. Poza fazą amorficzną i krystaliczną, możliwe jest powstawanie innej, pośredniej formy uporządkowania zwanej mezofazą. Mezofaza jest niezwykle skuteczna w blokowaniu przepływu gazów, jednak jej powstawanie jest silnie ograniczone przez istniejącą fazę krystaliczną. W konsekwencji w polimerach amorficznych istnieje większa zdolność do tworzenia mezofazy [137]. Polarny charakter pierścienia furanowego sprawia również, że furanowe poliestry i kopoliestry charakteryzują się wyjątkowo niskimi wartościami przepuszczalności gazów. Spośród badanych materiałów najlepszą barierowością charakteryzował się amorficzny kopolimer PTF15PTAd, homopolimer PTF oraz amorficzne kopolimery PTF5PTDod i PTF25PTAd. Kopolimer PTF15PTAd wykazuje 18 razy mniejszą przepuszczalność O₂ i 177 razy mniejszą przepuszczalność CO₂, natomiast filmy PTF25PTAd posiadają 4-krotnie lepszą barierowość w stosunku do O₂ i CO₂ w porównaniu do PET (tabela 3S). Kopolimer PTF55PTAd posiada gorsze właściwości barierowe niż PET, ale 3 razy lepsze w stosunku do O₂ i 9 razy lepsze w stosunku do CO₂ niż komercyjnie dostępny biodegradowalny kopolimer PBAT (Ecoflex). Długość łańcucha alifatycznego pomiędzy grupami karboksylowymi ma duże znaczenie na właściwości barierowe kopolimerów. Kopolimery PTF_{co}PTDod charakteryzują się gorszą barierowością niż kopolimery zawierające 4, 6 i 8 grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym o tych samych udziałach komonomerów kwasów dikarboksylowych (tabela 3S). Niemniej jednak, kopolimer PTF5PTDod wykazuje ponad 2-krotnie mniejszą przepuszczalność O₂ i ponad 6-krotnie mniejszą przepuszczalność CO₂ niż PET. Jak widać na rysunku 68, przepuszczalność CO₂ przez badane filmy polimerowe była większa niż O₂. Wyjątkiem były kopolimery PTF15PTAd i PTF15PTDod. Pomimo tego, że cząsteczki O₂ są mniejsze niż CO₂, to większe rozmiary CO₂ sprawiają, że jest to gaz który dyfunduje szybciej, dzięki wysokiemu współczynnikowi rozpuszczalności (sorpcji) w

materiale folii [203]. Zależność pomiędzy współczynnikiem przepuszczalności (P), współczynnikiem rozpuszczalności składnika gazowego w materiale (S) oraz współczynnikiem dyfuzji gazu przez materiał (D) opisuje model rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny (równanie 21) [203]:

$$P = D \cdot S \quad (21)$$

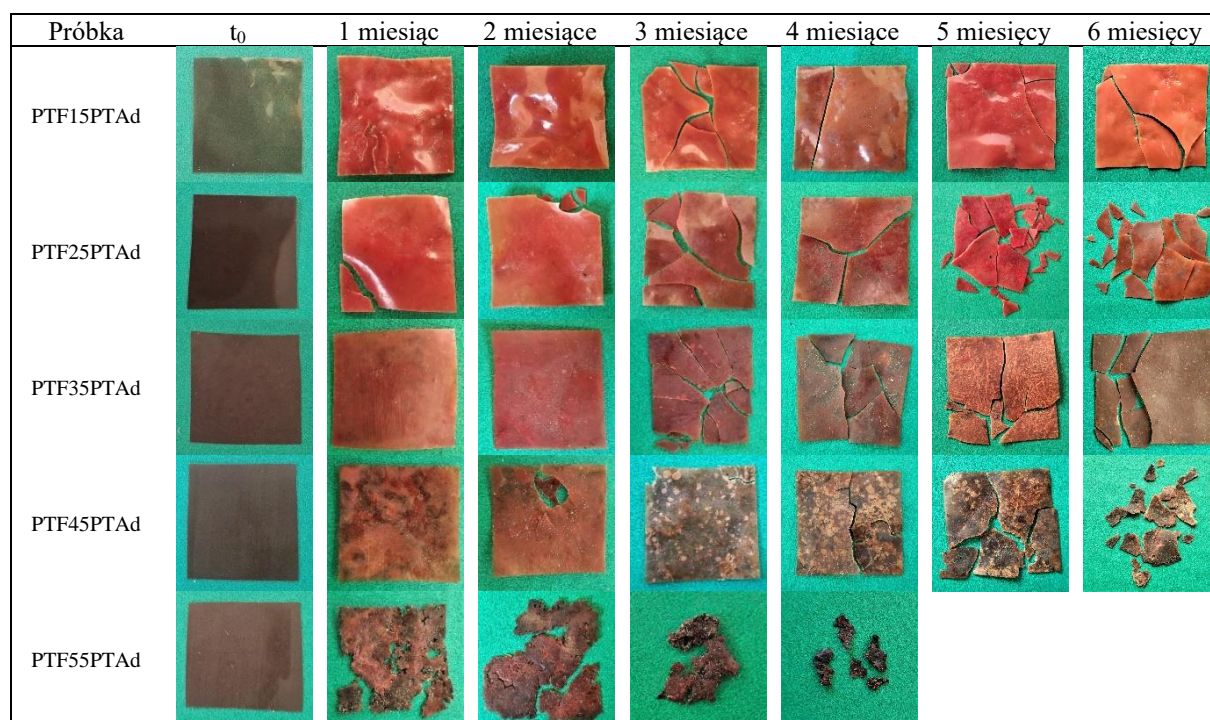


Rysunek 68. Wartości szybkości przenikalności O₂ i CO₂ PTF, kopolimerów PTFcoPTDod i kopolimerów PTFcoPTAd.

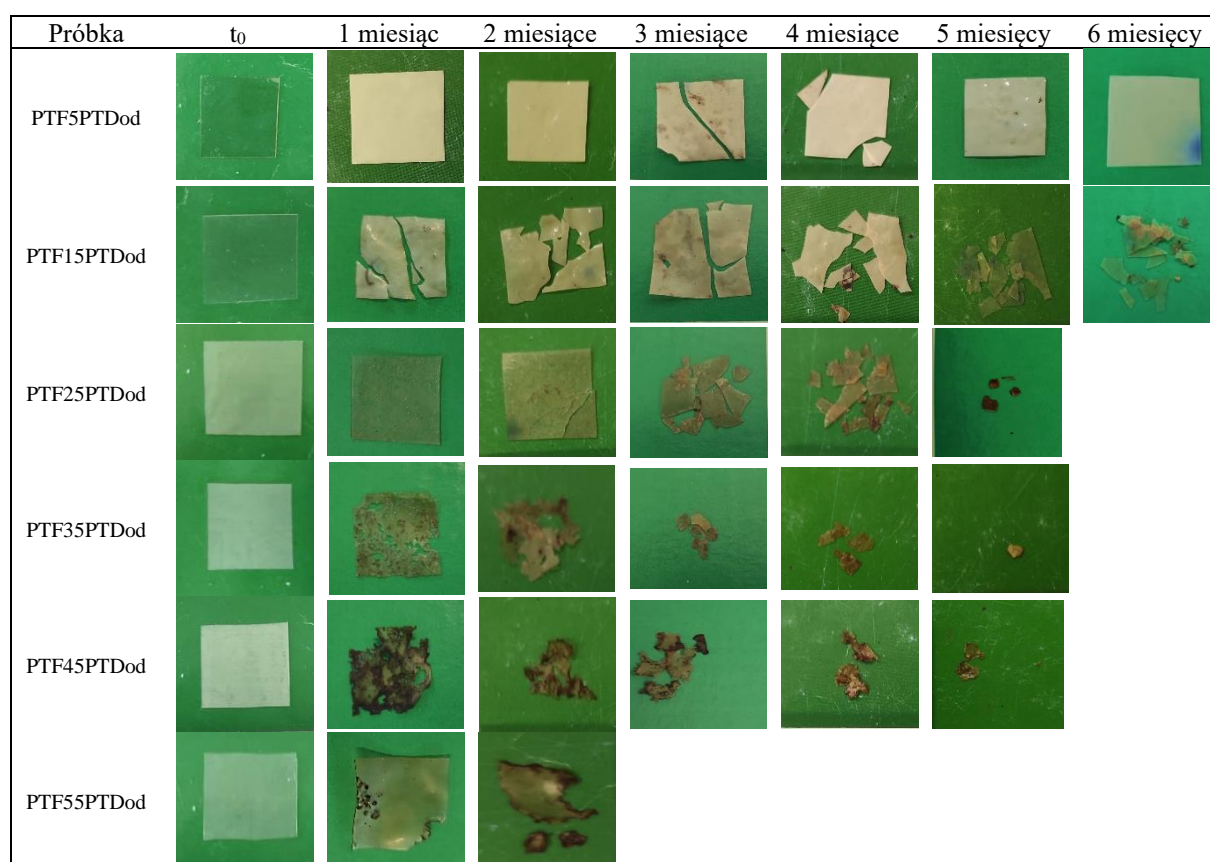
7.1.2.7 Biodegradacja w kompoście

Badania degradacji w kompoście kopolimerów statystycznych PTFcoPTAd oraz PTFcoPTDod prowadzono przez 6 miesięcy, wyjmując z kompostu co miesiąc po 2 próbki z każdego materiału. Umyte i wysuszone próbki w postaci filmów sfotografowano, a przykładowe zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTAd przedstawiono na rysunku 69. Zmiana w wyglądzie próbek była widoczna już po 1 miesiącu inkubowania. Kopolimery amorficzne uległy krystalizacji, co widać po ich zmatowieniu. W przypadku kopolimerów z największym udziałem PTAd, filmy zaczęły wyraźnie degradować. Znaczny wzrost kruchości próbek, utrudniał ich wyjęcie z kompostu. Wraz z wydłużeniem czasu przebywania filmów w kompoście wżery były coraz bardziej widoczne, a próbki coraz bardziej delikatne. Po 5 miesiącach kopolimer PTF55PTAd uległ całkowitej degradacji. W przypadku kopolimerów PTFcoPTDod degradacja przebiegała szybciej. Jak widać na rysunku 70, większość próbek uległa niemal całkowitej degradacji już po 5 miesiącach przebywania w kompoście. Próbki

wraz z czasem inkubacji ulegały coraz większej fragmentacji. W przypadku kopolimeru PTF55PTDod wystarczyły 3 miesiące inkubacji do całkowitego zdegradowania próbki.

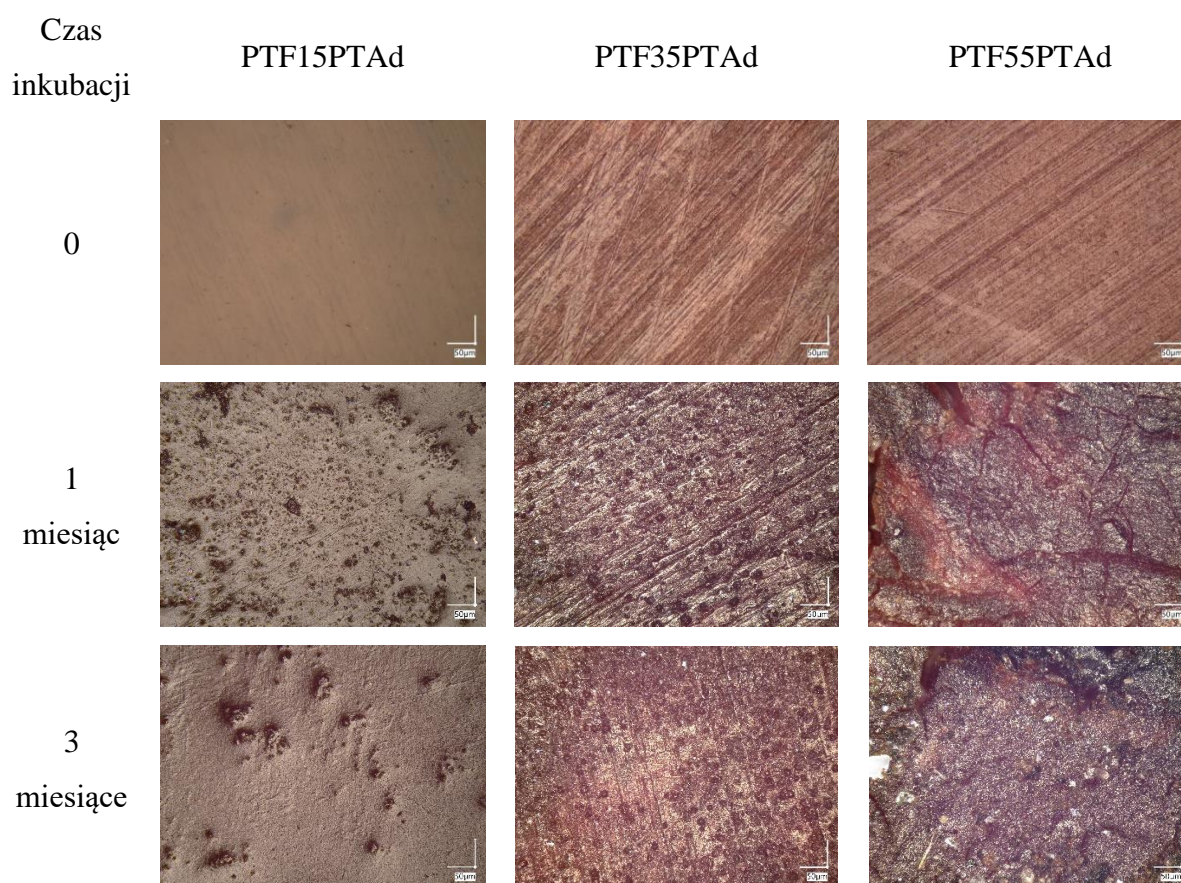


Rysunek 69. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTAd wyjętych z kompostu po określonym czasie.



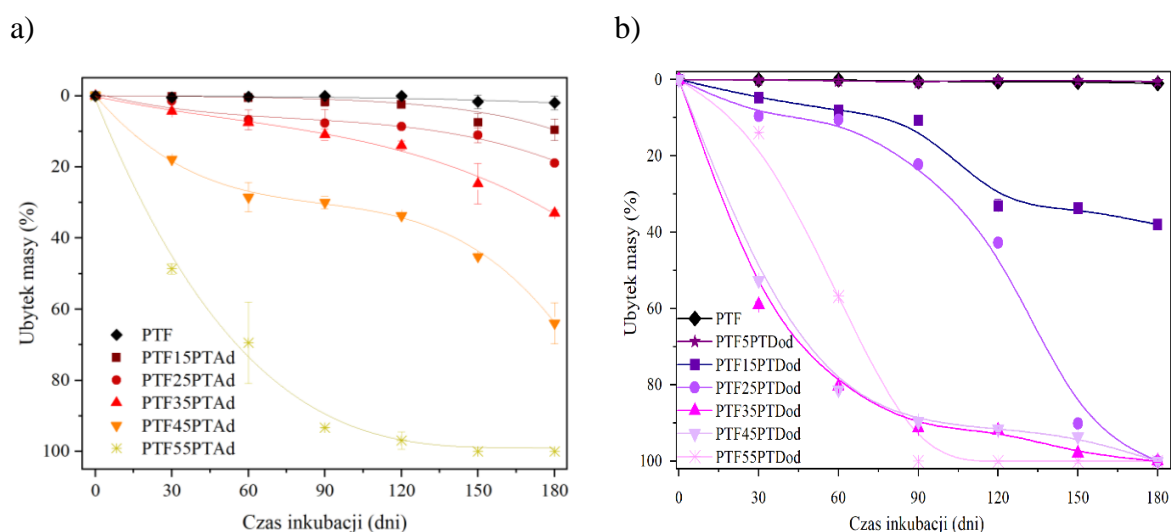
Rysunek 70. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTDod wyjętych z kompostu po określonym czasie degradacji.

W celu dokładniejszej analizy powierzchni próbek po określonym czasie przebywania w kompoście, filmy kopolimerów PTFcoPTAd poddano badaniu mikroskopowemu pod mikroskopem cyfrowym z powiększeniem 500x. Na rysunku 71 przedstawiono przykładowe zdjęcia otrzymane dla kopolimeru z najmniejszym udziałem jednostek alifatycznych kwasu dikarboksyłowego (PTF15PTAd), kopolimeru PTF35PTAd i kopolimeru z największym udziałem jednostek alifatycznych (PTF55PTAd) po 1 i 3 miesiącach przebywania w kompoście. Pomimo tego, że po 1 miesiącu inkubacji filmy PTF15PTAd i PTF35PTAd nie uległy fragmentacji i nie zauważono większych zmian poza zwiększonym stopniem krystaliczności (rysunek 69), pod mikroskopem optycznym zauważono powstające wżery. Już po 1 miesiącu inkubacji, zauważono istotne zmiany na powierzchniach wszystkich próbek. Wżery były tym większe im większy był udział PTAd w kopolimerze. W przypadku kopolimerów z największym udziałem jednostek PTAd, na zdjęciach uzyskanych z mikroskopu widoczne były wyraźne pęknięcia i dziury w filmach.



Rysunek 71. Powierzchnie filmów PTF, PTF35PTAd i PTF55PTAd przed i po 1 miesiącu i 3 miesiącach przebywania w kompoście. Powiększenie: 500x.

Wykres zależności ubytku masy od czasu inkubacji próbek kopolimerów PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod przedstawiono na rysunku 72. Jak widać, wraz ze wzrostem udziału PTAd lub PTDod degradacja przebiegała szybciej. PTF i kopolimer PTF5PTDod wykazywały znikomą utratę masy nawet po 6 miesiącach inkubacji. Dla kopolimeru PTF55PTAd już po 3 miesiącach przebywania w kompoście, ubytek masy przekroczył 90%, co jest bardzo dobrym wynikiem. Podobnie kopolimer z dłuższym łańcuchem alifatycznym, PTF55PTDod, po 3 miesiącach inkubacji niemal całkowicie zdegradował. Jak widać na rysunku 72, długość łańcucha alifatycznego miała istotny wpływ na szybkość degradacji kopolimerów. Kopolimer PTF45PTAd charakteryzował się stosunkowo szybką degradacją, tracąc ponad 60% masy po 6 miesiącach inkubacji, jednak analogiczna kompozycja zawierająca 45% mol. PTDod zdegradowała w tym samym czasie w 100%. Dłuższe jednostki TDod przyczyniły się do znacznego przyspieszenia degradacji i jedynie dla kopolimerów zawierających 5 i 15% mol. jednostek PTDod, 6 miesięcy było niewystarczającym czasem aby ulec całkowitej degradacji w kompoście.



Rysunek 72. Ubytki masy kopolimerów PTF_{co}PTAd (a) i PTF_{co}PTDod (b) wyjętych po określonym czasie z kompostu.

W tabeli 20 przedstawiono wyniki pomiarów mas cząsteczkowych wyznaczonych metodą SEC uzyskane dla próbek kopolimerów PTF_{co}PTAd w postaci foli po określonym czasie przebywania w kompoście. Podczas degradacji kopolimerów PTF_{co}PTAd w kompoście zaobserwowano obniżenie masy cząsteczkowej oraz znaczną dezintegrację wszystkich badanych kopolimerów, a szczególnie tych zawierających większe udziały molowe PTAd w kopolimerze. Świadczy to o zachodzeniu w tych warunkach głównie degradacji hydrolytycznej. Uzyskane wyniki wskazują ponadto, że degradują wszystkie składniki kopolimeru, jednak z różną szybkością. Jak widać już po pierwszym miesiącu inkubacji zauważono znaczący spadek M_n dla wszystkich badanych materiałów. Po pierwszym miesiącu przebywania próbek w

kompoście widoczny jest wyraźny trend, wskazujący, że wraz ze wzrostem udziału PTA_d, kopolimery charakteryzowały się coraz większą zmianą masy cząsteczkowej. Obniżenie wartości mas cząsteczkowych po dłuższym okresie inkubacji przebiegało mniej gwałtownie niż w początkowym etapie degradacji, co jest widoczne szczególnie dla kopolimerów semikrystalicznych zawierających od 35% mol. PTA_d. Warto również zwrócić uwagę, że pomimo nieznacznego spadku masy po 6 miesiącach przebywania w kompoście kopolimeru PTF15PTAd (rysunek 72a), zmniejszenie się M_n tego materiału przekroczyło 70%.

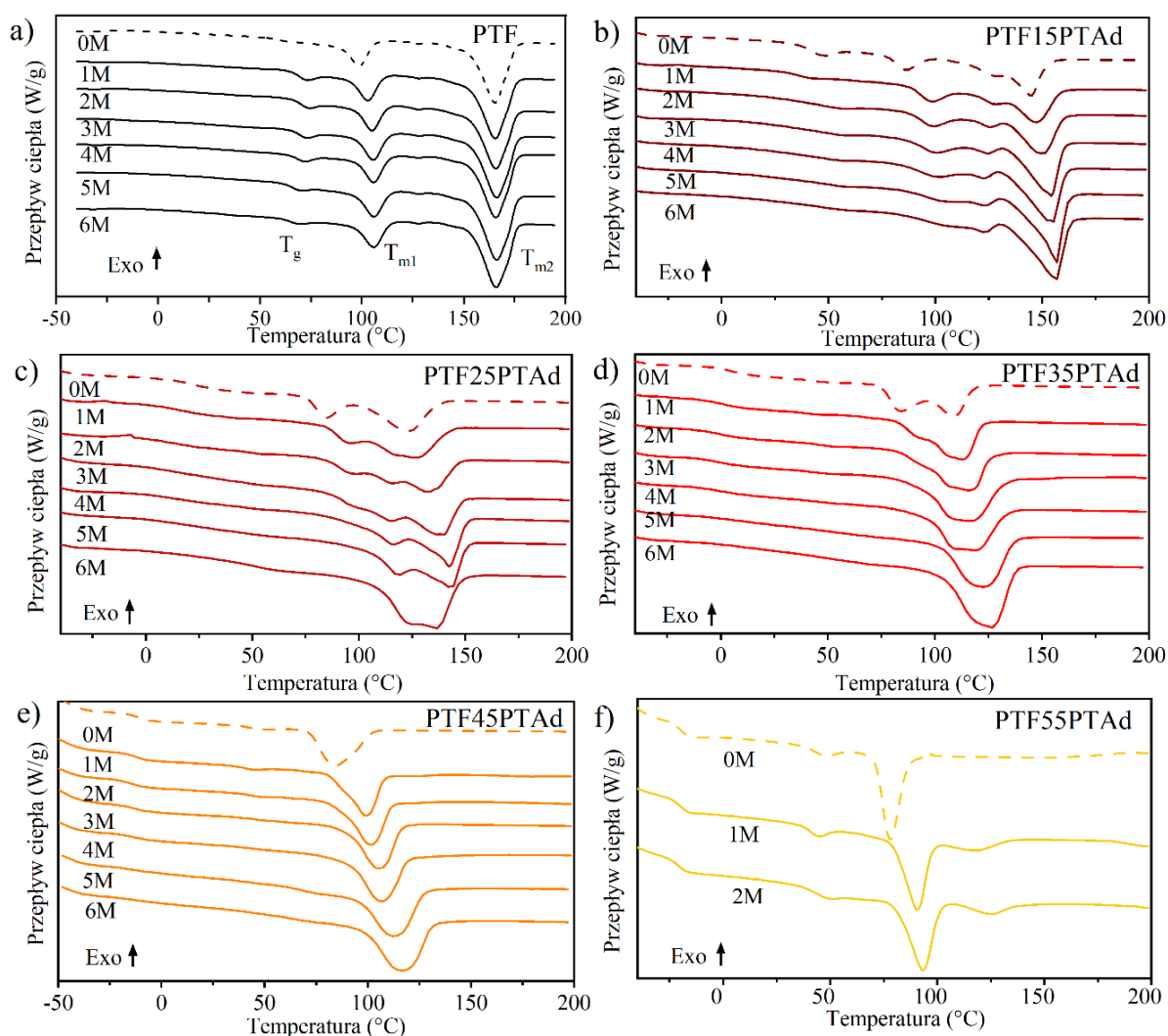
Tabela 20. Zimna mas cząsteczkowych kopolimerów PTF_{co}PTAd podczas degradacji w kompoście.

Próbka	Czas inkubacji w kompoście [miesiąc]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	Zmiana M_n * [%]
PTF15PTAd	0	47 250 ± 212	98 450 ± 3 181	2,08 ± 0,06	-
	3	25 550 ± 919	37 800 ± 707	1,48 ± 0,03	46,0
	6	13 500	17 300	1,29	71,6
PTF25PTAd	0	58 000 ± 424	129 150 ± 71	2,23 ± 0,02	0
	3	27 400 ± 1 414	36 600 ± 1 838	1,34 ± 0,01	52,8
	6	14 000 ± 283	17 250 ± 354	1,24 ± 0,05	75,9
PTF35PTAd	0	54 650 ± 2 333	119 850 ± 3 041	2,19 ± 0,04	-
	3	17 000	23 600	1,39	68,9
	6	12 050 ± 495	14 550 ± 495	1,205 ± 0,01	77,9
PTF45PTAd	0	50 200 ± 707	113 650 ± 1 485	2,26 ± 0,01	100
	3	17 600 ± 424	23 950 ± 71	1,37 ± 0,04	68,9
	5	15 050 ± 495	17 850 ± 919	1,19 ± 0,02	70,0
PTF55PTAd	0	50 500 ± 1 273	125 650 ± 2899	2,49 ± 0,01	0
	1	31 100 ± 849	52 800 ± 3 253	1,70 ± 0,06	38,4
	2	27 200	38 600	1,42	46,1
	6	-	-	-	-

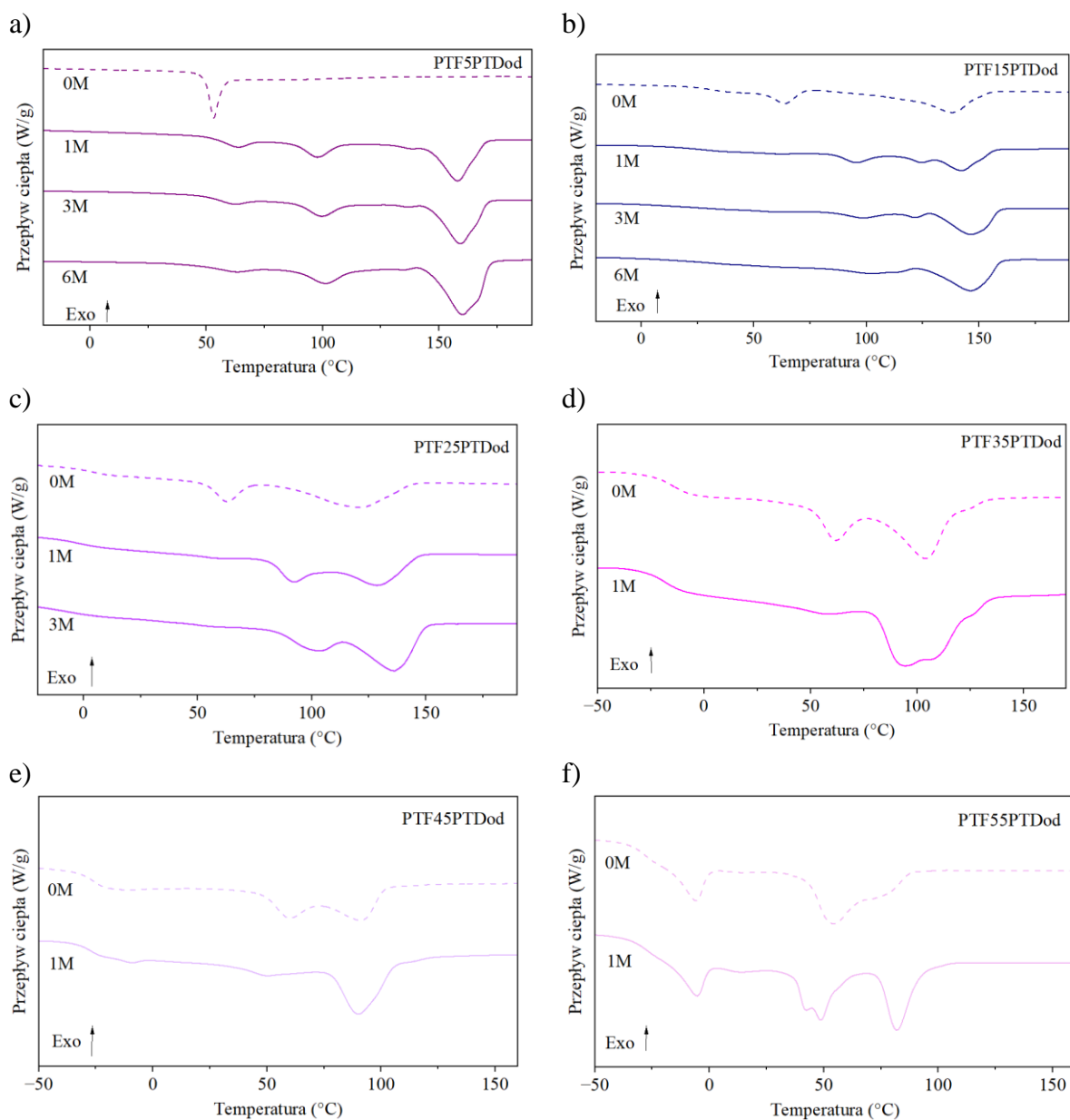
*w stosunku do M_n kopolimeru przed kompostowaniem

Częściowo zdegradowane kopolimery PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod poddano badaniom DSC i otrzymane termogramy przedstawiono na rysunkach 73 i 74. Podobnie jak w przypadku kopolimerów statystycznych PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb opisanych w rozdziale 7.1.1, kopolimery PTF_{co}PTAd i PTF_{co}PTDod charakteryzują się występowaniem 2 lub 3 endoterm topnienia na krzywych DSC, co, jak wcześniej wyjaśniano, może wynikać polimorfizmu PTF [177]. Wraz z czasem inkubacji, T_m przesuwają się w stronę wyższych wartości, co jest szczególnie widoczne w przypadku kopolimerów z większym udziałem PTA_d lub PTDod (≥ 35% mol.). Kompostownie przebiegało w temperaturze 55 °C, która była bliska lub niższa niż

T_g kopolimerów, w związku z tym zaobserwowano wzrost T_m i entalpi topnienia dla materiałów wyjętych po pewnym czasie z kompostu. Zmiany te można wyjaśnić następująco, podczas formowania ze stopu w filmach polimerowych przed kompostowaniem wytworzyła się struktura semikrystaliczna, w której poszczególne krystality miały różną wielkość i różny stopień doskonałości, ale był to układ metastabilny. Podczas dalszego wygrzewania jakie miało miejsce podczas kompostowania, powstały warunki sprzyjające wzrostowi ruchliwości łańcuchów i wytworzyły się struktury bardziej uporządkowane oraz zwiększył się stopień krystaliczności. Wraz z postępującą degradacją kopolimerów, wzrasta więc ich stopień krystaliczności, o czym świadczą wyższe entalpie topnienia (tabela 21).



Rysunek 73. Termogramy DSC PTF i kopolimerów PTFcoPTAd po określonym czasie degradacji w komposcie.



Rysunek 74. Termogramy DSC kopolimerów PTFcoPTDod przed i po określonym czasie degradacji w kompozycie.

Warto również zauważyć, że endotermie topnienia, wraz z upływem czasu zbliżały się do siebie, tworząc szeroki pik, co jest szczególnie widoczne dla kompozycji PTF25PTAd i PTF35PTAd. Dłuższy okres inkubacji wpływał więc na powstawanie bardziej stabilnych, doskonalszych krystalitów. Wraz z czasem degradacji, malały wartości ΔC_p , co również związane jest ze zwiększeniem stopnia krystaliczności próbek częściowo zdegradowanych (tabela 21).

Tabela 21. Dane uzyskane z DSC częściowo zdegradowanych próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTFcoPTAd i PTFcoPTDod.

Material	Czas inkubacji (miesiąc)	T _g (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ °C ⁻¹)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	ΔH _m (Jg ⁻¹)
PTF	0	62	0,191	97		165	8; 31
	1	69	0,332	103	-	165	9; 32
	2	69	0,301	105	-	166	9; 32
	3	69	0,275	106	-	166	10; 33
	4	66	0,173	106	-	166	10; 33
	5	65	0,166	106	-	166	10; 34
	6	63	0,170	106	-	166	10; 35
PTF15PTAd	0	39	0,230	87	129	145	7; 30
	1	35	0,157	99	128	147	42
	2	46	0,163	99	126	151	46
	3	46	0,267	101	125	154	53
	4	42	0,206	102	123	155	52
	5	48	0,139	104	123	156	58
	6	48	0,108	-	123	156	60
PTF25PTAd	0	26	0,308	85	-	123	38
	1	20	0,096	96	118	126	40
	2	24	0,004	98	116	132	43
	3	23	0,007	97	116	140	46
	4	19	0,131	-	116	142	51
	5	28	0,175	-	119	143	51
	6	48	0,220	-	125	137	56
PTF35PTAd	0	4	0,253	84	-	109	33
	1	0	0,216	91	107	113	34
	2	-1	0,215	-	107	116	38
	3	-3	0,189	-	108	116	46
	4	-2	0,174	-	108	119	45
	5	0	0,057	-	-	123	49
	6	15	0,052	-	-	127	55
PTF45PTAd	0	-11	0,251	51	-	84	1; 27
	1	-12	0,224	46	-	99	1; 25
	2	-14	0,213	-	-	101	29
	3	-12	0,168	-	-	105	32
	4	-11	0,130	-	-	107	35
	5	-13	0,089	-	-	112	49
	6	-9	0,055	-	-	116	53

PTF55PTAd	0	-19	0,193	48	78		2; 16
	1	-20	0,201	45	91	118	2; 20
	2	-20	0,194	51	93	126	2; 17; 3
PTF5PTDod	0	48	0,414	-	-	-	-
	1	-	-	63	98	158	4; 8; 29
	3	-	-	62	99	159	3; 8; 31
	6	-	-	62	101	160	3; 9; 41
PTF15PTDod	0	31	0,212	64	-	138	7; 34
	1	26	0,211	95	124	142	8; 22
	3	23	0,193	98	122	146	6; 25
	6	23	0,229	102	-	147	7; 33
PTF25PTDod	0	0	0,228	63	-	122	7; 25
	1	-3	0,196	92	-	128	14; 25
	3	-7	0,152	103	-	136	15; 34
PTF35PTDod	0	-15	0,320	62	-	104	6; 28
	1	-18	0,273	57	-	96; 110	2; 33
PTF45PTDod	0	-27	0,421	-	60	90	16; 21
	1	-29	0,303	-9	49	90	4; 22
PTF55PTDod	0	-28	0,390	-6	-	54; 78	6; 27
	1	-29	0,391	-5	42; 49	82	6; 14; 13

T_g – temperatura zeszklenia; ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_g ; T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} – temperatury topnienia; ΔH_m – entalpia temperatur topnienia.

7.1.3 Podsumowanie badań nad kopolimerami statystycznymi

Rozdziały 7.1.1 i 7.1.2 poświęcono nowym kopolimerom statystycznym opartym na PTF oraz na alifatycznych kwasach dikarboksylowych zawierających w łańcuchu parzystą liczbę grup metylenowych: 4, 6, 8 lub 10. Badania barierowości kopolimerów statystycznych wykazały, że otrzymane materiały wykazują cechy pożądane zwłaszcza w przemyśle opakowaniowym i mogą być opartymi na surowcach odnawialnych zamiennikami kopolimerów opartych na związkach pochodzenia petrochemicznego albo też dla biodegradowalnych kopolimerów takich jak PBAT (Ecoflex) czy PLA.

W zależności od długości łańcucha alifatycznego użytego kwasu dikarboksylowego i jego udziału w kopolimerze, kopolimery charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami funkcjonalnymi. Ponadto otrzymane kopolimery charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Wraz ze wzrostem długości alifatycznego łańcucha wprowadzonego z kwasem dikarboksylowym do kopolimeru zaobserwowano obniżenie T_g i T_{m1} , co było związane ze zwiększeniem ruchliwości łańcucha polimerowego. W zależności od kompozycji T_g była wyższa, bądź niższa od temperatury pokojowej, co skutkowało tym, że kopolimery zawierające od 25% mol. jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych były semikrystaliczne, natomiast kopolimery z mniejszym udziałem jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych pozostawały amorficzne. Wyjątkiem był kopolimer PTF25PTAd, który ze względu na małą ilość grup metylenowych w łańcuchu głównym charakteryzował się T_g zbliżoną do temperatury pokojowej, jednak niewystarczająco niską aby był w stanie krystalizować. Zależność T_g i T_m od udziału i rodzaju jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych przedstawiono na rysunku 75. Ponadto uzyskane wartości T_g porównano z temperaturami zeszklenia kopolimerów statystycznych PTFcoPTAd, PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb wyznaczonymi przy wykorzystaniu równania Foxa (22):

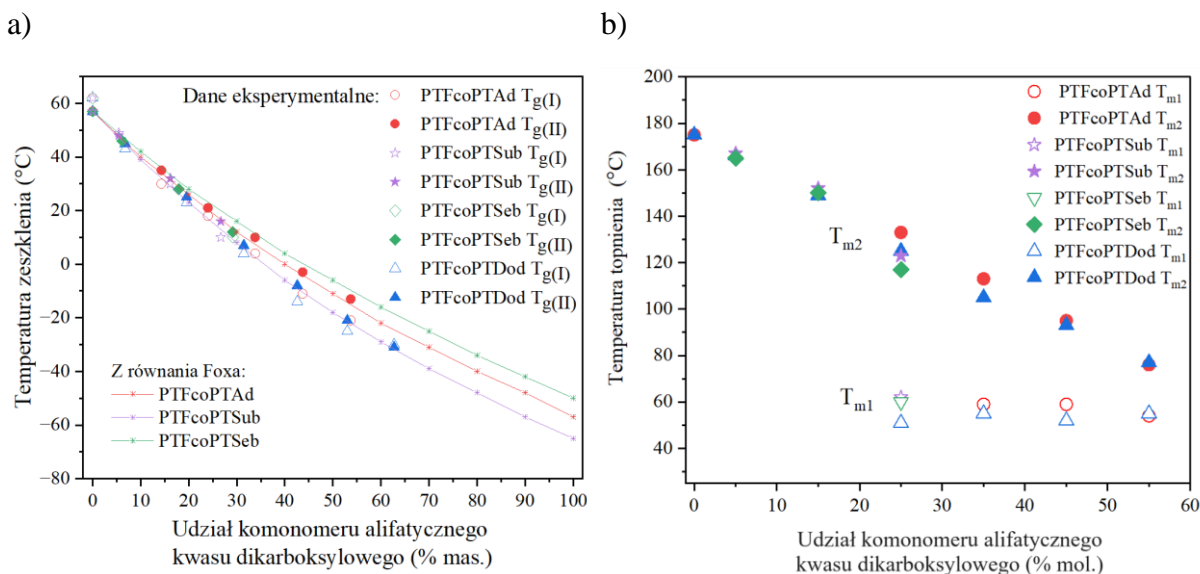
$$T_g^{-1} = w_1 T_{g1}^{-1} + w_2 T_{g2}^{-1} \quad (22)$$

, gdzie: w_1 i w_2 – udziały masowe odpowiednio PTF i estrów alifatycznych kwasów dikarboksylowych;

T_{g1} – temperatura zeszklenia PTF;

T_{g2} – temperatura zeszklenia PTAd ($T_g = -57$ °C [207]), PTSub ($T_g = -65$ °C [169]) lub PTSeb ($T_g = -50$ °C [149]).

Jak widać na rysunku 75, otrzymane dane eksperymentalne z drugiego grzania pokrywały się z teoretycznymi T_g wyznaczonymi z równania Foxa.



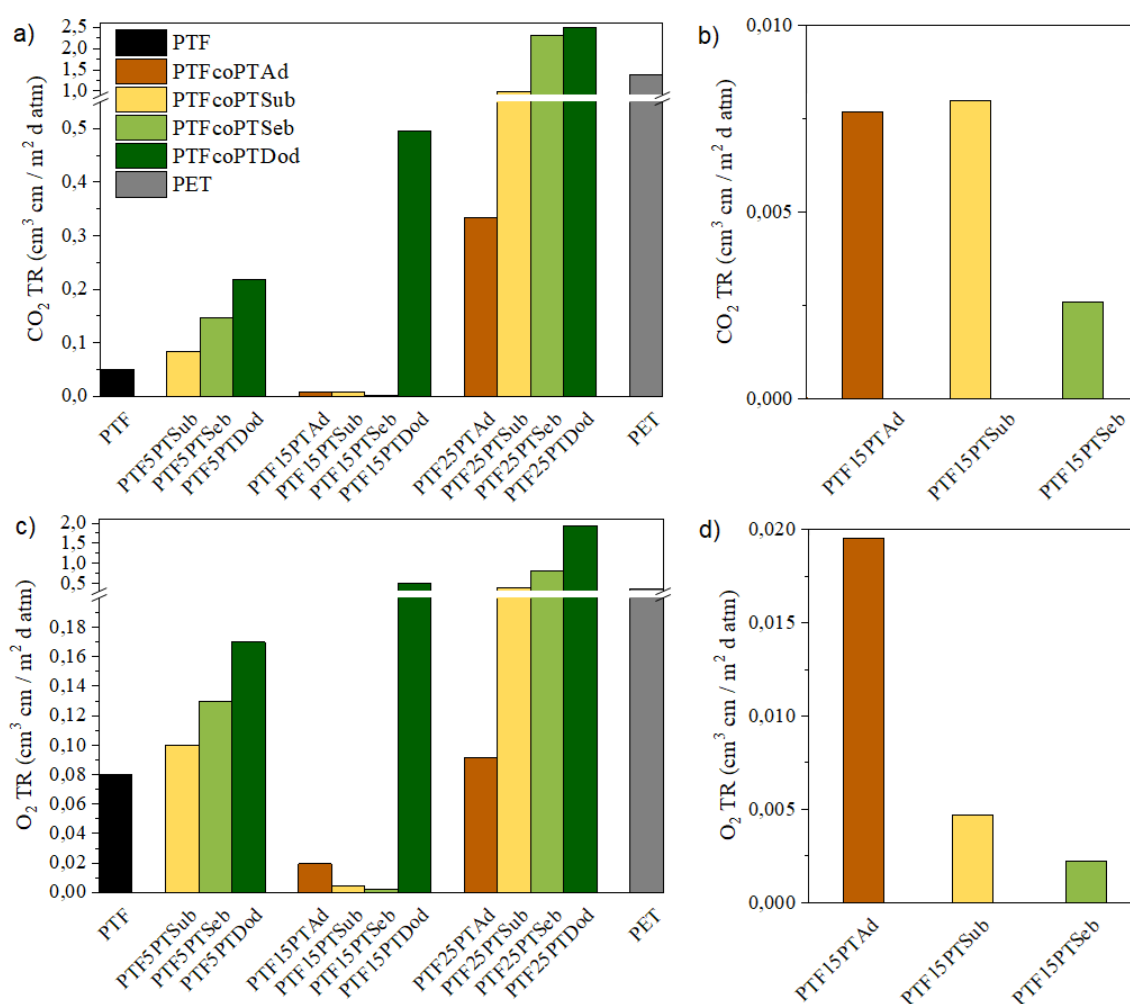
Rysunek 75. Zależność temperatury zeszklenia kopolimerów statystycznych wyznaczonej z DSC (z pierwszego (I) oraz drugiego (II) grzania) oraz z równania Foxa od udziału masowego jednostek alifatycznych (a), oraz zależność temperatur topnienia kopolimerów statystycznych wyznaczonych z DSC od udziału molowego jednostek alifatycznych (b).

Badania metodą spektroskopii dielektrycznej (BDS) wykazały, że homopolimer oraz kopolimery zawierające 5% mol jednostek alifatycznych kwasów dikarboksylowych charakteryzowały się pojedynczą β -relaksacją, podczas gdy kopolimery zawierające większy udział jednostek alifatycznych, dwoma relaksacjami β : β_1 i β_2 . Długość łańcucha alifatycznego wprowadzonego do kopolimeru kwasu dikarboksylowego w istotny sposób wpływała na miarę kruchości materiału (D) i wraz z wydłużeniem łańcucha, wartość D wzrastała. Dłuższe łańcuchy alifatyczne sprawiały, że kopolimery były mniej kruche i mniej sztywne, co potwierdzono również badaniami mechanicznymi. Ograniczona ruchliwość molekularna łańcucha PTF wynika z oddziaływań wewnątrz i międzymolekularnych i jest związana z nieliniową osią obrotu pierścienia furanowego, oraz mniejszymi kątami pomiędzy atomami węgla niż w przypadku pierścienia benzenu. Im dłuższy był łańcuch alifatyczny i im większy udział miały alifatyczne kwasy dikarboksyłowe, tym kopolimery charakteryzowały się niższymi wartościami modułu Younga.

Wybrane kompozycje wykazywały termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, związany bezpośrednio z T_g materiału. Ponadto wszystkie otrzymane kopolimery statystyczne w mniejszym bądź większym stopniu ulegały degradacji w kompozycie. Polistry furanowe uznawane są za materiały niedegradowalne, jednak poprzez kopolimeryzację z alifatycznymi kwasami dikarboksyłowymi można otrzymać materiały ulegające całkowitej degradacji, już po

kilku miesiącach przebywania w kompoście. Im dłuższe były alifatyczne kwasy dikarboksyłowe i im większy był ich udział w kopolimerze, tym szybciej przebiegała degradacja. Kopolimer PTF55PTDod zdegradował w 100% po zaledwie 3 miesiącach inkubacji.

Badane materiały charakteryzowały się również wyjątkowymi właściwościami barierowymi (rysunek 76). Niska przepuszczalność gazów zwłaszcza w przypadku kopolimerów PTF15PTSub i PTF15PTSeb oraz PTF15PTAd, oraz charakteryzujący je efekt pamięci kształtu wynikały ze struktury fazowej oraz dynamiki molekularnej poszczególnych jednostek. Na właściwości barierowe wpływa wiele czynników. PTF i kopolimery oparte na FDCA charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami barierowymi głównie ze względu na silne oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy atomami wodoru w pierścieniu furanowym oraz atomami tlenu grup karboksylowych, oraz ze względu na oddziaływania π - π pomiędzy pierścieniami furanowymi (rysunek 6, rozdział 2.2).



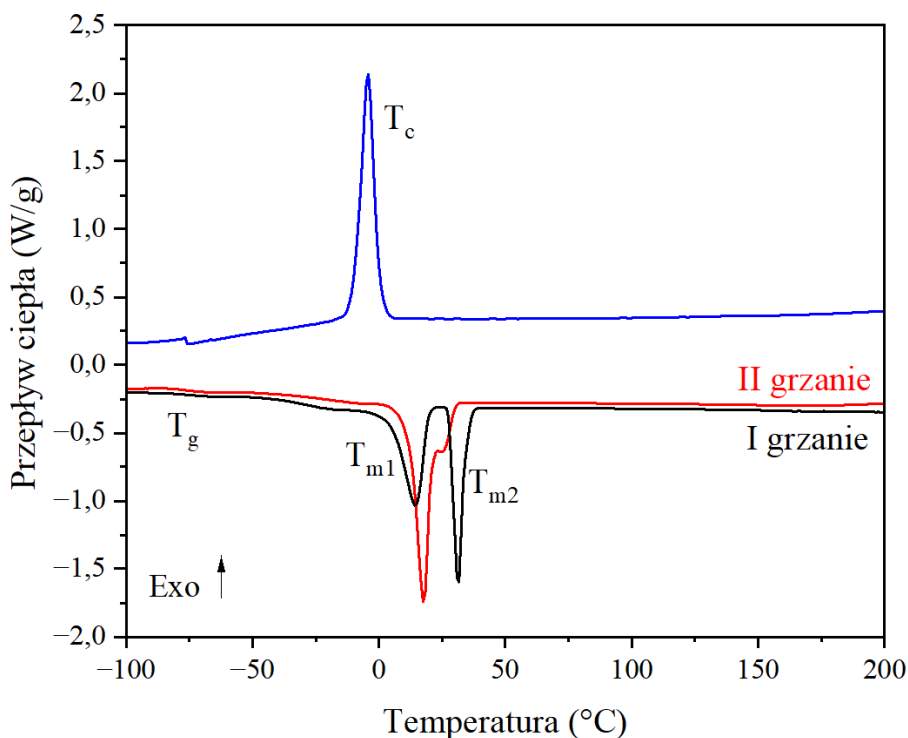
Rysunek 76. Wartości szybkości przenikalności CO₂ (a) i O₂ (c) dla PTF, kopolimerów furanowo-alifatycznych (PTFcoPTAd, PTFcoPTSub, PTFcoPTSeb, PTFcoPTDod) i PET wraz z powiększeniem dla kopolimerów PTF15PTAd, PTF15PTSub i PTF15PTSeb (b,d).

Porównując współczynniki przepuszczalności gazów badanych kopolimerów furanowo alifatycznych, z wartościami GTR dla znanego kopolimeru alifatyczno-aromatycznego opartego na kwasie tereftalowym, PBAT, można stwierdzić, że wszystkie otrzymane kopolimery z wyjątkiem PTF45PTDod i PTF55PTDod charakteryzowały się lepszymi właściwościami barierowymi dla O₂ i CO₂ (tabela 3S). Ponadto kopolimer PTF15PTSeb, charakteryzujący się najmniejszą przepuszczalnością O₂ i CO₂ spośród badanych materiałów, może konkurować z jednym z najbardziej znanych materiałów barierowych, a mianowicie z folią z kopolimeru alkoholu winylowego i etylenu (EVOH). Wyjątkowe właściwości barierowe otrzymanych materiałów sprawiają, że mogłyby one odnaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, do zastosowań gdzie wymagana jest bardzo niska przepuszczalność gazów.

7.2 Kopolimery segmentowe: poli(2,5-furanian trimetylenu)-*b*-polikaprolakton-*b*-politetrahydrofuran-*b*-polikaprolakton (PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL) i poli(2,5-furanian butylenu)-*b*-polikaprolakton-*b*-politetrahydrofuran-*b*-polikaprolakton (PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL)

Zsyntezowano dwie serie kopolimerów segmentowych w których poli(2,5-furanian trimetylenu) (PTF) lub poli(2,5-furanian butylenu) (PBF) pełnił rolę segmentów sztywnych, a biodegradowalny triblokowy kopolimer PCL-*blok*-PTHF-*blok*-PCL o masie molowej 2000 g/mol, charakteryzujący się większą ruchliwością molekularną, pełnił rolę segmentu giętkiego (rysunek 15, rozdział 6.2.2).

Wyznaczone temperatury przemian fazowych metodą DSC (z chłodzenia i II grzania) dla triblokowego kopolimeru PCL-*blok*-PTHF-*blok*-PCL wynosiły: $T_g = -74$ °C ($DC_p = 0,20$ J/g K), $T_m = 17$ °C, ($DH_m = 74,0$ J/g) i $T_c = -4$ °C ($DH_c = 74,3$ J/g) (rysunek 77).



Rysunek 77. Termogram DSC dla triblokowego kopolimeru PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

Budowę chemiczną i skład użytego do syntezy triblokowego diolu PCL-*blok*-PTHF-*blok*-PCL potwierdzono analizując wykonane dla niego widmo $^1\text{H-NMR}$, przedstawione na rysunku 78. Udziały wagowe substratów używanych do syntez kopolimerów segmentowych przedstawiano w tabeli 2 i 3 (rozdział 6.2.2). Otrzymano kopolimery segmentowe zawierające 15, 25, 35, 45, 55 i 65% mas. segmentów giętkich, gdzie segmenty sztywne i giętkie rozmieszczone są naprzemiennie w makrocząsteczce kopolimerów. Z uwagi na różnice w

budowie chemicznej segmentów sztywnych i giętkich różnią się one właściwościami fizykochemicznymi. Korzystając ze wzorów 23-24, obliczono wartości stopnia polimeryzacji bloków PCL (2n) i PTHF (m) w kopolimerze, otrzymując wartości odpowiednio 2n=10 i m=15:

$$\text{PCL:} \quad 2n = [(I_d + I_{d1} + I_{f,f1} + I_{g,g1,e,e1} + I_{h,h1}) / \frac{I_{d1}}{4}] / l_H \quad (23)$$

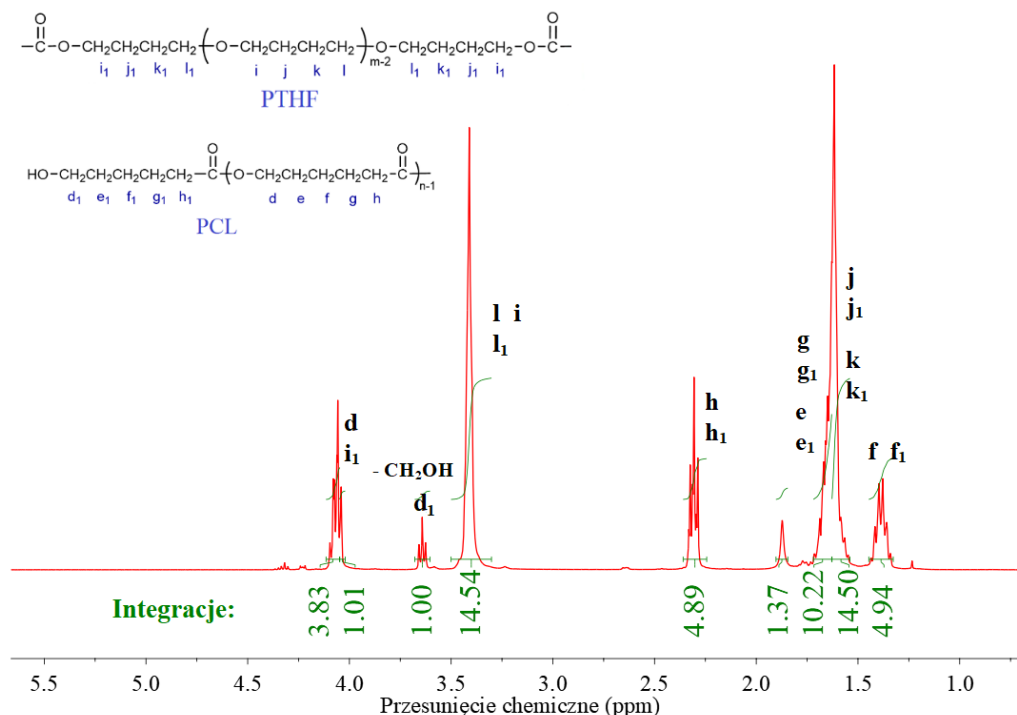
$$\text{PTHF:} \quad m = [(I_{i1} + I_{i,l,l1} + I_{j,j1} + I_{k,k1}) / \frac{I_{d1}}{4}] / l_H \quad (24)$$

,gdzie: $I_d, I_{d1}, I_{f,f1}, I_{g,g1,e,e1}, I_{h,h1}$ – całki sygnałów pochodzących od jednostki CL w bloku polikaprolactonu (PCL) (rysunek 78);

$I_{i1}, I_{i,l,l1}, I_{j,j1}, I_{k,k1}$ – całki sygnałów pochodzących od jednostki THF bloku politetrahydrofuranu (PTHF) (rysunek 78);

l_H – liczba atomów wodorów w jednostce CL ($l_H = 10H$) lub THF ($l_H = 8H$).

Na podstawie obliczonych wartości stopnia polimeryzacji poszczególnych bloków obliczono liczbowo średnią masę molową kopolimeru PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, która wyniosła 2 228 g/mol, co jest bliskie wartości wyznaczonej metodą SEC: $M_n = 2000$ g/mol $M_w/M_n = 1,11$.



Rysunek 78. Widmo ¹H NMR kopolimeru PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL w CDCl₃.

Znane, komercyjnie wytwarzane kopolimery segmentowe/blokowe oparte na poliestrach aromatycznych PBT i polieterze PTHF (PTMO) wykazują cechy elastomerów termoplastycznych i produkowane są pod nazwami handlowymi Hytrel (DuPont) [220]. Wiadome jest że kopolimer segmentowy wykazuje dobre właściwości elasto-termoplastyczne

jeśli posiada odpowiedni skład fazowy, który zależy od rodzaju segmentów i ich udziału [221–223].

Celem przeprowadzonych badań nad nowymi kopolimerami segmentowymi opartymi na PTF lub PBF jako segmencie sztywnym i na PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL jako segmencie giętkim było sprawdzanie, czy otrzymane kopolimery segmentowe będą wykazywały cechy elastomerów termoplastycznych oraz czy obecność biodegradowalnego segmentu giętkiego zwiększy ich zdolność do biodegradacji. Spodziewano się, że w wyniku separacji fazowej segmentów sztywnych i segmentów giętkich tworzących makrocząsteczkę kopolimeru segmentowego wytworzą się dwie fazy: twarda i miękka. Domeny fazy twardej utworzone w wyniku agregacji bloków sztywnych (PTF lub PBF) będą zdyspergowane w fazie miękkiej, natomiast faza miękka zbudowana jest z bloków giętkich PCL i PTHF oraz nieskrytalizowanych sekwencji poliestru aromatycznego. Silna kohezja bloków sztywnych tworzących fazę twardą jest odpowiedzialna za stabilizację struktury fazowej w kopolimerze. Od składu i udziału masowego poszczególnych segmentów w makrocząsteczce zależy czy faza twarda lub miękka będzie ciągła czy rozproszona [221]. Od odpowiedniego udziału faz w układzie zależy elastyczność i twardość elastomerów.

Analizę struktury fazowej otrzymanych kopolimerów segmentowych poprzedza przedstawiona poniżej wstępna ocena wzajemnej mieszalności (rozpuszczalności) układów bloków: PTF, PBF, PCL, PTHF. Rozpuszczalność układów bloków w zsyntezowanych kopolimerach segmentowych oszacowano w oparciu o analizę teoretycznie wyznaczonych parametrów mieszalności, które wyznaczono zgodnie z teorią rozpuszczalności Hildebranda [224,225] według równania 25 uwzględniającego występowanie w ich makrocząsteczce oddziaływań międzycząsteczkowych takich jak na przykład: oddziaływania dyspersyjne, oddziaływania dipol-dipol, oddziaływania indukcyjne, czy wiązania wodorowe. Są to oddziaływania utrzymują łańcuchy razem.

$$\Delta\delta = \left[(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right]^{1/2} \quad (25)$$

, gdzie: δ_d - parametr rozpuszczalności pary bloków wynikający z oddziaływań dyspersyjnych;

δ_p - parametr rozpuszczalności pary bloków wynikający z oddziaływań polarnych (indukcyjnych);

δ_h - parametr rozpuszczalności pary bloków wynikający z oddziaływań wodorowych lub kompleksów donorowo-akceptorowych.

Parametry wzajemnej rozpuszczalności bloków tworzących otrzymane kopolimery segmentowe oraz różnice parametrów rozpuszczalności ($\Delta\delta$) par bloków: PTF/PCL, PTF/PTHF, PBF/PCL, PBF/PTHF, oraz PCL/PTHF, obliczono korzystając z danych zawartych w pracy [225] i przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Wartości parametrów rozpuszczalności bloków tworzących otrzymane kopolimery segmentowe wyznaczone metodą Hoy'a [225].

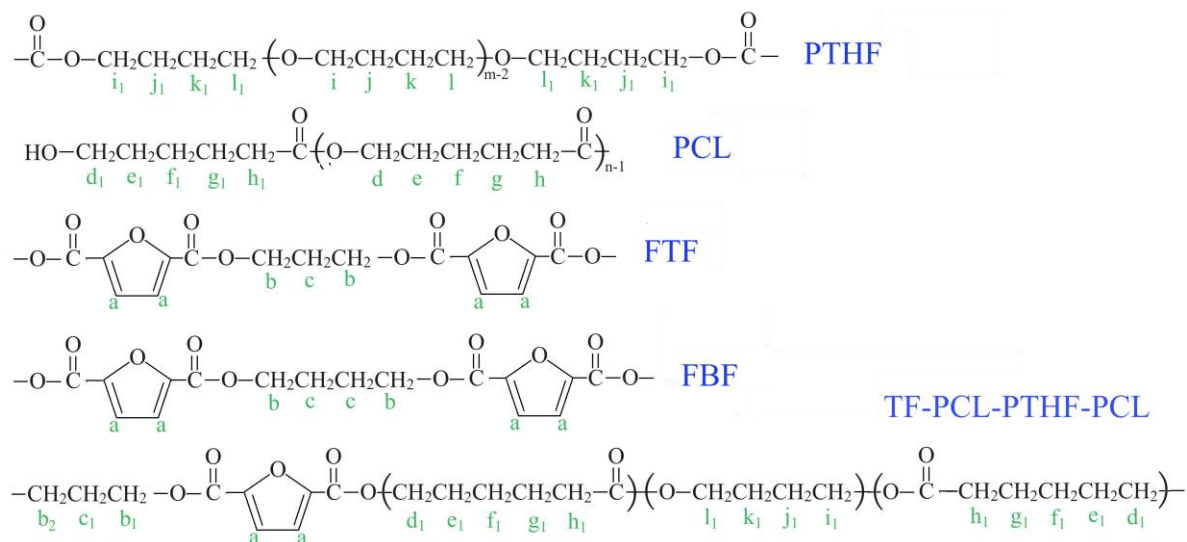
Parametry rozpuszczalności i δ [MPa ^{1/2}]	Parametry rozpuszczalności bloków δ [MPa ^{1/2}]				Różnica parametrów rozpuszczalności pary bloków $\Delta\delta$ [MPa ^{1/2}]				
	PTF	PBF	PTHF	PCL	PTF/ PTHF	PTF/ PCL	PBF/ PTHF	PBF /PCL	PCL/ PTHF
δ	23,72	23,15	19,89	21,40	9,43	7,52	9,88	6,53	3,45
δ_d	14,53	14,91	17,33	16,66	2,80	2,13	2,42	1,75	0,67
δ_p	13,90	13,24	7,51	7,33	6,39	6,57	5,73	5,91	0,18
δ_H	12,58	11,76	6,23	9,61	6,35	2,97	5,53	2,15	3,38

Z teorii rozpuszczalności Hildebranda wynika, że aby dwa polimery/bloki były mieszalne (rozpuszczalne) to różnica ich parametrów rozpuszczalności ($\Delta\delta$) w zależności od rodzaju polimeru musi być mała i przyjmować wartości $\Delta\delta \leq 5$ [MPa]^{1/2}. W przypadku polimerów niemieszalnych (dwie fazy) parametr $\Delta\delta$ przyjmuje wartości > 8 [MPa]^{1/2} [224,225]. Biorąc pod uwagę kryterium rozpuszczalności i wartości parametrów rozpuszczalności tych bloków (tabela 22) można dojść do wniosku, że segmenty sztywne PTF lub PBF i segmenty giętkie (bloki PCL i PTHF) wzajemnie nie rozpuszczają się w sobie, natomiast bloki PCL i PTHF są termodynamicznie mieszalne. Na podstawie tej analizy można przypuszczać, że w otrzymanych kopolimerach segmentowych z uwagi na termodynamiczną niemieszalność lub częściową mieszalność boków sztywnych i giętkich będzie w nich zachodzić separacja fazowa w efekcie której wytworzy się struktura heterofazowa. Badania Scott'a i innych [226,227] wykazały jednak, że w kryterium rozpuszczalności należy uwzględnić jeszcze inne krytyczne parametry mieszaniny (roztworu), których przekroczenie prowadzi zawsze do rozdziału fazowego. Należą do nich skład i masy cząsteczkowe składników układu oraz temperatura. Z naszych obserwacji wynika, że duży wpływ ma również zdolność do szybkiej krystalizacji składników układu (mieszaniny).

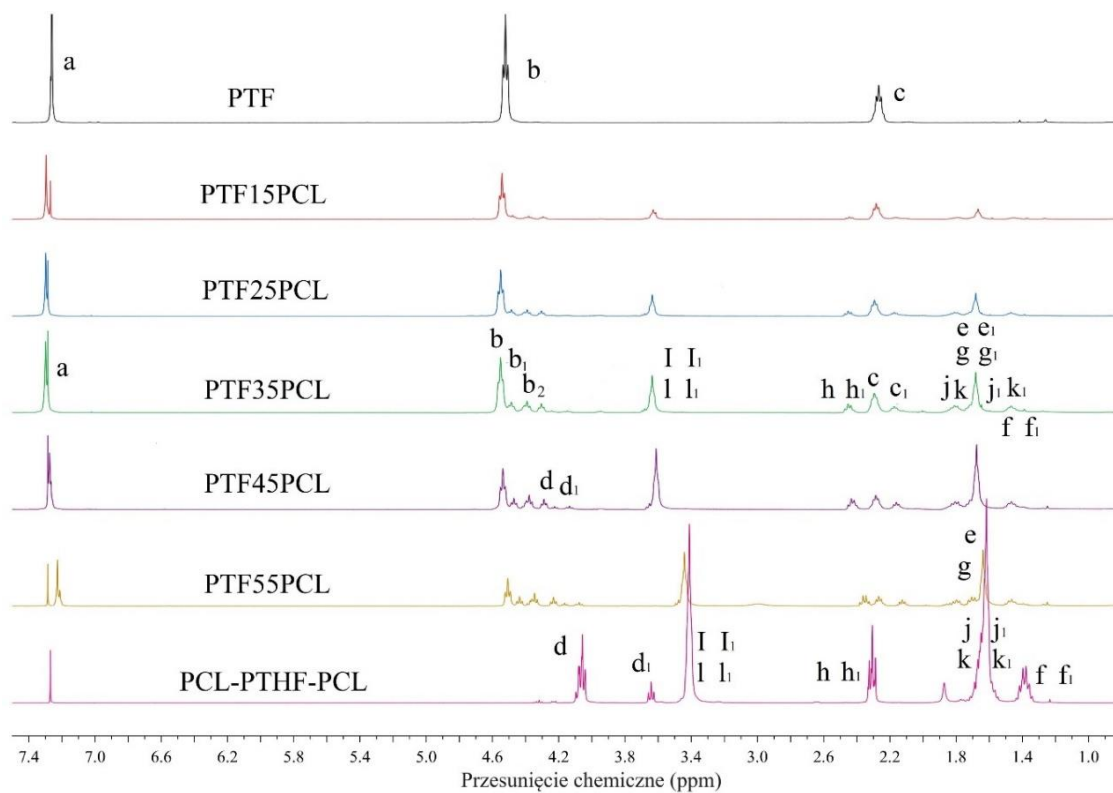
7.2.1 Budowa chemiczna i podstawowe właściwości fizyczne

Na rysunku 79 przedstawiono widma $^1\text{H-NMR}$ otrzymanych kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

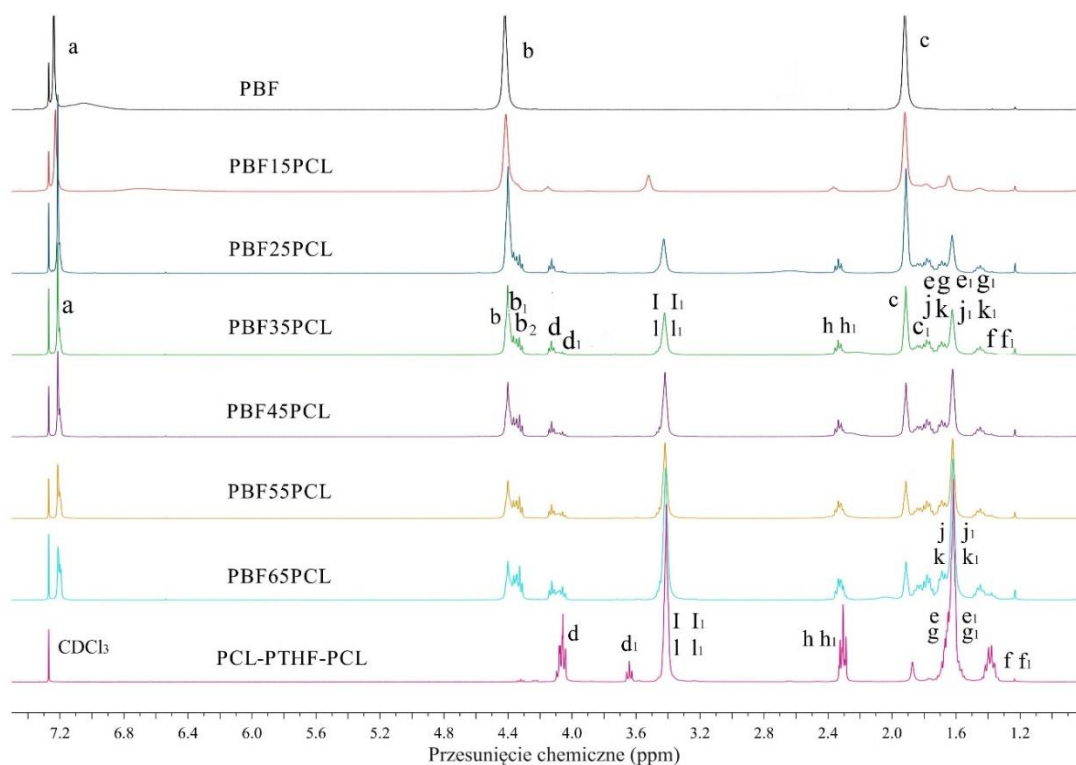
a)



b)



c)



Rysunek 79. Schemat rozmieszczenia merów w kopolimerach segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (a), wraz z widmami 1H NMR kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (b) i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (c).

Wyraźna różnica pomiędzy intensywnościami pików kopolimerów w których segmentem sztywnym był PTF, a kopolimerów opartych na PBF występuje przy sygnale pochodzącym od protonów grup metylenowych glikolu (pik *c*), ze względu na dłuższy łańcuch alifatyczny homopolimeru PBF. Na widmach występują wszystkie sygnały pochodzące od segmentów sztywnych (piki *a-c*), od jednostek PCL (piki *d-h*) oraz od jednostek PTHF (piki *i-l*), co potwierdza strukturę chemiczną otrzymanych kopolimerów. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich intensywności sygnałów pochodzących od protonów segmentów sztywnych maleją, natomiast wzrastają intensywności sygnałów pochodzących od segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

W oparciu o uzyskane widma NMR, wyznaczając odpowiednie całki pod pikami, obliczono rzeczywisty udział masowy segmentów giętkich w kopolimerach segmentowych, wykorzystując odpowiednio równanie 26 lub 27 w zależności od rodzaju segmentu sztywnego:

$$\text{PTF: } W_{\text{PCL-}b\text{-PTHF-}b\text{-PCL}} (\% \text{ mas.}) = \frac{\frac{I_h}{2} \cdot m_g}{I_c \cdot m_s + \frac{I_h}{2} \cdot m_g} \cdot 100 \% \quad (26)$$

$$\text{PBF: } W_{\text{PCL-}b\text{-PTHF-}b\text{-PCL}} (\% \text{ mas.}) = \frac{I_h \cdot m_g}{I_c \cdot m_s + I_h \cdot m_g} \cdot 100 \% \quad (27)$$

,gdzie: $w_{PCL-b-PTHF-b-PCL}$ – udział masowy segmentów giętkich;
 I_c , I_h - całki sygnałów pochodzących odpowiednio od protonów grup metylenowych glikolu w jednostkach furanowych (I_c , pik **c**: rysunek 79) oraz od protonów jednostek PCL (I_h , pik **h**, **h1**: rysunek 79);
 m_g , m_s – masy cząsteczkowe powtarzających się jednostek występujących w segmentach giętkich ($m_{CL-THF-CL}$: 438 g/mol) i sztywnych (m_{TF} : 196 g/mol; m_{BF} : 210 g/mol).

Uzyskane wyniki rzeczywistych udziałów masowych segmentów giętkich, wraz z masami cząsteczkowymi oraz wskaźnikiem polidispersyjności zestawiono w tabeli 23.

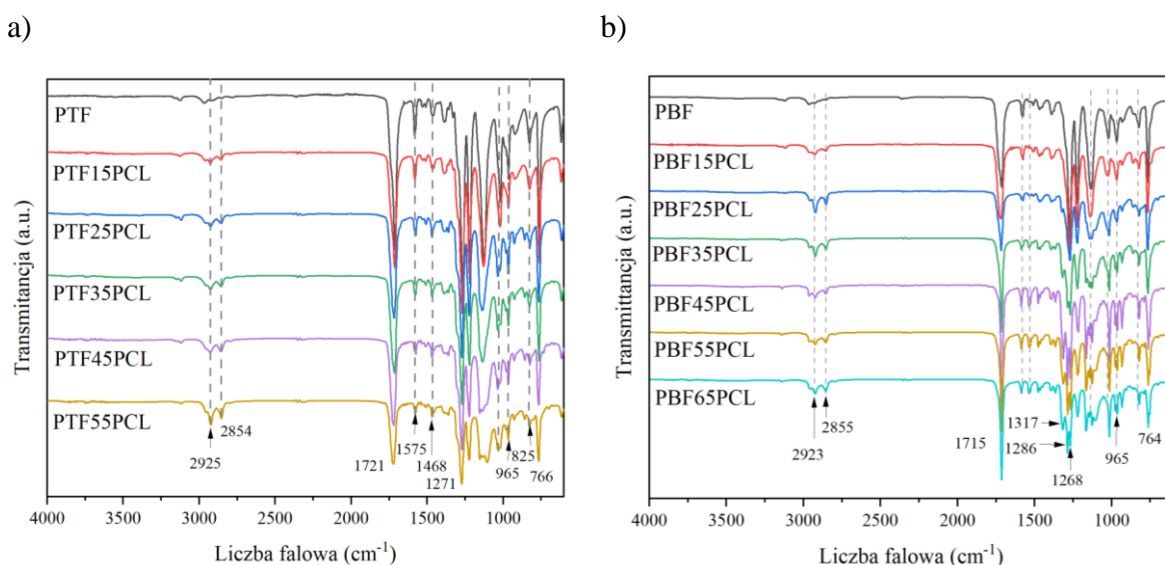
Tabela 23. Skład, masy cząsteczkowe oraz polidispersyjność kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

Próbka	w_{gs}^A	w_{gs}^B	M_n	M_w	PDI
	(% mas.)	(% mas.)	(g/mol)	(g/mol)	
PTF	0	0	34 460	69 610	2,02
PTF15PCL	15	13,51	42 310	94351	2,23
PTF25PCL	25	22,54	40 210	94 760	2,35
PTF35PCL	35	31,48	40 750	96 590	2,37
PTF45PCL	45	42,57	46 100	111 350	2,41
PTF55PCL	55	54,61	47 830	106 180	2,22
PBF	0	0	36 436	93 902	2,57
PBF15PCL	15	13,89	42 277	108 841	2,57
PBF25PCL	25	25,27	44 898	111 815	2,49
PBF35PCL	35	34,41	46 061	103 667	2,25
PBF45PCL	45	44,66	42 579	114 043	2,67
PBF55PCL	55	54,28	40 980	102 860	2,51
PBF65PCL	65	66,30	42 700	93253	2,18

w_{gs}^A – teoretyczny udział masowy giętkich segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (wsad); w_{gs}^B – rzeczywisty udział masowy giętkich segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL wyznaczony metodą NMR; M_n – liczbowo średnia masa molowa; M_w - wagowo średnia masa molowa; PDI – współczynnik polidispersyjności.

Uzyskane dane wskazują, że rzeczywisty skład kopolimerów jest zbliżony do wartości teoretycznej. Wszystkie zsyntezowane kopolimery charakteryzowały się wysokimi masami cząsteczkowymi. Liczbowo średnie masy cząsteczkowe uzyskanych materiałów wynosiły od 36 436 do 47 830 g/mol. Wartości PDI otrzymanych materiałów wynosiły ponad 2, co jest typowe dla kopolimerów otrzymywanych metodą polikondensacji w stanie stopionym [164].

Widma FTIR otrzymanych kopolimerów segmentowych przedstawiono na rysunku 80.



Rysunek 80. Widma FTIR kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (a) i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (b).

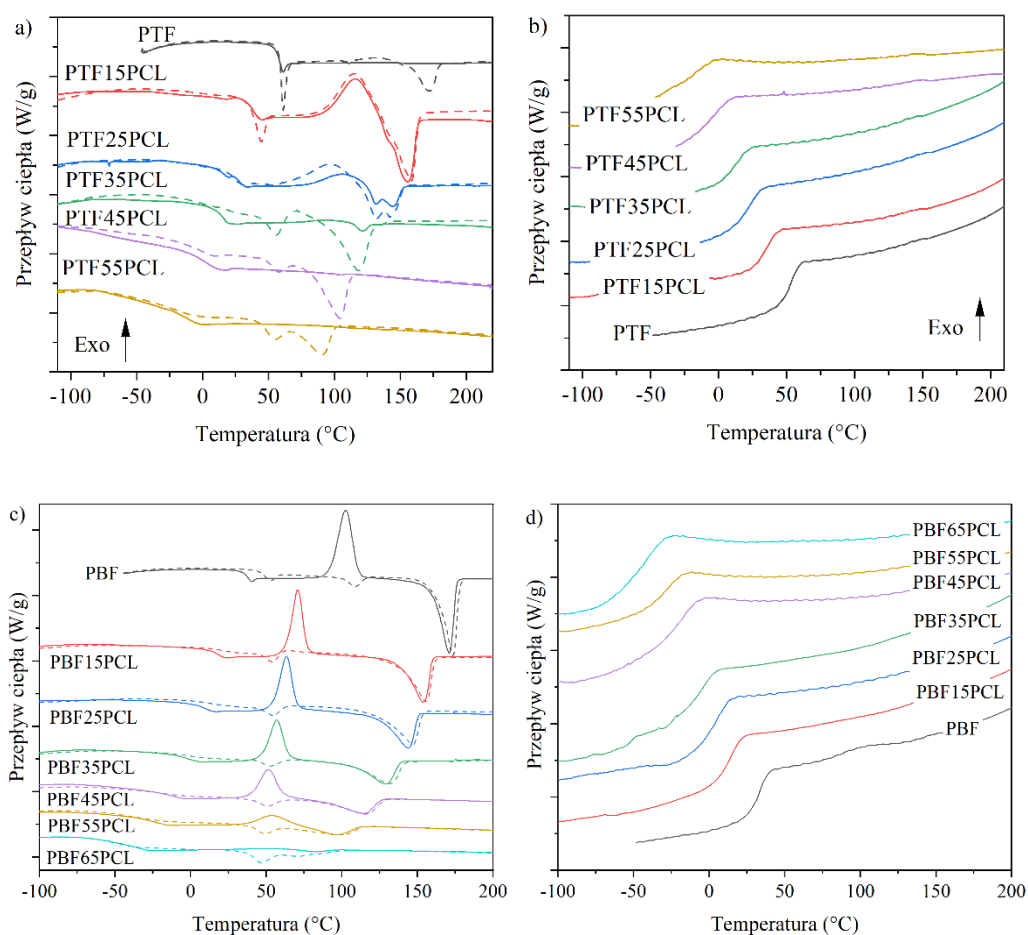
Podobnie jak w omówionych w rozdziałach 7.1.1.1 i 7.1.2.1 widmach kopolimerów statystycznych, na przedstawionych wykresach widoczne są charakterystyczne sygnały związane z obecnością pierścienia furanowego: 1021-1014 cm^{-1} (symetryczne drgania całego pierścienia, tzw. drgania „oddychające”); 966-964 cm^{-1} , 826-822 cm^{-1} , 766-762 cm^{-1} (drgania zginające), 3124-3117 cm^{-1} (drgania rozciągające C-H); 1587-1575 cm^{-1} (drgania rozciągające C=C); 1273-1267 cm^{-1} (asymetryczne drgania rozciągające =C-O-C=); 1218 cm^{-1} (drgania pierścienia furanowego =C-O-C=). Od segmentów sztywnych pochodzą również sygnały związane z drganiami rozciągającymi grupy karbonylowej (1721-1714 cm^{-1}) oraz drgania rozciągające C-O-C (1145-1123 cm^{-1}). Pasma pochodzące od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup metylenowych, które występują w łańcuchach alifatycznym zarówno w segmentach sztywnych jak i giętkich widoczne są przy 2927-2925 cm^{-1} i 2855-2854 cm^{-1} , a ich intensywność wzrasta wraz z udziałem segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Obecność segmentów giętkich spowodowała również pojawienie się dodatkowych sygnałów. Pasma widoczne przy 1308 cm^{-1} i 1105 cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi C-O-C występującymi w bloku PTHF segmentów giętkich [164]. Dodatkowe sygnały przy 1167-1165

cm^{-1} (symetryczne drgania rozciągające C-O-C) oraz $1155\text{-}1153\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające C-O i C-C) pochodzą od bloku PCL. Szczegółowe pozycje poszczególnych pasm widocznych na widmach FTIR kopolimerów segmentowych, w zależności od kompozycji kopolimeru, zestawione są w tabeli 7S i 8S w materiałach uzupełniających.

7.2.2 Analiza przejść fazowych, stopnia krystaliczności i stabilności termicznej

Termogramy DSC otrzymanych kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przedstawiono na rysunku 81, a charakterystyczne temperatury przemian fazowych, wraz z entalpiami i ciepłem właściwym w T_g uzyskane z pierwszego grzania oraz obliczone wartości stopni krystaliczności zestawiono w tabeli 24. Analiza wyników badań przemian fazowych metodą DSC otrzymanych kopolimerów segmentowych i obserwacja ich zachowania bezpośrednio po wtrysku oraz po kilku godzinach od wtrysku pozwala stwierdzić, że separacja fazowa w tych kopolimerach zachodzi w temperaturze pokojowej. W trakcie chłodzenia ze stopu z szybkością $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (rysunek 81 b,d) nie obserwuje się krystalizacji segmentów PTF i PBF, a otrzymane bezpośrednio po wtrysku kopolimery są transparentne (amorficzne). Jednak po pewnym czasie następuje krystalizacja, a wtrysnięte kształtki kopolimerów stają się nieprzezroczyste (barwa mlecznobiała). Termogramy uzyskane w pierwszym cyklu grzania potwierdzają, że wydzieliła się w nich faza krystaliczna (faza twarda). Jak wspomniano, wcześniej w kopolimerach segmentowych może zachodzić zjawisko separacji fazowej, w wyniku której powstaje struktura heterofazowa tj. domeny fazy twardej rozproszone są w amorficznej fazie miękkiej. Różnica parametrów rozpuszczalności w układzie bloków PTF i PTHF, oraz PBF i PTHF wynosi ponad $9\text{ MPa}^{1/2}$, a w przypadku PTF i PCL oraz PBF i PCL między $6\text{ a }8\text{ MPa}^{1/2}$, co świadczy o ich niemieszalności (tabela 22, rozdział 7.2). Dla otrzymanych kopolimerów segmentowych, szczególnie z większą zawartością segmentów giętkich, obserwuje się w niskich temperaturach T_g opowiadającą amorficznej fazie miękkiej, a w wyższych T_m fazy twardej (krystalicy PTF lub PBF). Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL T_g przesuwają się w kierunku niższych temperatur. Temperatura zeszklenia PTHF wynosi $-83\text{ }^\circ\text{C}$ (tabela 24) [198] natomiast triblokowy kopolimer posiada T_g równą $-74\text{ }^\circ\text{C}$. Nieznaczna różnica między T_g „czystego” PTHF i T_g triblokowego kopolimeru PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL może wynikać z usztywnienia końców łańcucha PTHF wiązaniem chemicznym z PCL, powodując jej podwyższenie o $9\text{ }^\circ\text{C}$. Wzrost T_g fazy miękkiej w kopolimerach segmentowych wraz ze wzrostem udziału segmentów sztywnych PTF (lub PBF) wynika z obecności w amorficznej

fazie miękkiej nieskrystalizowanych sekwencji PTF (lub PBF) (rozpuszczanie się PTF (lub PBF) w amorficznej fazie PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL). Warto zauważyć, że kopolimery PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL zawierające do 25 % mas. segmentów giętkich charakteryzują się T_g wyższą od temperatury pokojowej. Wartości zmian ciepła właściwego w T_g w przypadku kopolimerów w których segmentem sztywnym jest PTF zmniejszają się wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich. Odwrotną tendencję zauważono dla kopolimerów opartych na PBF. Jak widać w tabeli 24, kopolimery PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL charakteryzują się niższymi T_g niż odpowiednie kompozycje kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (o tych samych udziałach masowych segmentów giętkich). Niższa T_g , która jest bliższa T_g triblokowego kopolimeru stanowiącego segment giętki, może świadczyć o lepszej separacji fazowej w kopolimerach PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL pomiędzy sztywnymi segmentami, a giętkimi segmentami PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, niż w przypadku kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.



Rysunek 81 Termogramy DSC kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (a,,b) i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (c, d) podczas ogrzewania (a, c) i chłodzenia (b, d) z szybkością 10 °C/min Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.

Tabela 24. Dane DSC z pierwszą grzania z prędkością 10°C/min dla homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

Próbka	T_g (°C)	ΔC_p (Jg ⁻¹ °C ⁻¹)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg ⁻¹)	T_{m1}, T_{m2} (°C)	$\Delta H_{m1}, \Delta H_{m2}$ (Jg ⁻¹)	x_c (%)
PTF	62	0,39	126	29,05	173	30,54	1,1
PTF15PCL	35	0,39	115	21,22	158	21,23	0
PTF25PCL	24	0,31	97	14,06	132; 144	14,06	0
PTF35PCL	15	0,33	-	-	56; 118	6,13; 26,66	23,1
PTF45PCL	-13	0,22	-	-	58; 104	2,18; 16,18	13,0
PTF55PCL	-16	0,19	-	-	55; 90	18,79	13,3
PBF	48	0,31	-	-	109; 173	4,16; 38,93	33,4
PBF15PCL	21	0,22	-	-	54; 155	4,77; 34,02	30,1
PBF25PCL	16	0,26	-	-	54; 147	4,67; 30,95	27,6
PBF35PCL	0	0,16	-	-	53; 131	3,15; 24,26	21,2
PBF45PCL	-29	0,35	-	-	51; 115	4,63; 17,39	17,1
PBF55PCL	-39	0,46	-	-	49; 100	21,89	17,0
PBF65PCL	-51	0,45	-	-	47; 68	16,56	12,8
PCL- <i>b</i> -PTHF- <i>b</i> -PCL	-74	0,20	-4*	74,3*	114; 31	39,5; 33,1	53,6
PTHF (1000 g/mol) ^A [198]	-83	0,34	-	-	19	11	6,4
PCL (1250 g/mol) ^B [228]	-60	-	-	-	65	65,4	48,4

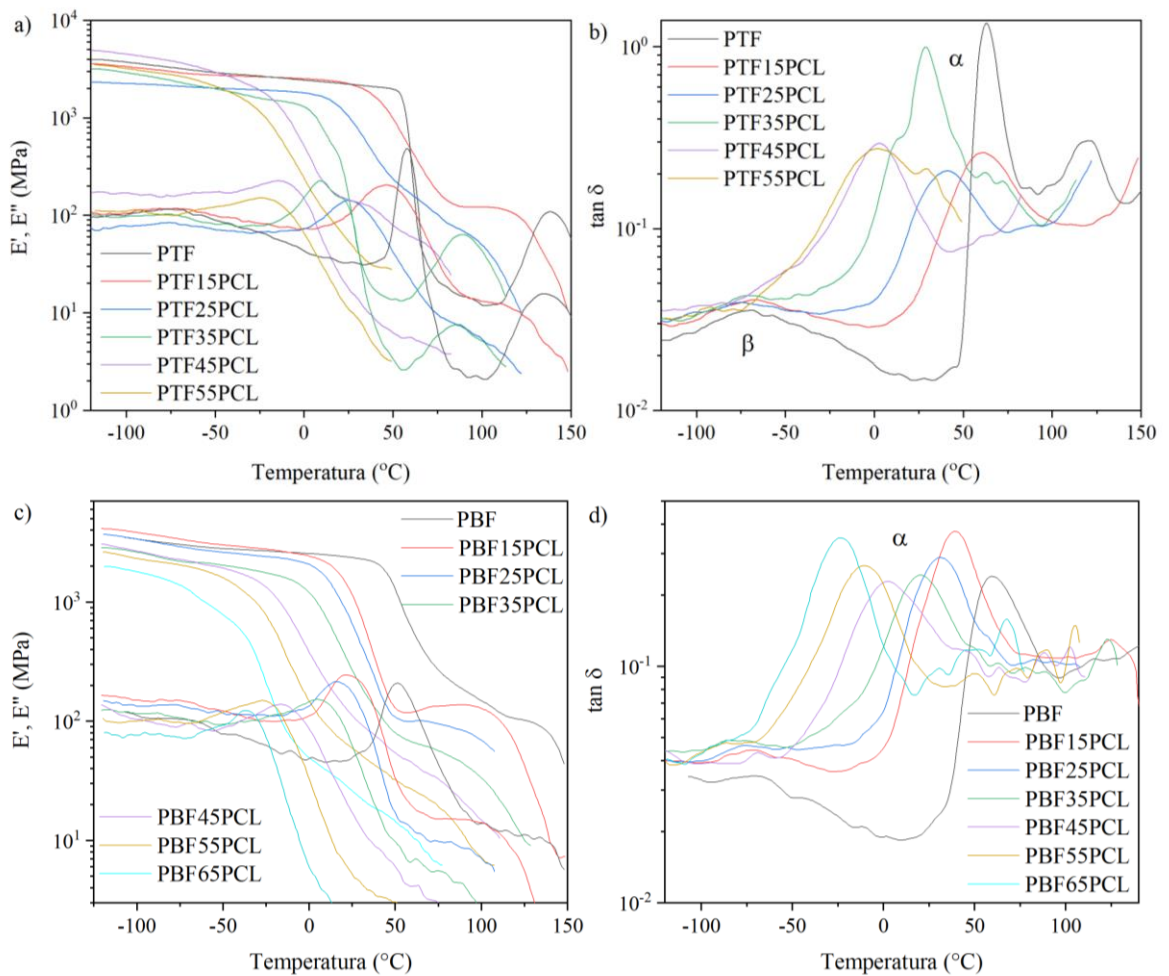
T_g – temperatura zeszklenia; ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_g ; T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji; ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji; T_{m1}, T_{m2} – temperatury topnienia; $\Delta H_{m1}, \Delta H_{m2}$ – entalpia temperatur topnienia; x_c – stopień krystaliczności obliczony metodą DSC; ^A $\Delta H_m^0 = 172,2$ J/g [229]; ^B $\Delta H_m^0 = 135,1$ J/g [228]; * odpowiednio: temperatura krystalizacji lub entalpia krystalizacji ($T_c/\Delta H_c$)

Analiza termogramów DSC uzyskanych z pierwszego grzania wskazuje, że z wyjątkiem PTF, oraz kopolimerów PTF15PCL i PTF25PCL, które były amorficzne, otrzymano materiały semikrystaliczne. W obszarze wysokotemperaturowym na termogramach widoczne są dwie entalpie topnienia. Efekt ten jest wynikiem polimorfizmu PTF lub PBF. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich w kopolimerach, obie temperatury topnienia oraz odpowiadające im entalpie malały, co związane jest z mniejszym udziałem fazy twardej (krystalitów PTF lub

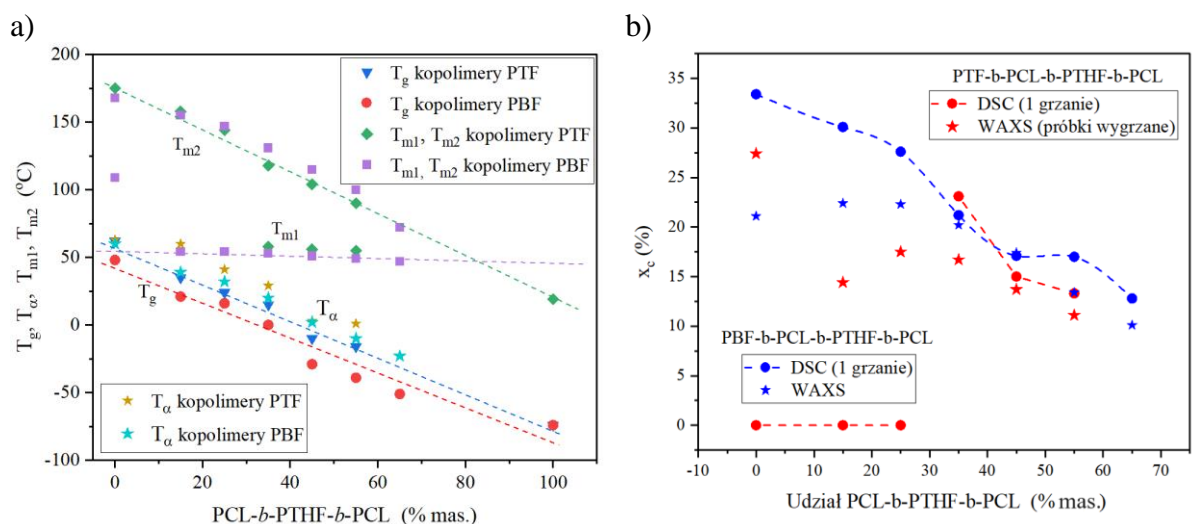
PBF). Najwyższym stopniem krystaliczności charakteryzuje się homopolimer PBF oraz w przypadku serii gdzie segmentem sztywnym był PTF, kopolimer PTF35PCL. Zwiększenie udziału segmentów giętkich powodowało znaczny spadek stopnia krystaliczności. Warto również zauważyć, że homopolimer PBF, a tym samym kopolimery w których segmentem sztywnym był PBF charakteryzowały się wyższym x_c , niż analogiczne kompozycje kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Parzysta liczba grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym PBF wpływa na ułatwienie krystalizacji dzięki symetryczności, która zwiększa zdolność do odpowiedniego ułożenia i upakowania łańcuchów [84].

Na termogramach DSC z drugiego cyklu grzania przy standardowej szybkości 10 °C/min w przypadku homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTF45PCL i PTF55PCL nie widać zachodzącej zimnej krystalizacji, ani topnienia (rysunek 81a). Ogrzewanie wymienionych materiałów z prędkością 10 °C/min było zbyt szybkie, aby próbki zdążyły wykrykryzalizować. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, dla których widoczny jest egzotermiczny pik związany z zimną krystalizacją i następujący po nim endotermiczny pik oznaczający topnienie (rysunek 81c). W serii kopolimerów segmentowych, gdzie segment sztywny stanowił PBF, jedynie dla kopolimeru PBF65PCL wspomniane zjawiska nie były widoczne. Na krzywych zarejestrowanych podczas chłodzenia ze stopu dla obu serii kopolimerów segmentowych nie zauważono zachodzącej krystalizacji (rysunki 81b, d).

Wyniki analizy przeprowadzonej metodą DMTA przedstawiono na rysunku 82. W niskich temperaturach (poniżej -70 °C) na krzywych zależności tangensa kąta stratności ($\tan \delta$) od temperatury (rysunki 82 b, d) widoczna jest β -relaksacja, której intensywność jest największa dla homopolimerów. Związana jest ona z miejscowymi ruchami grup karboksylowych w fazie amorficznej. Relaksacja α związana z przejściem szklistym widoczna jest jako gwałtowny spadek E' oraz jako wyraźny pik na krzywych E'' i $\tan \delta$. Porównanie T_g , które zostały wyznaczone metodą DSC i DMTA dla badanych kopolimerów segmentowych, wraz z temperaturami topnienia wyznaczonymi z termogramów DSC przedstawiono na rysunku 83. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich, pik relaksacyjny α przesuwa się w stronę niższych temperatur, co jest zgodne z wynikami T_g uzyskanymi z DSC. Jak widać na krzywych E' , wartości modułu są większe dla kopolimerów o niewielkim udziale masowym segmentów giętkich. Zależność sztywności materiału od udziału segmentów giętkich jest szczególnie widoczna w przypadku kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, gdzie kopolimer PBF65PCL charakteryzuje się wyraźnie najmniejszym modułem zachowawczym spośród badanych materiałów (rysunek 82c).

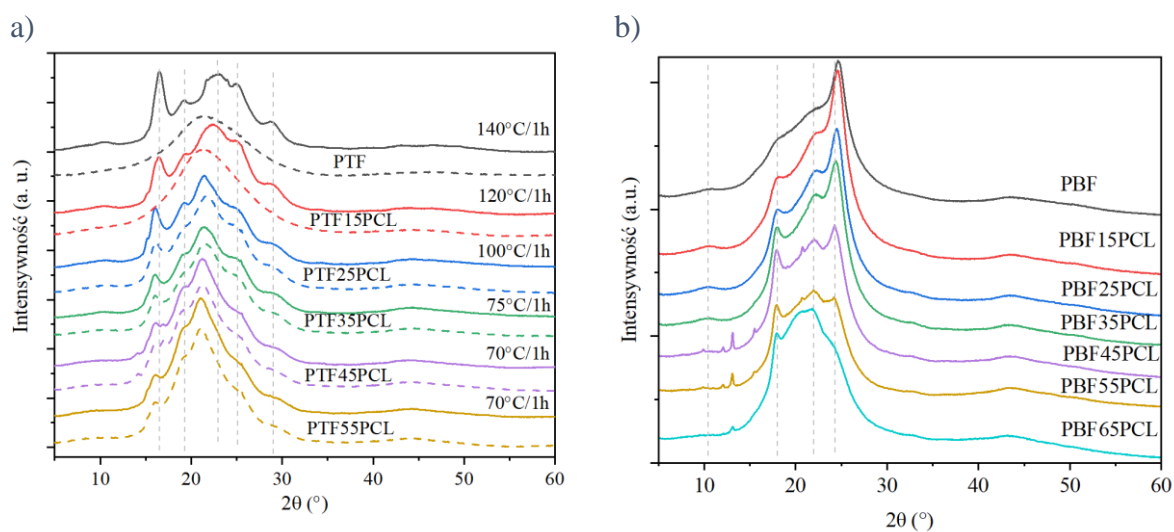


Rysunek 82. Zależność modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' i $\tan \delta$ od temperatury dla kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (a, b) i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (c, d).



Rysunek 83. Zależność temperatury topnienia (T_{m1} , T_{m2}) i temperatury zeszczenia (T_g , T_α) od udziału segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL w kopolimerze segmentowym (a) (T_α wyznaczono z maksimum pisku $\tan \delta$ (DMTA)) oraz zależność stopnia krystaliczności wyznaczonego metodą DSC i WAXS od udziału segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL w kopolimerze segmentowych (b).

Krzywe WAXS kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przedstawiono na rysunku 84a. Rozkład otrzymanych krzywych doświadczalnych na refleksy dyfrakcyjne oraz amorficzne halo, przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunek 3S). Przed wygrzaniem (linie przerywane) homopolimer PTF, oraz kopolimer PTF15PCL były amorficzne, dlatego w celu zaobserwowania refleksów krystalicznych, kopolimery zostały wygrzane (linie ciągłe) w temperaturach zależnych od składu kopolimeru. Po wygrzaniu wyraźnie zwiększyły się intensywności pików krystalicznych. W przypadku kopolimeru PTF widoczne były refleksy przy 2θ równym $16,6^\circ$, $19,2^\circ$, $22,9^\circ$, $25,0^\circ$ i $28,9^\circ$, co odpowiada odległościom międzypłaszczyznowym d równym odpowiednio $5,33\text{\AA}$, $4,62\text{\AA}$, $3,88\text{\AA}$, $3,56\text{\AA}$ i $3,09\text{\AA}$. Wcześniej, w rozdziale 7.1.1.2 przedstawione zostały dyfraktogramy WAXS, gdzie homopolimer PTF wygrzewany był w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$ przez 1 godzinę. Jak już wspomniano, w wygrzewanym w niższej temperaturze homopolimerze utworzyła się mniej uporządkowanej forma krystaliczna α' . Wygrzanie PTF w $140\text{ }^\circ\text{C}$ spowodowało powstanie bardziej stabilnych kryształów α . Zmiana wartości kąta padania przy którym widoczny jest pik dyfrakcyjny wynika z mniejszej odległości międzypłaszczyznowej a tym samym z gęstszego upakowania kryształów. Dodatek segmentów giętkich powodował powstawanie mniej doskonałych kryształów, co widać po przesunięciu wspomnianego pików dyfrakcyjnych z $22,9^\circ$ na $22,3^\circ$. Jedynie dla kopolimeru PTF15PCL pozycje wszystkich pików pozostały niezmiennie w stosunku do PTF. Po intensywnościach pików krystalicznych widać, że wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich, maleje stopień krystaliczności kopolimeru, co zgadza się z danymi uzyskanymi z DSC (rysunek 83b).

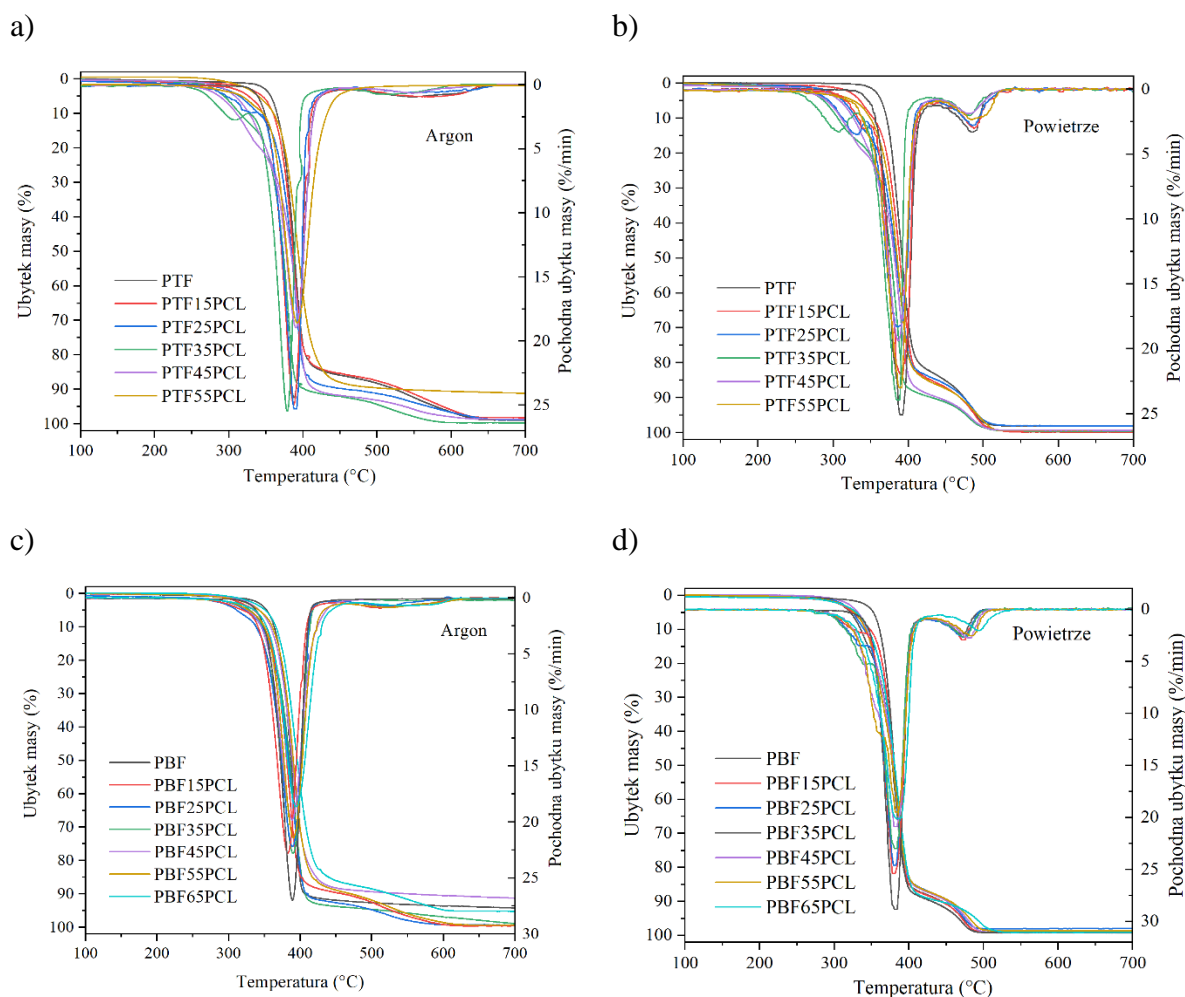


Rysunek 84. Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (a) i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (b). Linia przerywaną oznaczono dyfraktogramy uzyskane dla PTF i kopolimerów przed wygrzaniem.

Krzywe WAXS kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przedstawiono na rysunku 84b, a przypisane do krzywych piki dyfrakcyjne i halo amorficzne w materiałach uzupełniających (rysunek 4S). Zgodnie z danymi uzyskanymi z DSC, wszystkie materiały z tej serii były semikrystaliczne, dlatego zbadano pozycje pików krystalicznych próbek niewygrzanych. PBF charakteryzuje się 4 refleksami krystalicznymi: mało intensywnym przy 2θ równym $10,06^\circ$ ($8,78\text{Å}$ co opowiada płaszczyźnie krystalograficznej (001)) i trzema przy $17,7^\circ$ ($4,98\text{Å}$, (010), $22,2^\circ$ ($3,97\text{Å}$) i $24,6^\circ$ ($3,62\text{Å}$ (100)) [230]. Pozycje pików krystalicznych PBF są zgodne z danymi literaturowymi [230–232]. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich intensywność pików krystalicznych maleje, a co za tym idzie zmniejsza się stopień krystaliczności kopolimerów (rysunek 83b). Pozycje opowiadające wymienionym płaszczyznom krystalograficznym niezależnie od kompozycji pozostają niezmiennie.

Stabilność termiczną i termooksydacyjną badanych kopolimerów segmentowych badano metodą termogravimetryczną, a uzyskane wyniki ubytku mas w trakcie ogrzewania próbek przedstawiono na rysunku 85. Na podstawie otrzymanych termogramów wyznaczono temperatury 5% ($T_{5\%}$), 15% ($T_{15\%}$) i 50% ($T_{50\%}$) ubytku masy oraz temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy (T_{DTG}), które zestawiono w tabeli 25.

W atmosferze inertej wszystkie zsyntezowane kopolimery segmentowe charakteryzowały się stabilnością termiczną do 290°C (rysunek 85 a, c). Początek degradacji dla kopolimerów zachodził w temperaturach zdecydowanie niższych niż dla homopolimerów PTF i PBF, jednak w wyższych temperaturach różnice w ubytku mas pomiędzy badanymi materiałami były coraz mniejsze. Jednym ze słabszych wiązań badanych kopolimerów, które ulega rozpadowi w początkowym etapie degradacji jest wiązanie C-O występujące w blokach polieterowych PTHF, występujących w segmencie giętkim [233]. Stąd wyższa wartość $T_{5\%}$ homopolimerów. Temperatura maksymalnego ubytku masy była najwyższa dla kopolimerów zawierających największy udział segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Podobnie kopolimery segmentowe oparte na PTF z niewielkim udziałem segmentów giętkich (do 25% mas.) wykazywały lepszą stabilność termiczną niż analogiczne kompozycje kopolimerów opartych na PBF. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich, zauważono jednak odwrotną zależność. Jak wiadomo stabilność termiczna zależy nie tylko od kompozycji, ale również od m. in. mas cząsteczkowych i liczby grup końcowych [234].



Rysunek 85. Krzywe termograwimetryczne (TGA i DTG) kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL w atmosferze inertyjnej (a) i utleniającej (b) oraz kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL w atmosferze inertyjnej (c) i utleniającej (d).

W atmosferze utleniającej degradacja kopolimerów segmentowych przebiegała trzyetapowo (rysunek 85 b, d). Przez analogię do degradacji termooksydacyjnej segmentowych kopoly(etero-estrów) oparych na kwasie tereftalowym (np. PBT lub PTT) i PTHF można stwierdzić, że rozpoczyna się ona od bloku polieterowego PTHF. Tlen może tu atkować atom węgla, który znajduje się w pozycji α względem eterowego atomu telu w eterze [233]. W efekcie w temperaturach powyżej 200 °C, w procesie termicznego uleniania bloku PTHF wydzielają się lotne substancje takie jak telniki węgla CO_2/CO oraz aldehydy np. CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ [233]. Jak widać na rysunku 85 c,d, homopolimery charakteryzowały się degradacją 2 etapową. Pierwszy etap zachodził w zakresie temperatur od 315 °C do 420 °C. Drugi etap zachodzący bezpośrednio po pierwszym, w temperaturach między 425 °C a 525 °C, związany był z utlenianiem pozostałości. W przypadku kopolimerów segmentowych widoczny jest na początku dodatkowy etap degradacji w temperaturach od 240 °C do 340 °C. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich w przypadku kopolimerów PBF-

b-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL wartości T_{DTG1} przesuwają się w stronę wyższych temperatur. Podobnie jak dla kopolimeru PBF65PCL, w przypadku kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL zawierających od 45% mas. segmentów giętkich, pierwszy etap degradacji nie był wyraźnie oddzielony od głównego etapu, przez co nie wyznaczono temperatur T_{DTG1} . Kopolimery charakteryzowały się nieznacznie gorszą stabilnością termiczną w atmosferze utleniającej od homopolimerów, co widać po niższych wartościach $T_{50\%}$.

Tabela 25. Dane TGA dla homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL.

Próbka	Argon					Powietrze						
	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d15\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	T_{DTG} (°C)	R_{600} (%)	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d15\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	T_{DTG1} (°C)	T_{DTG2} (°C)	T_{DTG3} (°C)	R_{600} (%)
PTF	364	377	393	391	4,4	360	376	396	-	393	491	2,5
PTF15PCL	345	367	387	388	4,0	336	365	389	341	390	489	0,2
PTF25PCL	314	357	385	389	3,3	313	348	384	334	387	486	2,0
PTF35PCL	294	337	373	379	0,3	287	325	377	309	387	482	0,4
PTF45PCL	308	339	384	391	2,0	309	339	382	-	387	481	0,7
PTF55PCL	340	370	393	393	9,4	327	360	385	-	389	489	0,5
PBF	353	369	387	389	6,3	352	365	381	-	383	473	0,8
PBF15PCL	335	360	381	383	0,8	325	359	380	335	380	473	0,9
PBF25PCL	323	357	384	389	0,7	324	354	379	337	381	475	2,0
PBF35PCL	330	359	385	390	3,1	322	346	378	342	382	477	0,8
PBF45PCL	343	366	389	389	9,5	332	351	379	355	381	482	1,0
PBF55PCL	342	369	391	391	1,4	327	350	378	359	383	484	1,3
PBF65PCL	351	373	396	394	5,2	330	355	381	-	386	495	0,9

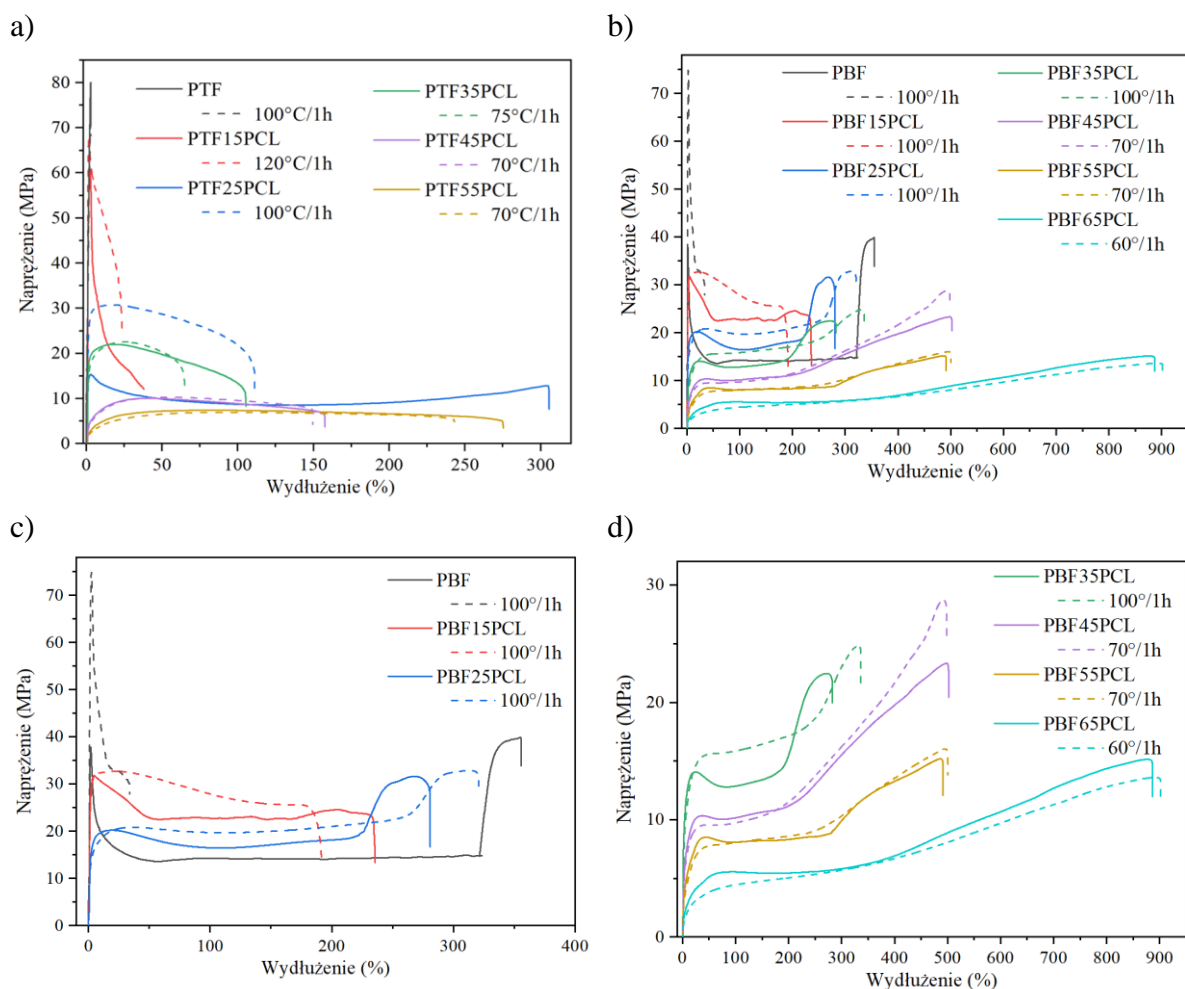
$T_{d5\%}$, $T_{d15\%}$, $T_{d50\%}$ - temperatury odpowiadające odpowiedni 5, 15 lub 50% ubytku masy; T_{DTG} – temperatura przy której szybkość ubytku masy była największa; R_{600} - zawartość pozostałości w 600 °C

7.2.3 Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu

Krzywe naprężenie-wydłużenie dla kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przed i po wygrzaniu przedstawiono na rysunku 86. Na podstawie uzyskanych krzywych wyznaczono wartości wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia przy zerwaniu, wydłużenia przy zerwaniu oraz modułu Younga, które zestawiono w tabeli 26.

Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich w kopolimerach wytrzymałość na rozciąganie oraz sztywność malała (rysunek 87). PTF charakteryzował się najwyższą wartością modułu Younga i najmniejszym wydłużeniem przy zerwaniu. Amorficzny PBF charakteryzował się natomiast stosunkowo dużym wydłużeniem wynoszącym ponad 300%.

Zgodnie z danymi literaturowymi, PBF może cechować się, w zależności od masy molowej, różnymi właściwościami mechanicznymi, wykazując zarówno dużą elastyczność, jak i charakteryzując się wydłużeniem przy zerwaniu nieprzekraczającym 5% [87,230,231,235–237]. W zależności od masy cząsteczkowej PBF, jego stopnia krystaliczności, oraz szybkości rozciągania, krzywe naprężenie-wydłużenie mogą wyglądać zupełnie inaczej, a PBF może charakteryzować się wydłużeniem przy zerwaniu od 2 do nawet ponad 1000% [230]. Największym wydłużeniem przy zerwaniu spośród badanych kopolimerów segmentowych z udziałem PBF jako segmentu sztywnego charakteryzował się kopolimer PBF65PCL. W przeciwieństwie do kopolimerów w których segment sztywny stanowił PTF, na krzywych naprężenie-wydłużenie kopolimerów opartych na PBF, widoczna jest wyraźna granica plastyczności, po której następuje efekt wzmocnienia wraz ze zwiększeniem wydłużenia (rysunek 86 c,d).

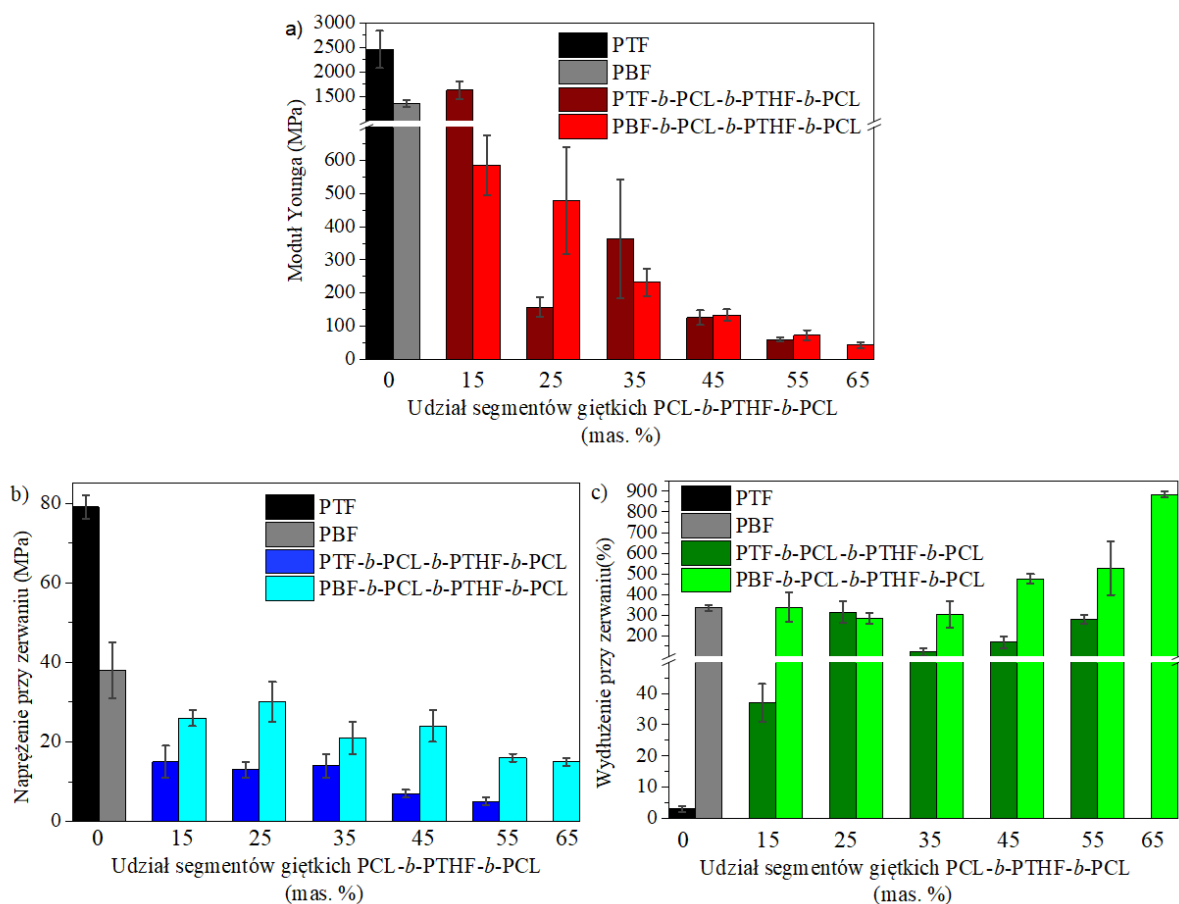


Rysunek 86. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (a) oraz PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL (b) przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu. Dla kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przedstawiono dodatkowo zbliżenia krzywych naprężenie-wydłużenie (c, d)

Po wygrzaniu kopolimery zawierające o 25% segmentów giętkich stały się wyraźnie sztywniejsze, co widać po wyższych wartościach modułu Younga (tabela 26). Ponadto porównując właściwości mechaniczne próbek po wygrzaniu, do próbek niewygrzewanych widać, że w większości przypadków dla materiałów wygrzanych zmalało wydłużenie przy zerwaniu. Efekt wygrzewania na właściwości mechaniczne najbardziej widoczny jest dla kopolimeru PTF25PCL, który z materiału amorficznego (rozdział 7.2.2, tabela 24), stał się semikrystaliczny ($x_c = 17,5\%$: rozdział 7.2.2, rysunek 83b), co spowodowało ponad 2-krotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, prawie 3-krotne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu oraz ponad 4-krotny wzrost modułu Younga.

Tabela 26. Właściwości wytrzymałościowe, twardość oraz gęstość homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przed i po wygrzaniu.

Materiał	Twardość (Sh D)	Gęstość (g/cm ³)	Moduł Younga (MPa)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Napężenie przy zerwaniu (MPa)	Wydłużenie przy zerwaniu (%)
PTF	72 ± 1	1,40 ± 0,01	2460 ± 376	79 ± 3	79 ± 3	3 ± 0,2
PTF, 100 °C, 1 h			2707 ± 164	73 ± 1	73 ± 1	3 ± 0,4
PTF15PCL	68 ± 1	1,36 ± 0,01	1629 ± 177	61 ± 1	15 ± 4	37 ± 6
PTF15PCL, 120 °C, 1 h			3380 ± 469	66 ± 2	37 ± 9	20 ± 4
PTF25PCL	65 ± 1	1,33 ± 0,01	158 ± 31	15 ± 1	13 ± 2	313 ± 52
PTF25PCL, 100 °C, 1 h			685 ± 162	31 ± 1	22 ± 3	114 ± 9
PTF35PCL	55 ± 1	1,31 ± 0,01	363 ± 179	21 ± 1	14 ± 3	120 ± 18
PTF35PCL, 75 °C, 1 h			345 ± 53	23 ± 1	18 ± 3	65 ± 21
PTF45PCL	42 ± 1	1,26 ± 0,01	126 ± 22	10 ± 1	7 ± 1	168 ± 27
PTF45PCL, 70 °C, 1 h			103 ± 6	10 ± 1	8 ± 1	146 ± 60
PTF55PCL	34 ± 1	1,22 ± 0,01	60 ± 6	7 ± 1	5 ± 1	280 ± 23
PTF55PCL, 70 °C, 1 h			69 ± 11	7 ± 1	6 ± 1	227 ± 16
PBF	70 ± 1	1,36 ± 0,01	1355 ± 73	42 ± 3	38 ± 7	334 ± 16
PBF, 100 °C, 1 h			1466 ± 311	71 ± 5	29 ± 1	17 ± 15
PBF15PCL	65 ± 1	1,33 ± 0,01	585 ± 90	33 ± 1	26 ± 2	338 ± 70
PBF15PCL, 100 °C, 1 h			927 ± 170	32 ± 1	25 ± 3	155 ± 79
PBF25PCL	59 ± 1	1,31 ± 0,01	479 ± 160	30 ± 5	30 ± 5	284 ± 28
PBF25PCL, 100 °C, 1 h			364 ± 69	32 ± 2	32 ± 2	326 ± 7
PBF35PCL	50 ± 1	1,28 ± 0,01	232 ± 41	21 ± 4	21 ± 4	302 ± 64
PBF35PCL, 100 °C, 1 h			165 ± 8	24 ± 1	24 ± 1	330 ± 37
PBF45PCL	41 ± 1	1,25 ± 0,01	134 ± 17	24 ± 4	24 ± 4	475 ± 23
PBF45PCL, 70 °C, 1 h			96 ± 22	26 ± 5	26 ± 5	490 ± 25
PBF55PCL	33 ± 1	1,21 ± 0,01	73 ± 15	16 ± 1	16 ± 1	527 ± 129
PBF55PCL, 70 °C, 1 h			174 ± 38	16 ± 1	16 ± 1	494 ± 31
PBF65PCL	22 ± 1	1,18 ± 0,01	44 ± 9	15 ± 1	15 ± 1	883 ± 14
PBF65PCL, 60 °C, 1 h			24 ± 2	13 ± 1	13 ± 1	847 ± 55



Rysunek 87. Porównanie wartości modułu Younga (a), naprężenia przy zerwaniu (b) i wydłużenia przy zerwaniu (c) homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

W tabeli 26 poza charakterystycznymi wartościami uzyskanymi z krzywych naprężenie-wydłużenie, przedstawiono wyniki badań twardości oraz gęstości badanych kopolimerów segmentowych. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL w kopolimerach segmentowych zarówno ich twardość jak i gęstość maleje. Długie łańcuchy alifatyczne przyczyniają się do mniejszej gęstości upakowania, co przyczynia się do zmian w gęstości kopolimerów, a zmniejszenie udziału fazy twardej (krystalicy PTF lub PBF) wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL sprawia, że twardość kopolimerów maleje. Ponadto zauważono, że kopolimery w których segment sztywny stanowił PTF, charakteryzują się wyższą twardością niż kopolimery oparte na PBF o tych samych udziałach masowych segmentów giętkich. Wynikać to może z różnicy w energii kohezji PTF i PBF. Jak wiadomo, energia kohezji jest bezpośrednio związana z parametrem rozpuszczalności [225]. PTF w porównaniu do PBF charakteryzuje się wyższą wartością parametru rozpuszczalności δ (tabela 22, rozdział 7.2), a tym samym ma wyższą energię kohezji. Wyższa energia kohezji może wpływać nie tylko na większą twardość i sztywność materiału, ale również na wyższą T_g [238,239]. PTHF jak i PCL będące składnikami segmentu giętkiego charakteryzują się

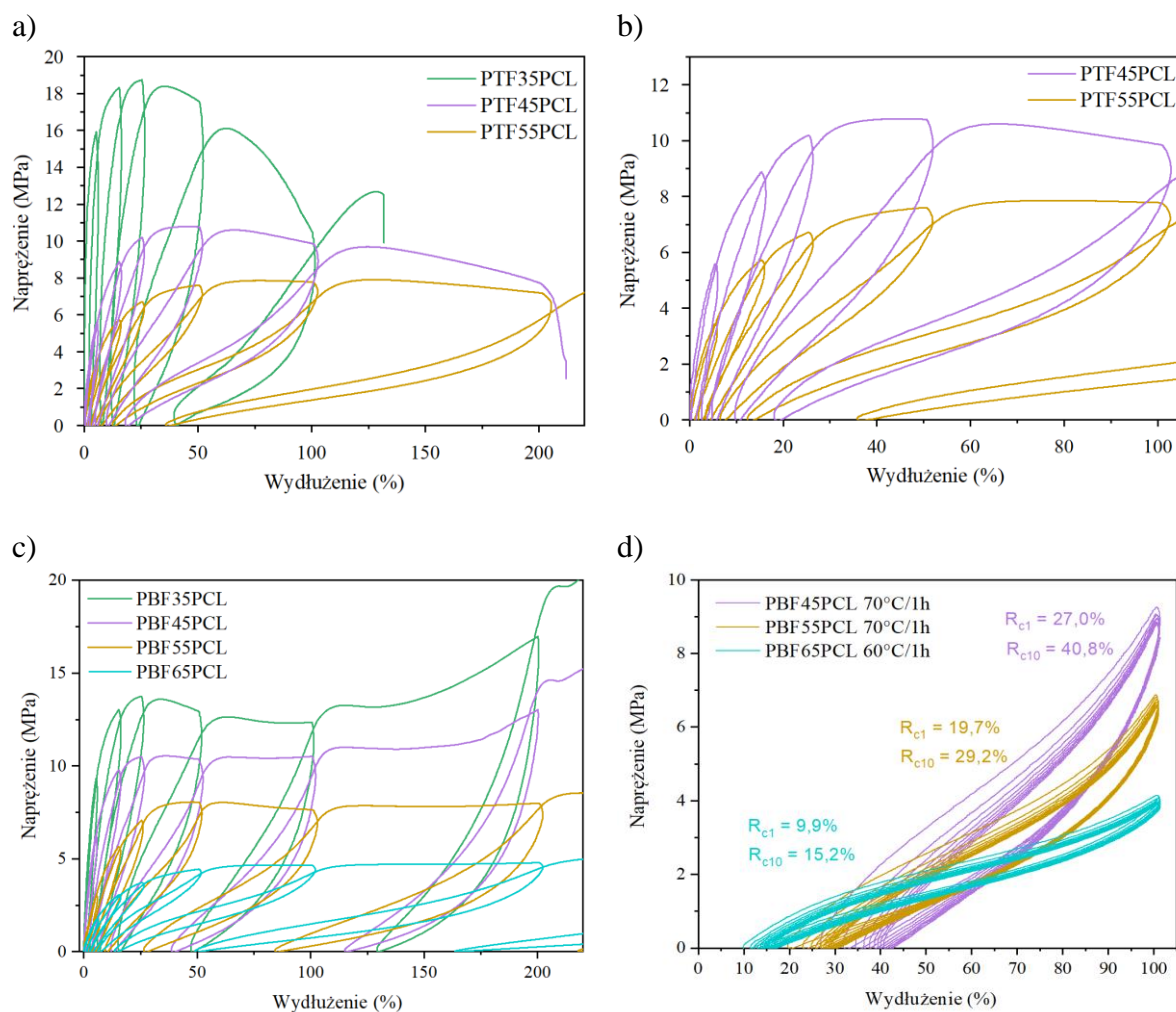
gęstościami wynoszącymi odpowiednio 0,978 g/cm³ i 1,120 g/cm³ [240], czyli niższymi wartościami gęstości niż furanowe poliestry, które stanowią segment sztywny kopolimerów. Kopolimery wykazują więc pośrednie wartości gęstości, a dłuższy łańcuch alifatyczny diolu (4x -CH₂-) w PBF od łańcucha alifatycznego diolu (3x -CH₂-) w PTF, sprawia, że gęstość kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL jest mniejsza niż gęstość odpowiednich kompozycji kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

7.2.4 Właściwości mechaniczne przy cyklicznym rozciąganiu

Materiały charakteryzujące się wysoką elastycznością posiadają zdolność do powrotu do stanu pierwotnego po usunięciu naprężenia odkształcającego. Elastyczność otrzymanych kopolimerów segmentowych oceniono w oparciu o analizę porównawczą zachowania się ich podczas cyklicznych badań mechanicznych. Niektóre kopolimery segmentowe charakteryzują się wysoką elastycznością, to znaczy, że pod wpływem działania niedużych sił mogą wykazywać bardzo duże wydłużenia względne dochodzące do kilkuset %, po czym, po usunięciu siły, powracają prawie całkowicie do stanu pierwotnego, czyli ich odkształcanie jest prawie całkowicie odwracalne.

Do zbadania odkształceń trwałych wybranych kopolimerów segmentowych, w celu oceny ich elastyczności, wykonano próby rozciągania cyklicznego dla kopolimerów segmentowych z większym udziałem segmentów giętkich PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Badania w rozciąganiu cyklicznym przeprowadzono przy stałej prędkości odkształcenia względnego, po czym z tą samą prędkością (100 mm/min.) odkształcanie następowało w przeciwnym kierunku, aż do uzyskania wartości zerowej i następnie kontynuowania kolejnego cyklu. Kopolimery w kolejnych cyklach były rozciągane o 5, 15, 25, 50 100, 200 i 400%. Tego typu badanie pozwoliło wstępnie ocenić elastyczność badanych materiałów w oparciu o wyznaczenie odkształceń trwałych, z uwagi na to, że zostały pominięte w trakcie tego badania efekty relaksacyjne związane z prędkością odkształceń. Z uzyskanych wykresów cyklicznego rozciągania wyznaczono względne odkształcenie trwałe (tabela 27). Reprezentatywne krzywe testów cyklicznych przedstawiono na rysunku 88 i w materiałach uzupełniających (rysunek 5S). Główne kontury uzyskanych krzywych odzwierciedlają wykresy naprężenie-wydłużenie uzyskane przy testach statystycznych (rysunek 86). Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich maksymalne naprężenie maleje, oraz zwiększa się powrót po odkształceniu. Najlepszymi właściwościami sprężystymi charakteryzował się kopolimer PBF65PCL którego powrót elastyczny po odkształceniu o 100% wynosi ponad 85%. Kopolimery PBF-*b*-PCL-*b*-

PTHF-*b*-PCL charakteryzują się lepszymi właściwościami elastycznymi przy odkształceniu nieprzekraczającym 50% niż odpowiadające im kompozycje kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL, co widać po niższych wartościach trwałych odkształceń dla kopolimerów przy tych samych udziałach masowych segmentów giętkich w kopolimerze segmentowym (tabela 27).



Rysunek 88. Przykładowe krzywe napężenie-wydłużenie dla testów cyklicznych wybranych kompozycji kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL (a, b) i dla kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL (c) wraz z zestawieniem pętli histerezy dla wygrzanych próbek kopolimerów PBF45PCL, PBF55PCL i PBF65PCL rozciąganych o 100% z wyznaczonymi odkształceniami trwałymi w pierwszym (R_{c1}) i dziesiątym (R_{c10}) cyklu (d).

W badaniach kopolimerów segmentowych opartych na PBF i PCL [241] wykazano, że na wartość odkształcenia trwałego istotny wpływ ma stopień krystaliczności kopolimerów. Wyższy stopień krystaliczności oraz lepsza separacja fazowa wpływają na lepszą zdolność powrotu elastycznego materiału po odjęciu napężenia [241]. Pod wpływem napężenia rozciągającego faza miękka (segmenty giętkie PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL) ulega odkształceniu, natomiast faza krystaliczna (krystality PTF lub PBF) wpływa na powrót materiału do stanu

początkowego po zwolnieniu siły rozciągającej. Jak wspomniano wcześniej, przy omawianiu wyników uzyskanych z DSC, kopolimery w których segment sztywny stanowi PBF charakteryzują się lepszą separacją fazową niż kopolimery oparte na PTF. W związku z tym, kopolimery PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL wygrzano przez 1 godzinę w temperaturach 100 °C, 70 °C i 60 °C w zależności od kompozycji i poddano testom cyklicznym w powtarzających się cyklach rozciągania do stałego odkształcenia.

Dla wygrzanych kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, na rysunku 88d (kopolimery z udziałem 45, 55 i 65% mas. segmentów giętkich) oraz 5S przedstawiono pętle histerezy mechanicznej. Pętle histerezy otrzymano rozciągając próbkę kopolimeru o 100% (lub 50% dla kopolimerów PBF15PCL, PBF5PCL, PBF35PCL; rysunek 5S), a następnie zwalniając naprężenie. Cykl ten powtórzono 10 razy. Rozciągając 10-krotnie próbki kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL o taką samą wartość wydłużenia zauważono, że wraz z kolejnym cyklem powrót materiału po odkształceniu był coraz większy. Spośród badanych kompozycji, różnica pomiędzy pierwszym cyklem, a 10 powtórzeniem była największa dla kopolimerów zawierających największy udział mas. segmentów sztywnych i wynosiła ponad 12 %, co widać na rysunku 88d po wartościach minimalnego i maksymalnego wydłużenia próbki po zwolnieniu naprężenia.

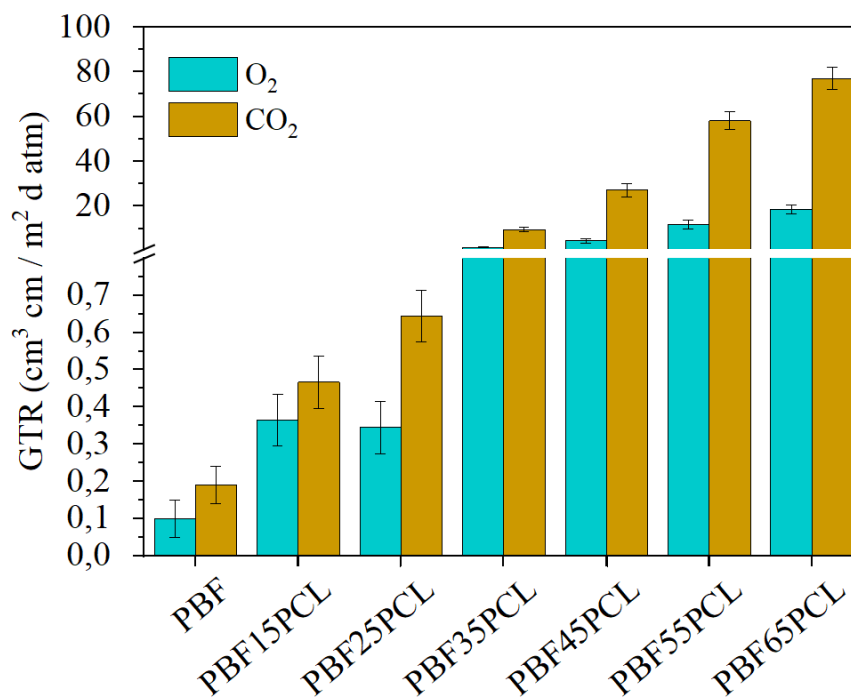
Tabela 27. Trwale odkształcenia po powrocie próbki po odkształceniu o 5, 15, 25, 50, 100, 200 i 400% dla wybranych kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTMO-*b*-PCL.

Material	R ₅ (%)	R ₁₅ (%)	R ₂₅ (%)	R ₅₀ (%)	R ₁₀₀ (%)	R ₂₀₀ (%)
PTF35PCL	2,7 ± 0,1	7,8 ± 0,1	12,9 ± 0,2	23,5 ± 0,4	40,5 ± 0,4	-
PTF45PCL	0,9 ± 0,1	3,2 ± 0,1	5,4 ± 0,3	10,5 ± 0,3	19,0 ± 0,5	-
PTF55PCL	0,6 ± 0,2	2,7 ± 0,3	3,1 ± 0,2	7,3 ± 0,4	13,3 ± 0,2	36,5 ± 0,5
PBF15PCL	2,4 ± 0,1	8,8 ± 0,9	16,0 ± 0,1	30,7 ± 0,2	60,1 ± 0,3	149,1 ± 1,8
PBF25PCL	1,2 ± 0,1	5,1 ± 0,5	9,3 ± 1,1	19,7 ± 0,8	45,1 ± 0,5	125,0 ± 0,4
PBF35PCL	0,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	6,8 ± 0,2	15,9 ± 1,1	48,2 ± 0,2	130,0 ± 1,2
PBF45PCL	0,4 ± 0,1	2,8 ± 0,5	5,3 ± 0,4	13,0 ± 0,2	40,1 ± 0,2	115,8 ± 0,2
PBF55PCL	0,4 ± 0,3	2,5 ± 0,1	4,9 ± 0,5	10,3 ± 0,1	27,8 ± 0,1	85,4 ± 0,1
PBF65PCL	0,7 ± 0,2	2,3 ± 0,3	3,9 ± 0,3	7,5 ± 0,4	13,6 ± 0,1	50,4 ± 0,2

7.2.5 Właściwości barierowe

Jak już wspomniano w części literaturowej (rozdział 3) furanowe poliestry charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami barierowymi. Ponadto poliestry oparte na FDCA o nieparzystej liczbie grup metylenowych, takie jak PTF, czy PPeF charakteryzują się lepszymi właściwościami barierowymi niż furanowe poliestry o parzystej liczbie grup metylenowych, do których zalicza się PBF (rysunek 10; rozdział 3). Omówiono już właściwości barierowe kopolimerów statystycznych opartych na PTF (rozdziały 7.1.1.6 i 7.1.2.6). W celu oceny właściwości barierowych kopolimerów segmentowych, sprawdzono przepuszczalność O₂ i CO₂ przez filmy kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL o grubości 100 μm. Uzyskane dane przedstawiono na rysunku 89 oraz w tabeli 3S.

Otrzymany homopolimer PBF charakteryzuje się nieznacznie gorszymi właściwościami barierowymi niż PTF (1,25-krotnie większa przepuszczalność O₂ i 3,8-krotnie większa przepuszczalność CO₂ niż dla PTF), jednak wykazuje ponad 3-krotnie mniejszą przepuszczalność O₂ i ponad 7-krotnie mniejszą przepuszczalność CO₂ w porównaniu do PET (tabela 3S). Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich w kopolimerach segmentowych PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL wartości GTR dla O₂ i CO₂ rosną. Ponadto, jak widać na rysunku 89, wartości GTR dla kopolimerów segmentowych niezależnie od kompozycji są niższe dla O₂ niż dla CO₂. Wynika to z większego współczynnika dyfuzji cząsteczek CO₂ w stosunku do O₂ [242]. Pogarszanie właściwości barierowych wraz ze wzrostem udziału giętkich segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL nie jest zaskakujące. Jak przedstawiono w tabeli 24 (rozdział 7.2.2), wraz ze wzrostem udziału segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL maleje x_c kopolimerów, a faza amorficzna jest mniej skuteczna w blokowaniu przepływu gazów niż faza krystaliczna. Pomimo tego, kopolimery segmentowe zawierające do 45% segmentów giętkich charakteryzują się lepszymi właściwościami niż kopolimer PBAT, a kopolimery PBF15PCL i PBF25PCL wykazują mniejszą przepuszczalność O₂ i CO₂ niż m. in. PLA i PET (tabela 3S). Uzyskane wyniki barierowości dla kopolimerów segmentowych nie są więc tak dobre jak w przypadku omawianych wcześniej kopolimerów statystycznych (PTF_{co}PTSub, PTF_{co}PTSeb, PTF_{co}PTAd, PTF_{co}PTDod), jednak w dalszym ciągu obecność twardej fazy PBF w kopolimerach segmentowych zapewnia niską przepuszczalność dla O₂ i CO₂, porównywalną lub lepszą niż dla wielu komercyjnych materiałów wykorzystywanych m. in. w przemyśle opakowaniowym.

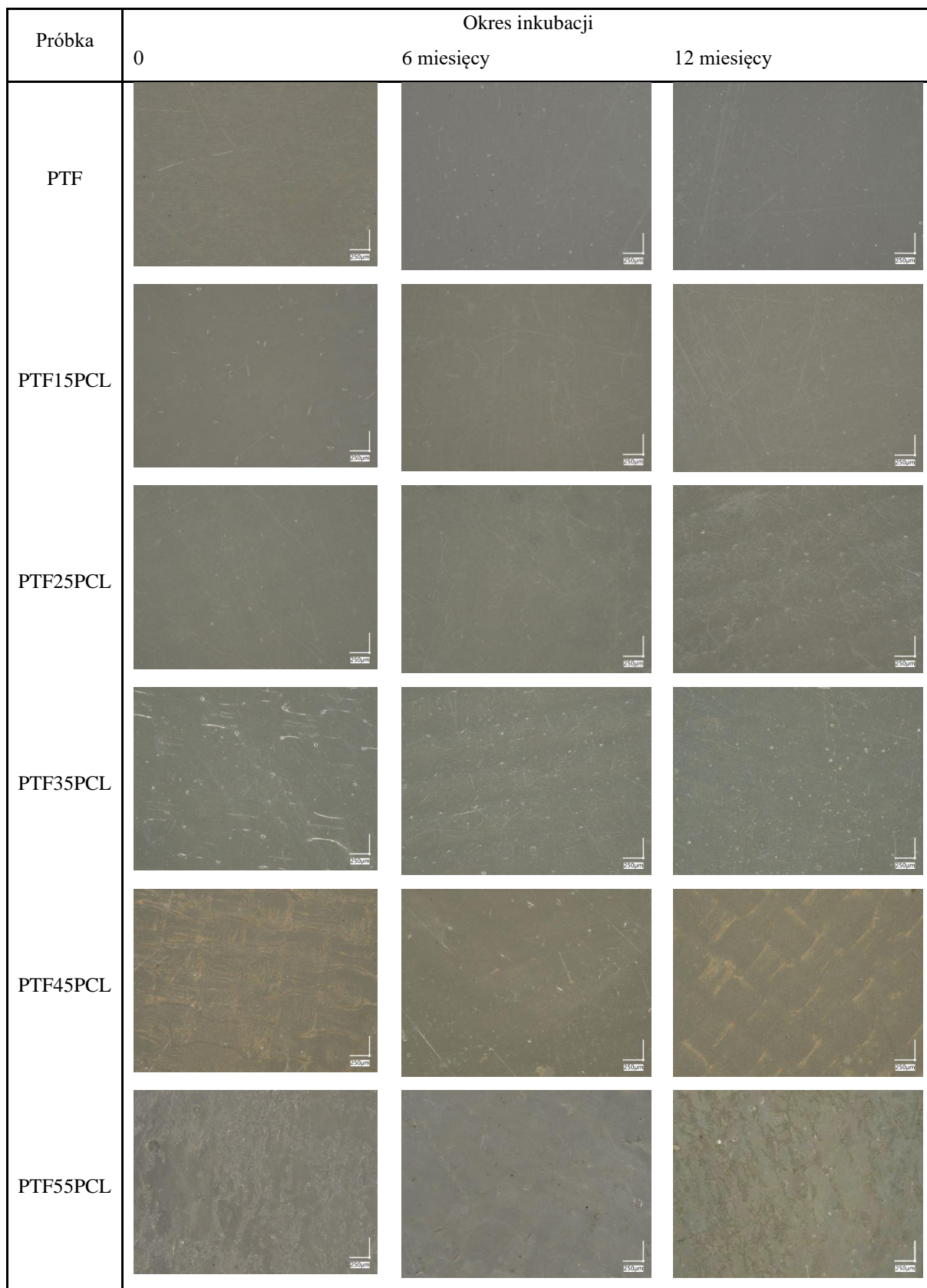


Rysunek 89. Wartości szybkości przenikalności O₂ i CO₂ PBF i kopolimerów segmentowych PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

7.2.6 Degradacja hydrolytyczna, enzymatyczna i biodegradacja w kompoście

Degradację kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przeprowadzano przez rok w roztworze soli fizjologicznej (PBS) w temperaturze 37 °C (pH = 7,4). Po każdym miesiącu inkubacji filmów w roztworze PBS, wyjmowano część z badanych próbek, które następnie przemywano wodą destylowaną, ważono i suszono aż do uzyskania stałej masy. Jak wiadomo, zawarty w segmentach giętkich PCL jest powszechnie znanym biodegradowalnym polimerem [243,244]. Ze względu na jego biodegradowalność oraz biokompatybilność, PCL oraz kopolimery zawierające PCL często są wykorzystywane w wyrobach medycznych oraz w inżynierii tkankowej [245]. W przeciwieństwie do PCL, poliestry oparte na FDCA z krótkimi łańcuchami alifatycznymi, takie jak PEF, PTF, czy PBF, nie są biodegradowalne, co zostało wielokrotnie udowodnione [168,246]. Wprowadzenie jednostek PCL do homopolimeru PBF w niewielkim stopniu wpływa na przyspieszenie degradacji hydrolytycznej (ok. 10% ubytku masy po 56 dniach inkubacji dla kopolimeru zawierającego 70% mol. jednostek PCL), oraz przyczynia się do znacznego przyspieszenia degradacji enzymatycznej PBF (ponad 30% ubytku masy po 56 dniach inkubacji dla kopolimeru zawierającego 70% mol. jednostek PCL (lipaza B *Candida antarctica*) [241]. PTHF zawarty w segmentach giętkich, podobnie jak poliestry na bazie FDCA, nie ulega degradacji hydrolytycznej [247].




Na rysunku 90 przedstawiono przykładowe zdjęcia filmów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL po określonym czasie inkubacji z powiększeniem 100x.

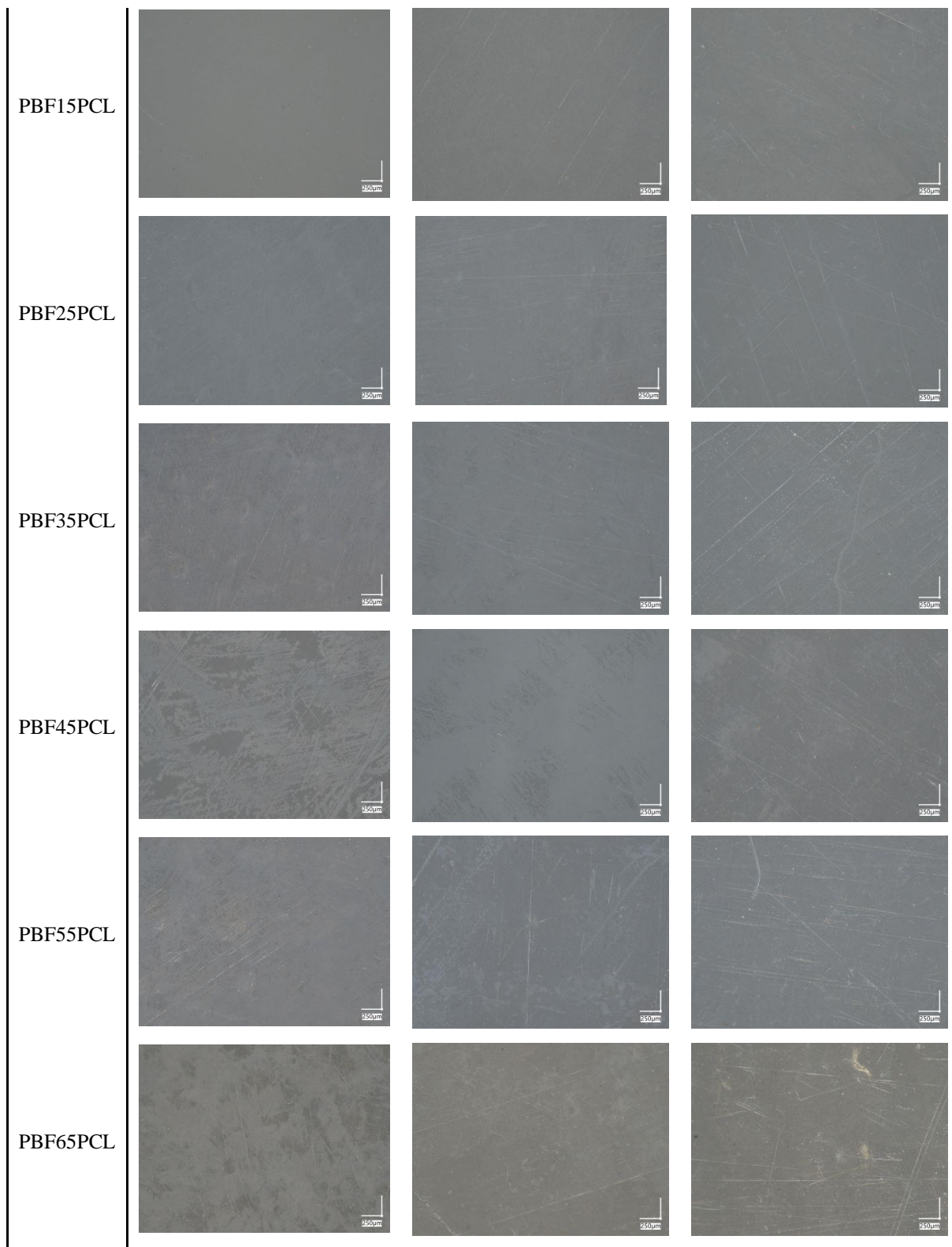


Rysunek 90. Zdjęcia próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przed i po 6, i 12 miesiącach degradacji hydrolytycznej (temperatura: 37 °C, pH: 7,4). Powiększenie mikroskopu: 100x.

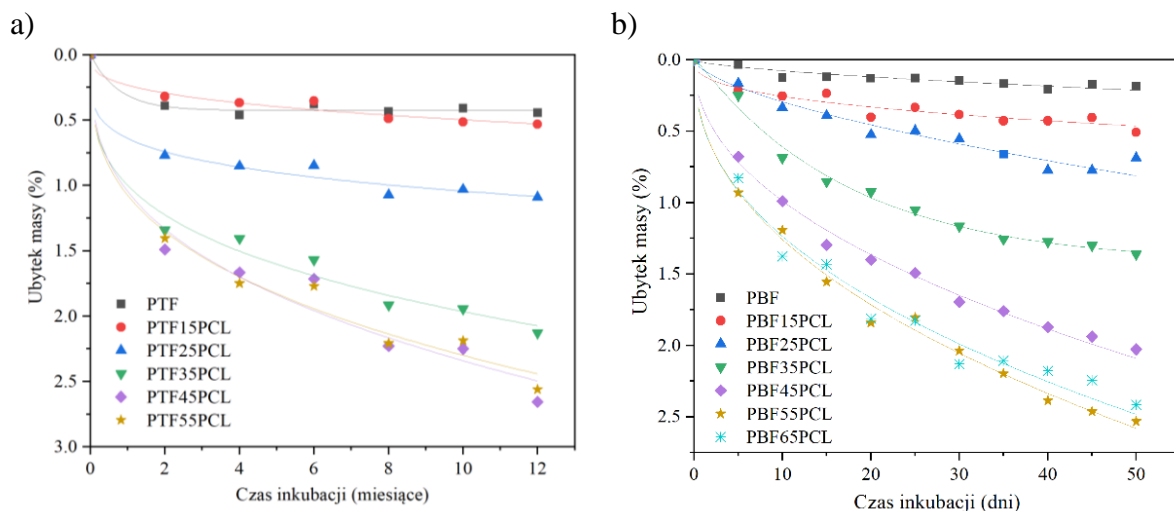
Nie zauważono istotnych zmian w wyglądzie filmów. Niezależnie od kompozycji kopolimeru powierzchnia filmów pozostawała gładka, a same filmy nie uległy fragmentacji. Uzyskane wyniki ubytku mas przedstawiono na rysunku 92a. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich, ubytki mas po określonym czasie inkubowania rosły. Po roku przebywania próbek w roztworze PBS, największym ubytkiem masy charakteryzowały się kopolimery PTF45PCL i PTF55PCL, tracąc ponad 2,5% masy. PTF charakteryzował się najmniejszym ubytkiem masy nieprzekraczającym 0,5%. Pomimo wyraźnego przyśpieszenia degradacji wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich, uzyskane maksymalne ubytki mas po roku inkubacji są niewielkie.

W przypadku kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL zmieniono strategię i do roztworu PBS dodano mieszaninę dwóch enzymów: lipazy *Rhizopus oryzae* oraz lipazy *Pseudomonas cepacia*. Degradację enzymatyczną przeprowadzano przez 50 dni. Zdjęcia filmów po 25 i 50 dniach inkubacji w temperaturze 40 °C w roztworze enzymatycznym przedstawiono na rysunku 91. Nie zauważono powstałych wżerów, ani innych znaczących zmian na powierzchniach filmów. Uzyskane wyniki ubytków mas przedstawiono na rysunku 92b. Podobnie jak w przypadku kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich, degradacja przebiegała szybciej. Maksymalny ubytek masy po 50 dniach inkubacji, który wyniósł ponad 2,4% uzyskano dla kopolimerów PBF55PCL oraz PBF65PCL. Pomimo przyśpieszenia degradacji dzięki enzymom, atakowały one głównie amorficzne obszary segmentów giętkich, przez co PTF, oraz kopolimery zawierające niewielki udział segmentów PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL charakteryzowały się znikomymi wartościami ubytku mas. W zależności od potencjalnego zastosowania, powolna degradacja otrzymanych kopolimerów może być zaletą i pozwoli na dłuższe wykorzystanie badanych materiałów do konkretnych celów.

Próbka	Okres inkubacji		
	0	25 dni	50 dni
PBF			



















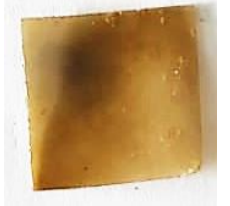




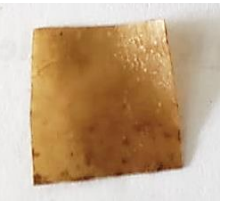






Rysunek 91. Zdjęcia próbek homopolimeru PBF oraz kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL przed i po 25, i 50 dniach degradacji enzymatycznej (roztwór PBS z dodatkiem enzymów: lipaza *Rhizopus oryzae* (0,09 mg/ml) + lipaza *Pseudomonas cepacia* (0,01 mg/ml)). Temperatura inkubacji: 40 °C; pH: 7,4; powiększenie mikroskopu: 100x.



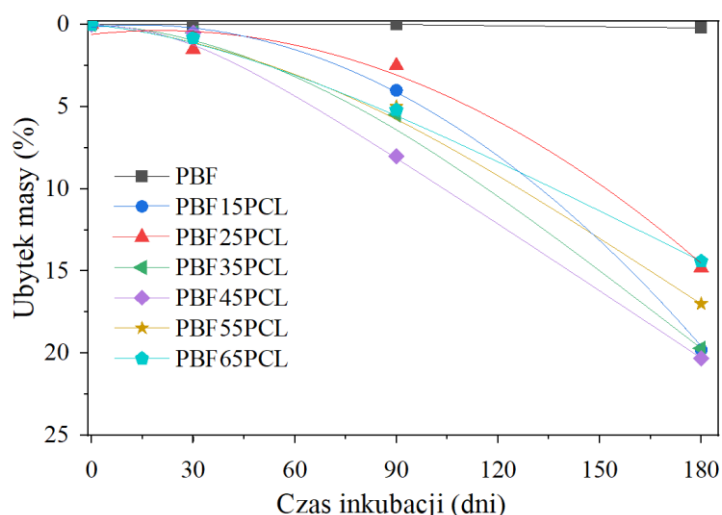
Rysunek 92. Ubytki masy kopolimerów PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL po degradacji hydrolytycznej (roztwór PBS; temperatura inkubacji: 37 °C; pH: 7,4) (a) i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL po degradacji enzymatycznej (roztwór PBS z dodatkiem enzymów: lipaza *Rhizopus oryzae* (0,09 mg/ml) + lipaza *Pseudomonas cepacia* (0,01 mg/ml); temperatura inkubacji: 40 °C; pH: 7,4) (b) po określonym czasie inkubacji.

Zarówno degradacja hydrolytyczna jak i degradacja enzymatyczna kopolimerów segmentowych okazały się mało efektywne. Jak przedstawiono w rozdziale 7.1.1.7 kopolimery statystyczne PTF_{co}PTSub i PTF_{co}PTSeb również były mało podatne na degradację enzymatyczną, jednak charakteryzowały się dużymi ubytkami mas po inkubacji w kompoście. Oceniono również zdolność kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL do biodegradacji w kompoście. Próbkę w postaci filmów umieszczono w kompoście w warunkach wilgotności względnej 99% i temperaturze 58 °C na okres 6 miesięcy. Po miesiącu, 3 miesiącach i 6 miesiącach przebywania próbek w kompoście, wyjmowano po 2 filmy, które następnie przemywano wodą destylowaną, suszono do stałej masy i fotografowano. Otrzymane zdjęcia przedstawiono na rysunku 93. Wraz z czasem inkubacji, filmy stawały się bardziej kruche oraz przybierały coraz ciemniejszą barwę. Ponadto zauważono zmatowienie próbek, świadczące o zwiększeniu stopnia krystaliczności. Po 6 miesiącach inkubacji próbki uległy znacznej fragmentacji, a w przypadku kopolimerów zawierających od 35% mas. segmentów giętkich widoczne były na powierzchniach filmów wyraźne wżery. Widoczne defekty na powierzchniach próbek dodatkowo przyczyniły się do ich ciemniejszej barwy, wynikającej z obecności na powierzchni filmów pozostałości kompostu i osadów mineralnych.

Próbka	t_0	1 miesiąc	3 miesiące	6 miesięcy
PBF				
PBF15PCL				
PBF25PCL				
PBF35PCL				
PBF45PCL				
PBF55PCL				
PBF65PCL				

Rysunek 93. Zdjęcia próbek kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL wyjętych z kompostu po określonym czasie.

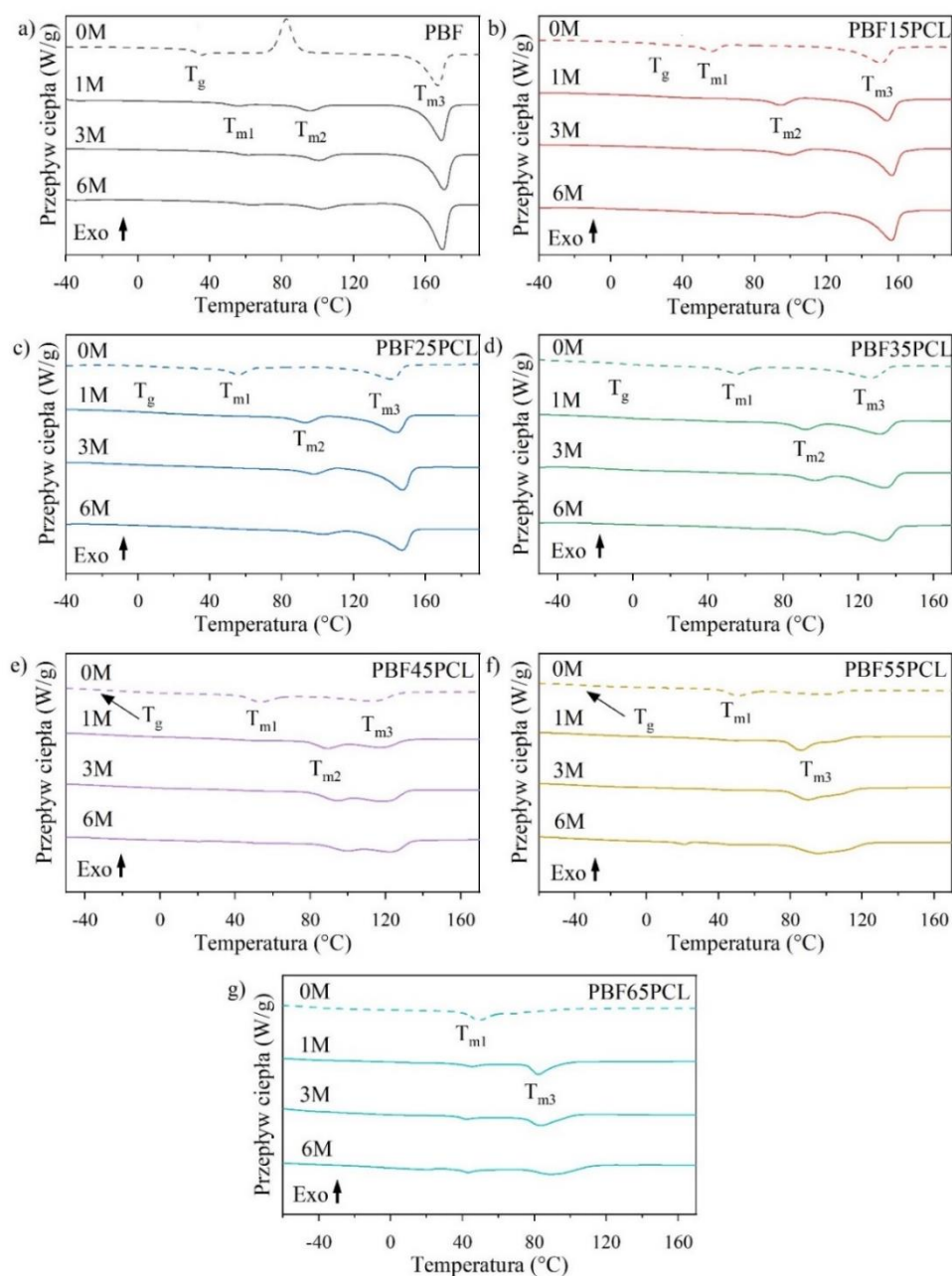
Na rysunku 94 przedstawiono ubytki mas próbek w zależności od czasu ich przebywania w kompoście. Homopolimer PBF w przeciwieństwie do opartych na nim kopolimerach segmentowych nie ulegał widocznej degradacji, a jego ubytek masy nie przekroczył 0,5%. Żadna z otrzymanych kompozycji kopolimerów segmentowych nie zdegradowała całkowicie jak w przypadku omówionych wcześniej kopolimerów statystycznych, jednak zauważono znaczne przyspieszenie degradacji. Po 6 miesiącach inkubacji kopolimery segmentowe charakteryzowały się ubytkami mas między 14% a 21%. Nie zauważono istotnego wpływu udziału segmentów giętkich na wartość ubytku masy. Najszybciej ulegały degradacji kompozycje zawierające 35 i 45 % mas. segmentów giętkich. Zgodnie z danymi literaturowymi segment giętki kopolimerów segmentowych, który stanowi PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL jest biodegradowalny [248]. Przykładowo PCL w temperaturze 50 °C ulega całkowitej degradacji w kompoście w niecałe 100 dni [249]. Poprzez kopolimeryzację PBF z nawet niedużym udziałem kopolimeru PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL można zatem znacząco wpłynąć na przyspieszenie jego biodegradacji w warunkach kompostowania.



Rysunek 94. Ubytki masy kopolimerów PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL wyjętych z kompostu po określonym czasie.

Na rysunku 95 przedstawiono termogramy DSC PBF i jego kopolimerów przed i po określonym czasie inkubacji w kompoście. Wyznaczone z wykresów charakterystyczne temperatury przejść fazowych wraz z entalpiami topnienia zestawiono w tabeli 28. Na termogramach w przypadku kopolimerów zawierających do 45% mas. segmentów giętkich widoczne są 3 temperatury topnienia, przy czym T_{m2} była widoczna jedynie dla próbek inkubowanych w kompoście, co wynika z polimorfizmu PBF. Temperatura w jakiej znajdowały się próbki wynosiła 58 °C, a więc była wyższa niż T_g PBF i jego kopolimerów. Pozwoliło to na powstanie mało doskonałych form krystalicznych, charakteryzujących się niską stabilnością, co widać na termogramach jako piki endotermiczne pojawiające się w niższych temperaturach

(T_{m2}). Z drugiej strony im dłuższy czas inkubacji próbek, tym doskonalsze są powstałe kryształy, a więc T_{m2} przesuwała się w stronę wyższych wartości. Podczas inkubacji w kompoście rozpadowi mogły ulegać wiązania w podatnych na degradację segmentach giętkich, przez co masy cząsteczkowe kopolimerów segmentowych mogły ulegać zmniejszeniu i co mogło ułatwić krystalizację segmentom PBF. Wraz z czasem kompostowania najwyższa temperatura topnienia próbek (T_{m3}) przesuwała się nieznacznie w stronę wyższych wartości. Wzrastała również entalpia topnienia próbek, oraz malała ΔC_p co świadczy o większym udziale fazy krystalicznej.



Rysunek 95. Termogramy DSC kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL przed i po określonym czasie przebywania próbek w kompoście.

Tabela 28. Dane uzyskane z DSC częściowo zdegradowanych próbek homopolimeru PBF oraz kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL.

Material	Czas inkubacji (miesiące)	T _g (°C)	ΔC _p (Jg ⁻¹ °C ⁻¹)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (Jg ⁻¹)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (Jg ⁻¹)	T _{m3} (°C)	ΔH _{m3} (Jg ⁻¹)
PBF	0	31	0,370	-	-	-	-	83; 167	-30; 34
	1	-	-	55	2,3	95	7,0	169	40
	3	-	-	61	2,0	101	8,5	170	41
	6	-	-	63	1,8	102	7,3	170	49
PBF15PCL	0	27	0,170	56	8,0	-	-	150	31
	1	26	0,204	-	-	95	8,6	154	37
	3	30	0,099	-	-	99	9,3	156	41
	6	32	0,101	-	-	104	7,3	156	45
PBF25PCL	0	9	0,109	56	8,2	-	-	141	27
	1	5	0,105	-	-	93	9,2	143	31
	3	3	0,120	-	-	98	8,4	147	36
	6	3	0,110	-	-	102	5,8	147	33
PBF35PCL	0	-7	0,134	55	8,5	-	-	127	25
	1	-6	0,119	-	-	92	9,7	132	27
	3	-10	0,143	-	-	97	10,0	134	30
	6	-3	0,054	-	-	105	8,9	133	28
PBF45PCL	0	-28	0,208	53	12	-	-	114	17
	1	-28	0,149	-	-	90	9,5	116	18
	3	-28	0,171	-	-	95	14	120	22
	6	-28	0,138	-	-	100	13	122	21
PBF55PCL	0	-35	0,189	51	12	-	-	98	12
	1	-32	0,121	50	1,5	-	-	86; 101	25
	3	-41	0,099	44	0,8	-	-	90	23
	6	-32	0,114	47	1,0	-	-	96	26
PBF65PCL	0	-48	0,097	49	11	-	-	67	8
	1	-52	0,062	45	3,1	-	-	82	11
	3	-	-	42	1,5	-	-	84	14
	6	-	-	43	2,7	-	-	89	13

T_g – temperatura zeszklenia; ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_g; T_{m1}, T_{m2}, T_{m3} – temperatury topnienia; ΔH_{m1}, ΔH_{m2}, ΔH_{m3} – entalpie temperatur topnienia.

8. Wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań nowych, opartych na surowcach odnawialnych kopolimerów statystycznych oraz kopolimerów segmentowych opartych na jednym z najbardziej obiecujących monomerów pochodzenia roślinnego: kwasie 2,5-furanodikarboksylowym. Badane kopolimery zostały otrzymane przyjazną dla środowiska, bezrozpuszczalnikową metodą polikondensacji w stanie stopionym. Otrzymano nowe kopolimery furanowo-alifatyczne z udziałem PTF i alifatycznych kwasów dikarboksylowych pochodzenia roślinnego różniących się ilością grup metylenowych ($n=4, 6, 8, 10$) oraz nowe kopolimery segmentowe oparte na PTF lub PBF jako segmentie sztywnym, zawierające od 15 do 55 % mas. biodegradowalnego segmentu giętkiego PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL

Nowe kopolimery furanowo-alifatyczne charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną i termooksydacyjną do temperatury 330 °C, a temperatury ich przemian fazowych (T_g i T_m) obniżały się wraz ze wzrostem udziału komonomeru alifatycznego poliestru, co jest związane ze zwiększoną ruchliwością łańcucha polimerowego. Ponadto analiza wpływu udziału oraz ilości grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym kwasu dikarboksylowego w kopolimerach furanowo-alifatycznych wykazała, że mają one również istotny wpływ na właściwości funkcjonalne i zdolność do biodegradacji w kompoście.

Wraz ze wzrostem udziału PTSub, PTSeb, PTAd lub PTDod w kopolimerze zaobserwowano zmniejszenie się modułu Younga, obniżenie się wytrzymałości na zerwanie oraz zwiększenie wydłużenia przed zerwaniem kopolimerów. Sztywny pierścień furanowy zapewnia dobre właściwości mechaniczne tj. wysoką wytrzymałość na rozciąganie, natomiast długie łańcuchy alifatyczne w jednostkach kwasów dikarboksylowych przyczyniają się do zwiększonej elastyczności kopolimerów. Dodatkowo kopolimery zawierające 15 i 25 % mol. komonomeru alifatycznego poliestru wykazują wysoce powtarzalny, termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, przy czym najlepszy efekt uzyskuje się dla kopolimerów PTF15PTAd i PTF15PTSub, dla których stosunek stabilności kształtu (R_f) wynosił ponad 99 % natomiast stosunek odzysku kształtu (R_r) ponad 95 % niezależnie od numeru cyklu.

Uzyskane kopolimery charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami barierowymi wynikającymi najprawdopodobniej z oddziaływań π - π pomiędzy pierścieniami furanowymi oraz z oddziaływań wodorowych pomiędzy atomami wodoru pierścienia furanowego a grupami karboksylowymi (rysunek 6). Najlepsze właściwości barierowe wskazywały kopolimery z udziałem 15 % mol. PTAd, PTSub, PTSeb, przy czym najlepszą barierowością charakteryzował

się kopolimer PTF15PTSeb wykazując 10-krotnie mniejszą przepuszczalność O₂ i 11-krotnie mniejszą przepuszczalność CO₂ w odniesieniu do PTF, oraz 165-krotnie mniejszą przepuszczalność O₂ i ponad 526-krotnie mniejszą przepuszczalnością CO₂ niż PET. Kopolimer PTF15PTSeb może konkurować ze znanym materiałem opakowaniowym takim jak EVOH EVALTM. Wyjątkowo wysoka bariera dla CO₂ jest rygorystycznym wymogiem w przypadku butelek do napojów bezalkoholowych, a zatem jest ważną zaletą dla samego PTF w opakowaniach sztywnych. Ta nadzwyczajna zdolność PTF i kopolimerów z jego udziałem do blokowania przepływu gazu jest związana z ograniczeniem ruchliwości pierścienia furanowego i jego polarnością.

Otrzymane kopolimery statystyczne ulegają biodegradacji w kompoście, której czas jest tym krótszy, im większy jest udział alifatycznych kwasów dikarboksylowych i im dłuższy jest łańcuch alifatyczny w kopolimerze. Na przykład kopolimery zawierające 25 % mas. PTSeb lub PTDoD ulegają całkowitej biodegradacji po 6 miesiącach przebywania w kompoście.

Przeanalizowano wpływ udziału i rodzaju segmentu sztywnego na właściwości funkcjonalne w kopolimerach segmentowych PTF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL i PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL. Ustalono, że ze względu na niemieszalność bloków PTF i PBF z blokami PCL i PTHF, otrzymano kopolimery segmentowe w których zaszła separacja fazowa, w rezultacie której wyodrębniła się faza twarda, którą stanowiły krystality PTF lub PBF i amorficzna faza miękka stanowiąca mieszaninę bloków PCL, PTHF i nieskrystalizowanych sekwencji PTF lub PBF. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich zaobserwowano obniżenie T_g i T_m kopolimeru. Kopolimery oparte na PBF charakteryzowały się niższymi T_g w stosunku do kopolimerów opartych na PTF, co mogło wynikać z lepszej separacji fazowej w kopolimerach PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

W zależności od udziału segmentów giętkich, uzyskane kopolimery segmentowe mogą charakteryzować się zarówno dużą wytrzymałością na zerwanie i niewielkim wydłużeniem przy zerwaniu, jak i wydłużeniem przy zerwaniu przekraczającym 800%. Kopolimery zawierające od 25% mas. segmentów giętkich wykazują właściwości mechaniczne porównywalne, bądź lepsze niż komercyjnie dostępne termoplastyczne elastomery poliestrowe DuPontTM Hytrel[®]. Przykładowo kopolimer PBF45PCL o twardości Sh D wynoszącej 41±1 charakteryzuje się wyższą wytrzymałością na zerwanie niż termoplastyczny elastomer poliestrowy Hytrel[®] G4075 o podobnej twardości (Sh D: 40) (PBF45PCL: 24 MPa; Hytrel[®] G4075: 20 MPa), wykazując równocześnie większe wydłużenie przy zerwaniu (PBF35PCL: 475 %; Hytrel[®] G4075: 250%) i ponad 2-krotnie wyższy moduł Younga [250]. Ponadto

otrzymane kopolimery PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL są sztywniejsze i charakteryzują się wyższą wytrzymałością na zerwanie niż kopolimery PBF-*b*-PCL o tym samym udziale segmentów sztywnych [251].

Zgodnie z uzyskanymi wynikami, obecność segmentów giętkich przyczyniła się do przyspieszonej degradacji w kompoście kopolimerów segmentowych, jednak biodegradacja jest dłuższa niż zakładana w normie dla materiałów biodegradowalnych (90 % ubytek masy w ciągu 6 miesięcy). Najszybciej biodegradacji ulega kopolimer PBF45PCL, którego ubytek masy po 6 miesiącach przebywania w kompoście wyniósł 21 %.

Na podstawie powyższych wniosków i uzyskanych wyników badań można również stwierdzić, że otrzymane kopolimery statystyczne PTF_{co}PTAd, PTF_{co}PTSub, PTF_{co}PTSeb i PTF_{co}PTDod mogłyby być z powodzeniem wykorzystane w przemyśle opakowaniowym, zastępując obecnie stosowane ropopochodne tworzywa polimerowe. Niezwykłe właściwości barierowe kopolimerów PTF15PTSub i PTF15PTSeb pozwoliłyby ponadto na wykorzystanie ich zamiast wielowarstwowych opakowań, do zastosowań gdzie wymagana jest bardzo niska przepuszczalność gazów do zachowania odpowiednich właściwości przechowywanego produktu. Niewątpliwą zaletą kopolimerów segmentowych, będących również przedmiotem badań jest różnorodność właściwości mechanicznych w zależności od składu. Podobnie jak kopolimery PBF z PCL, otrzymane kopolimery segmentowe z triblokowym kopolimerem PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, mogą znaleźć zastosowanie na przykład w przemyśle opakowaniowym jak i zastosowaniach biomedycznych np. jako implanty, jednak w tym celu należałoby ocenić ich biogodność.

LITERATURA

- [1] https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2023/EUBP_Market_Data_Report_2023.pdf, (n.d.).
- [2] European Bioplastics, https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Report_Bioplastics-Market-Data_2019_short_version.pdf, Berlin, 2019.
- [3] Realizacja Europejskiego Zielonego Ładu - Komisja Europejska (https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_pl), (n.d.).
- [4] Organizacja Narodów Zjednoczonych, Rezolucja przyjęta przez Zgromadzenie Ogólne w dniu 25 września 2015 r., (2015).
- [5] A. Scott, Avantium, Stora Enso to build FDCA plants, *Chemical & Engineering News* 97 (2019).
- [6] A.F. Sousa, R. Patrício, Z. Terzopoulou, D.N. Bikiaris, T. Stern, J. Wenger, K. Loos, N. Lotti, V. Siracusa, A. Szymczyk, S. Paszkiewicz, K.S. Triantafyllidis, A. Zamboulis, M.S. Nikolic, P. Spasojevic, S. Thiyagarajan, D.S. van Es, N. Guigo, Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts, *Green Chemistry* 23 (2021) 8795–8820. <https://doi.org/10.1039/D1GC02082J>.
- [7] A.F. Sousa, C. Vilela, A.C. Fonseca, M. Matos, C.S.R. Freire, G.-J.M. Gruter, J.F.J. Coelho, A.J.D. Silvestre, Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency, *Polym Chem* 6 (2015) 5961–5983. <https://doi.org/10.1039/C5PY00686D>.
- [8] R. Fittig, H. Heinzelmann, Ueber neue derivat der schleimsaure, *Chem Ber* 9 (1876) 1198.
- [9] A. Marshall, B. Jiang, R.M. Gauvin, C.M. Thomas, 2,5-Furandicarboxylic Acid: An Intriguing Precursor for Monomer and Polymer Synthesis, *Molecules* 27 (2022) 4071. <https://doi.org/10.3390/molecules27134071>.
- [10] I. Kowalczyk, M. Kwiatkowska, Z. Rosłaniec, Kwas 2,5-furanodikarboksyłowy jako potencjalny składnik kopolimerów o właściwościach elastomerowych, n.d. http://www.elastomery.pl/streszczenia/E2016_4_Kowalczyk.pdf (accessed August 28, 2018).
- [11] DuPont, ADM Eye Biobased Polyester, *C&EN Global Enterprise* 94 (2016) 6–6. <https://doi.org/10.1021/cen-09404-notw2>.
- [12] A. Sanborn, Oxidation of furfural compounds, WO 2010132740, 2010.
- [13] E. Leupold, M. Wiesner, M. Schlingmann, K. Rapp, Process for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural, EP0356703A2, 1990.
- [14] M. Sajid, X. Zhao, D. Liu, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, *Green Chemistry* 20 (2018) 5427–5453. <https://doi.org/10.1039/C8GC02680G>.
- [15] <https://www.originmaterials.com/products/furandicarboxylic-acid-fdca>, (n.d.).
- [16] <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2016/10/p-16-322.html>, (n.d.).

- [17] C. Munoz De Diego, M.A. Dam, G.J.M. Gruter, Method for the preparation of 2,5-furandicarboxylic acid and for the preparation of the dialkyl ester of 2,5-furandicarboxylic acid, WO 2011/043661 A1, 2014.
- [18] Why choose FDCA from FuraCore® by Stora Enso? (<https://info.storaenso.com/bm/why-choose-fdca-from-furacore-by-stora-enso>), (n.d.).
- [19] Bioenergy International, <https://bioenergyinternational.com/eastman-licenses-bio-based-fdca-technology-origin-materials/>, (n.d.).
- [20] <https://task42.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/10/2023/03/20230221-Avantium-and-Origin-Materials-to-Accelerate-the-Mass-Production-of-FDCA-and-PEF-for-Advanced-Chemicals-and-Plastics.pdf>, (n.d.).
- [21] A.J.J.E. Eerhart, A.P.C. Faaij, M.K. Patel, Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 6407. <https://doi.org/10.1039/c2ee02480b>.
- [22] M. Zhao, C. Zhang, F. Yang, Y. Weng, Gas barrier properties of furan-based polyester films analyzed experimentally and by molecular simulations, *Polymer (Guildf)* 233 (2021) 124200. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124200>.
- [23] K. Loos, R. Zhang, I. Pereira, B. Agostinho, H. Hu, D. Maniar, N. Sbirrazzuoli, A.J.D. Silvestre, N. Guigo, A.F. Sousa, A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life, *Front Chem* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00585>.
- [24] J.G.N. Drewitt, J.' Lincoln, *Improvements in polymers*, 621971, 1946.
- [25] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chemistry* 12 (2010) 539. <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
- [26] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Golden, CO (United States), 2004. <https://doi.org/10.2172/15008859>.
- [27] M. Gomes, A. Gandini, A.J.D. Silvestre, B. Reis, Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols, *J Polym Sci A Polym Chem* 49 (2011) 3759–3768. <https://doi.org/10.1002/pola.24812>.
- [28] A. Gandini, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A.F. Sousa, M. Gomes, The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources, *J Polym Sci A Polym Chem* 47 (2009) 295–298. <https://doi.org/10.1002/pola.23130>.
- [29] J. Carlos Morales-Huerta, A. Martínez de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by ring opening polymerization, *Polymer (Guildf)* 87 (2016) 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.003>.
- [30] J.-G. Rosenboom, D.K. Hohl, P. Fleckenstein, G. Storti, M. Morbidelli, Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers, *Nat Commun* 9 (2018) 2701. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05147-y>.
- [31] G.Z. Papageorgiou, V. Tsanakis, D.N. Bikiaris, Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7946–7958. <https://doi.org/10.1039/C4CP00518J>.
- [32] P. Gopalakrishnan, S. Narayan-Sarathy, T. Ghosh, K. Mahajan, M.N. Belgacem, Synthesis and characterization of bio-based furanic polyesters, *Journal of Polymer Research* 21 (2014) 340. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0340-0>.
- [33] L. Sipos, Process for preparing a polymer having a 2,5-furandicarboxylate moiety within the polymer backbone and such (co)polymers, US9567431B1, 2017.

- [34] Z. Terzopoulou, V. Tsanaktis, M. Nerantzaki, D.S. Achilias, T. Vaimakis, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain aliphatic diols, *J Anal Appl Pyrolysis* 117 (2016) 162–175. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.016>.
- [35] J. Wu, H. Xie, L. Wu, B.-G. Li, P. Dubois, DBU-catalyzed biobased poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) polyester with rapid melt crystallization: synthesis, crystallization kinetics and melting behavior, *RSC Adv* 6 (2016) 101578–101586. <https://doi.org/10.1039/C6RA21135F>.
- [36] J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma, X. Nie, The copolymerization reactivity of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester materials, *J Mater Chem* 22 (2012) 3457. <https://doi.org/10.1039/c2jm15457a>.
- [37] S. Thiyagarajan, W. Vogelzang, R. J. I. Knoop, A.E. Frissen, J. van Haveren, D.S. van Es, Biobased furandicarboxylic acids (FDCAs): effects of isomeric substitution on polyester synthesis and properties, *Green Chem.* 16 (2014) 1957–1966. <https://doi.org/10.1039/C3GC42184H>.
- [38] H. Meng, Z. Li, L. Wu, B. Li, Y. Hu, K. Wang, Synthesis and properties of poly(ethylene-co-diethylene glycol 2,5-furandicarboxylate) copolymers, *J Appl Polym Sci* 139 (2022) 51921. <https://doi.org/10.1002/app.51921>.
- [39] T. Matsuo, M. Kamikawa, T. Kondo, N. Maeda, Polyester production process and apparatus, US20140024793A1, 2014.
- [40] A. Codou, N. Guigo, J. van Berkel, E. de Jong, N. Sbirrazzuoli, Non-isothermal Crystallization Kinetics of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Synthesized via the Direct Esterification Process, *Macromol Chem Phys* 215 (2014) 2065–2074. <https://doi.org/10.1002/macp.201400316>.
- [41] E. de Jong, M.A. Dam, L. Sipos, G.-J.M. Gruter, Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters, in: 2012: pp. 1–13. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1105.ch001>.
- [42] G.-J. M. Gruter, L. Sipos, M. Adrianus Dam, Accelerating Research into Bio-Based FDCA-Polyesters by Using Small Scale Parallel Film Reactors, *Comb Chem High Throughput Screen* 15 (2012) 180–188. <https://doi.org/10.2174/138620712798868374>.
- [43] E. Gubbels, L. Jasinska-Walc, B.A.J. Noordover, C.E. Koning, Linear and branched polyester resins based on dimethyl-2,5-furandicarboxylate for coating applications, *Eur Polym J* 49 (2013) 3188–3198. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.06.019>.
- [44] S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 47 (2014) 1383–1391. <https://doi.org/10.1021/ma5000199>.
- [45] S.K. Burgess, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Carbon Dioxide Sorption and Transport in Amorphous Poly(ethylene furanoate), *Macromolecules* 48 (2015) 2184–2193. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00333>.
- [46] J.C. Lightfoot, A. Buchard, B. Castro-Dominguez, S.C. Parker, Comparative Study of Oxygen Diffusion in Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Furanoate Using Molecular Modeling: Computational Insights into the Mechanism for Gas Transport in Bulk Polymer Systems, *Macromolecules* 55 (2022) 498–510. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01316>.

- [47] L. Genovese, M. Soccio, N. Lotti, A. Munari, A. Szymczyk, S. Paszkiewicz, A. Linares, A. Nogales, T.A. Ezquerro, Effect of chemical structure on the subglass relaxation dynamics of biobased polyesters as revealed by dielectric spectroscopy: 2,5-furandicarboxylic acid vs. trans -1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 15696–15706. <https://doi.org/10.1039/c8cp01810c>.
- [48] C.F. Araujo, M.M. Nolasco, P.J.A. Ribeiro-Claro, S. Rudić, A.J.D. Silvestre, P.D. Vaz, A.F. Sousa, Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains, *Macromolecules* 51 (2018) 3515–3526. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00192>.
- [49] G. Papamokos, T. Dimitriadis, D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, G. Floudas, Chain Conformation, Molecular Dynamics, and Thermal Properties of Poly(*n*-methylene 2,5-furanoates) as a Function of Methylene Unit Sequence Length, *Macromolecules* 52 (2019) 6533–6546. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01320>.
- [50] G. Papamokos, T. Dimitriadis, D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, G. Floudas, Chain Conformation, Molecular Dynamics, and Thermal Properties of Poly(*n*-methylene 2,5-furanoates) as a Function of Methylene Unit Sequence Length, *Macromolecules* 52 (2019) 6533–6546. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01320>.
- [51] Y. Mao, R.M. Kriegel, D.G. Bucknall, The crystal structure of poly(ethylene furanoate), *Polymer (Guildf)* 102 (2016) 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.052>.
- [52] S.K. Burgess, O. Karvan, J.R. Johnson, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate), *Polymer (Guildf)* 55 (2014) 4748–4756. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.041>.
- [53] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, D.B. Yu, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). Part 1: Equilibrium sorption, *Polymer (Guildf)* 55 (2014) 6861–6869. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.047>.
- [54] G. Stoclet, G. Gobius du Sart, B. Yenzi, S. de Vos, J.M. Lefebvre, Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2,5-furanoate), *Polymer (Guildf)* 72 (2015) 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.014>.
- [55] J. Wang, X. Liu, Z. Jia, Y. Liu, L. Sun, J. Zhu, Synthesis of bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) copolyesters: Higher glass transition temperature, better transparency, and good barrier properties, *J Polym Sci A Polym Chem* 55 (2017) 3298–3307. <https://doi.org/10.1002/pola.28706>.
- [56] J.G. van Berkel, N. Guigo, J.J. Kolstad, L. Sipos, B. Wang, M.A. Dam, N. Sbirrazzuoli, Isothermal Crystallization Kinetics of Poly (Ethylene 2,5-Furandicarboxylate), *Macromol Mater Eng* 300 (2015) 466–474. <https://doi.org/10.1002/mame.201400376>.
- [57] C. Pan, J. Lu, B. Wu, L. Wu, B.-G. Li, Effect of Monomer Structure on Crystallization and Glass Transition of Flexible Copolyesters, *J Polym Environ* 25 (2017) 1051–1061. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0881-5>.
- [58] L.G. Kazaryan, F.M. Medvedeva, X-Ray study of the structure of the polyester of furan-2, 5- dicarboxylic acid, *Vysok. Soedin., Ser. B* 10 (1968).
- [59] L. Maini, M. Gigli, M. Gazzano, N. Lotti, D. Bikiaris, G. Papageorgiou, Structural Investigation of Poly(ethylene furanoate) Polymorphs, *Polymers (Basel)* 10 (2018) 296. <https://doi.org/10.3390/polym10030296>.
- [60] V. Tsanaktsis, D.G. Papageorgiou, S. Exarhopoulos, D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, Crystallization and Polymorphism of Poly(ethylene furanoate), *Cryst Growth Des* 15 (2015) 5505–5512. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01136>.

- [61] R.J.I. Knoop, W. Vogelzang, J. van Haveren, D.S. van Es, High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination, *J Polym Sci A Polym Chem* 51 (2013) 4191–4199. <https://doi.org/10.1002/pola.26833>.
- [62] H. Nakajima, P. Dijkstra, K. Loos, The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that are Upgraded from Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed, *Polymers (Basel)* 9 (2017) 523. <https://doi.org/10.3390/polym9100523>.
- [63] E. de Jong, H. (Roy) A. Visser, A.S. Dias, C. Harvey, G.-J.M. Gruter, The Road to Bring FDCA and PEF to the Market, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 943. <https://doi.org/10.3390/polym14050943>.
- [64] F.A. Kucherov, E.G. Gordeev, A.S. Kashin, V.P. Ananikov, Three-Dimensional Printing with Biomass-Derived PEF for Carbon-Neutral Manufacturing, *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017) 15931–15935. <https://doi.org/10.1002/anie.201708528>.
- [65] B. Wang, W. Wu, H. Liu, L. Wang, M. Qi, Z. Wei, H. Zhang, L. Sang, 3D-printing of biomass furan-based polyesters with robust mechanical performance and shape memory property, *Int J Biol Macromol* 254 (2024) 127701. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127701>.
- [66] F.A. Kucherov, E.G. Gordeev, A.S. Kashin, V.P. Ananikov, Controlled Natural Biomass Deoxygenation Allows the Design of Reusable Hot-Melt Adhesives Acting in a Multiple Oxygen Binding Mode, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 45394–45403. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14986>.
- [67] T. Kim, J. Bamford, U.R. Gracida-Alvarez, P.T. Benavides, Life Cycle Greenhouse Gas Emissions and Water and Fossil-Fuel Consumptions for Polyethylene Furanoate and Its Coproducts from Wheat Straw, *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 2830–2843. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c08429>.
- [68] E.A.R. Zuiderveen, D. Ansovini, G.-J.M. Gruter, L. Shen, Ex-ante life cycle assessment of polyethylenefuranoate (PEF) from bio-based monomers synthesized via a novel electrochemical process, *Cleaner Environmental Systems* 2 (2021) 100036. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100036>.
- [69] Bioplastic materials: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>, (n.d.).
- [70] <https://www.avantium.com/lead-products/>, (n.d.).
- [71] M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi, A.A. Al-Arfaj, D.S. Achilias, Chemical Recycling of PET in the Presence of the Bio-Based Polymers, PLA, PHB and PEF: A Review, *Sustainability* 13 (2021) 10528. <https://doi.org/10.3390/su131910528>.
- [72] L. Sipos, M.L. Olson, Process for the depolymerization of a furandicarboxylate-containing polyester, WO2012091573A9, 2012.
- [73] C. Alberti, K. Matthiesen, M. Wehrmeister, S. Bycinskij, S. Enthaler, Zinc-Catalyzed Depolymerization of the End-of-Life Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), *ChemistrySelect* 6 (2021) 7972–7975. <https://doi.org/10.1002/slct.202102427>.
- [74] C. Munoz de Diego, W.P. Schammel, M.A. Dam, G.J.M. Gruter, Method for the preparation of 2,5-furandicarboxylic acid and esters thereof, WO/2011/043660, 2011.
- [75] E. Gabirondo, B. Melendez-Rodriguez, C. Arnal, J.M. Lagaron, A.M. de Ilarduya, H. Sardon, S. Torres Giner, Organocatalyzed Closed-Loop Chemical Recycling of Thermo-Compressed Food Packaging Films of Poly(ethylene furanoate), *ChemRxiv* (2020).
- [76] B. Agostinho, A.J.D. Silvestre, A.F. Sousa, From PEF to rPEF: disclosing the potential of deep eutectic solvents in continuous de-/re-polymerization recycling of biobased

- polyesters, *Green Chemistry* 24 (2022) 3115–3119. <https://doi.org/10.1039/D2GC00074A>.
- [77] S. Weinberger, J. Canadell, F. Quartinello, B. Yeniad, A. Arias, A. Pellis, G. Guebitz, Enzymatic Degradation of Poly(ethylene 2,5-furanoate) Powders and Amorphous Films, *Catalysts* 7 (2017) 318. <https://doi.org/10.3390/catal7110318>.
- [78] S. Weinberger, K. Haernvall, D. Scaini, G. Ghazaryan, M.T. Zumstein, M. Sander, A. Pellis, G.M. Guebitz, Enzymatic surface hydrolysis of poly(ethylene furanoate) thin films of various crystallinities, *Green Chemistry* 19 (2017) 5381–5384. <https://doi.org/10.1039/C7GC02905E>.
- [79] A. Pellis, K. Haernvall, C.M. Pichler, G. Ghazaryan, R. Breinbauer, G.M. Guebitz, Enzymatic hydrolysis of poly(ethylene furanoate), *J Biotechnol* 235 (2016) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2016.02.006>.
- [80] H.P. Austin, M.D. Allen, B.S. Donohoe, N.A. Rorrer, F.L. Kearns, R.L. Silveira, B.C. Pollard, G. Dominick, R. Duman, K. El Omari, V. Mykhaylyk, A. Wagner, W.E. Michener, A. Amore, M.S. Skaf, M.F. Crowley, A.W. Thorne, C.W. Johnson, H.L. Woodcock, J.E. McGeehan, G.T. Beckham, Characterization and engineering of a plastic-degrading aromatic polyesterase, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115 (2018). <https://doi.org/10.1073/pnas.1718804115>.
- [81] European PET Bottle Platform Technical Opinion—Synvina—Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Resin. , 2017.
- [82] M. Jiang, Q. Liu, Q. Zhang, C. Ye, G. Zhou, A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources, *J Polym Sci A Polym Chem* 50 (2012) 1026–1036. <https://doi.org/10.1002/pola.25859>.
- [83] V. Tsanaktsis, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, A facile method to synthesize high-molecular-weight biobased polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain diols, *J Polym Sci A Polym Chem* 53 (2015) 2617–2632. <https://doi.org/10.1002/pola.27730>.
- [84] M.L. Di Lorenzo, R. Androsch, eds., *Thermal Properties of Bio-based Polymers*, Springer International Publishing, Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-39962-7>.
- [85] S. Hong, K.-D. Min, B.-U. Nam, O.O. Park, High molecular weight bio furan-based copolyesters for food packaging applications: synthesis, characterization and solid-state polymerization, *Green Chemistry* 18 (2016) 5142–5150. <https://doi.org/10.1039/C6GC01060A>.
- [86] H. Xie, L. Wu, B.-G. Li, P. Dubois, Biobased Poly(ethylene- co -hexamethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEHF) Copolyesters with Superior Tensile Properties, *Ind Eng Chem Res* 57 (2018) 13094–13102. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03204>.
- [87] J. Wang, X. Liu, J. Zhu, Y. Jiang, Copolyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA): Effect of 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanediol Units on Their Properties, *Polymers (Basel)* 9 (2017) 305. <https://doi.org/10.3390/polym9090305>.
- [88] A. Zubkiewicz, S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, The effect of annealing on tensile properties of injection molded biopolyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid, *Polym Eng Sci* (2021) pen.25675. <https://doi.org/10.1002/pen.25675>.
- [89] G.Z. Papageorgiou, D.G. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, D.N. Bikiaris, Synthesis of the bio-based polyester poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate). Comparison of thermal

- behavior and solid state structure with its terephthalate and naphthalate homologues, *Polymer (Guildf)* 62 (2015) 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.080>.
- [90] Z. Jia, J. Wang, L. Sun, F. Liu, J. Zhu, X. Liu, Copolyesters developed from bio-based 2,5-furandicarboxylic acid: Synthesis, sequence distribution, mechanical, and barrier properties of poly(propylene-*co*-1,4-cyclohexanedimethylene 2,5-furandicarboxylate)s, *J Appl Polym Sci* 136 (2019) 47291. <https://doi.org/10.1002/app.47291>.
- [91] H. Hu, R. Zhang, J. Wang, W. Bin Ying, J. Zhu, Fully bio-based poly(propylene succinate-*co*-propylene furandicarboxylate) copolyesters with proper mechanical, degradation and barrier properties for green packaging applications, *Eur Polym J* 102 (2018) 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.009>.
- [92] S. Paszkiewicz, K. Walkowiak, I. Irska, S. Mechowska, K. Stankiewicz, A. Zubkiewicz, E. Piesowicz, P. Miadlicki, Influence of the Multiple Injection Moulding and Composting Time on the Properties of Selected Packaging and Furan-Based Polyesters, *J Polym Environ* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02657-1>.
- [93] D. Zhang, M.-J. Dumont, Advances in polymer precursors and bio-based polymers synthesized from 5-hydroxymethylfurfural, *J Polym Sci A Polym Chem* 55 (2017) 1478–1492. <https://doi.org/10.1002/pola.28527>.
- [94] J. Ma, X. Yu, J. Xu, Y. Pang, Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate), *Polymer (Guildf)* 53 (2012) 4145–4151. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.022>.
- [95] V. Tsanaktsis, Z. Terzopoulou, M. Nerantzaki, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, New poly(pentylene furanoate) and poly(heptylene furanoate) sustainable polyesters from diols with odd methylene groups, *Mater Lett* 178 (2016) 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.183>.
- [96] G. Guidotti, M. Soccio, M.-C. García-Gutiérrez, E. Gutiérrez-Fernández, T.A. Ezquerra, V. Siracusa, A. Munari, N. Lotti, Evidence of a 2D-Ordered Structure in Biobased Poly(pentamethylene furanoate) Responsible for Its Outstanding Barrier and Mechanical Properties, *ACS Sustain Chem Eng* 7 (2019) 17863–17871. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04407>.
- [97] G.Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, D.G. Papageorgiou, K. Chrissafis, S. Exarhopoulos, D.N. Bikiaris, Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate), *Eur Polym J* 67 (2015) 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.031>.
- [98] N. Kasmi, N.M. Ainali, E. Agapiou, L. Papadopoulos, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Novel high Tg fully biobased poly(hexamethylene-*co*-isosorbide-2,5-furan dicarboxylate) copolyesters: Synergistic effect of isosorbide insertion on thermal performance enhancement, *Polym Degrad Stab* 169 (2019) 108983. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108983>.
- [99] V. Tsanaktsis, D.N. Bikiaris, N. Guigo, S. Exarhopoulos, D.G. Papageorgiou, N. Sbirrazzuoli, G.Z. Papageorgiou, Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): a biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid, *RSC Adv* 5 (2015) 74592–74604. <https://doi.org/10.1039/C5RA13324F>.
- [100] G. Fredi, A. Dorigato, M. Bortolotti, A. Pegoretti, D.N. Bikiaris, Mechanical and Functional Properties of Novel Biobased Poly(decylene-2,5-furanoate)/Carbon Nanotubes Nanocomposite Films, *Polymers (Basel)* 12 (2020) 2459. <https://doi.org/10.3390/polym12112459>.

- [101] D.G. Papageorgiou, N. Guigo, V. Tsanaktsis, S. Exarhopoulos, D.N. Bikiaris, N. Sbirrazzuoli, G.Z. Papageorgiou, Fast Crystallization and Melting Behavior of a Long-Spaced Aliphatic Furandicarboxylate Biobased Polyester, Poly(dodecylene 2,5-furanoate), *Ind Eng Chem Res* 55 (2016) 5315–5326. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00811>.
- [102] C. Lavilla, A. Martínez de Ilarduya, A. Alla, S. Muñoz-Guerra, PET copolyesters made from a <scp>d</scp>-mannitol-derived bicyclic diol, *Polym. Chem.* 4 (2013) 282–289. <https://doi.org/10.1039/C2PY20531A>.
- [103] C. Japu, A. Martínez de Ilarduya, A. Alla, M.G. García-Martín, J.A. Galbis, S. Muñoz-Guerra, d-Glucose-derived PET copolyesters with enhanced Tg, *Polym Chem* 4 (2013) 3524. <https://doi.org/10.1039/c3py00340j>.
- [104] M. Albanese, J. Boyenval, P. Marchese, S. Sullalti, A. Celli, The aliphatic counterpart of PET, PPT and PBT aromatic polyesters: effect of the molecular structure on thermo-mechanical properties, *AIMS Mol Sci* 3 (2016) 32–51. <https://doi.org/10.3934/molsci.2016.1.32>.
- [105] K.-J. Hsiao, S.-P. Lee, D.-C. Kong, F.L. Chen, Thermal and mechanical properties of poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/cationic dyeable poly(trimethylene terephthalate) (CD-PTT) polyblended fibers, *J Appl Polym Sci* 102 (2006) 1008–1013. <https://doi.org/10.1002/app.24053>.
- [106] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, I. Irska, D. Pawlikowska, E. Piesowicz, Synthesis, structure, and physical properties of poly(trimethylene terephthalate)- block - poly(caprolactone) copolymers, *J Appl Polym Sci* 136 (2019) 47341. <https://doi.org/10.1002/app.47341>.
- [107] B. Wunderlich, Reversible crystallization and the rigid–amorphous phase in semicrystalline macromolecules, *Prog Polym Sci* 28 (2003) 383–450. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00085-0).
- [108] C. Japu, A. Martínez de Ilarduya, A. Alla, M.G. García-Martín, J.A. Galbis, S. Muñoz-Guerra, Bio-based PBT copolyesters derived from <scp>d</scp>-glucose: influence of composition on properties, *Polym. Chem.* 5 (2014) 3190–3202. <https://doi.org/10.1039/C3PY01425H>.
- [109] C. Lavilla, A. Alla, A. Martínez de Ilarduya, E. Benito, M.G. García-Martín, J.A. Galbis, S. Muñoz-Guerra, Bio-based poly(butylene terephthalate) copolyesters containing bicyclic diacetalized galactitol and galactaric acid: Influence of composition on properties, *Polymer (Guildf)* 53 (2012) 3432–3445. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.05.048>.
- [110] M.A. Ahmad Saidi, F.S. Mazlan, A. Hassan, R. Abd. Rashid, A.R. Rahmat, Flammability, Thermal and Mechanical Properties of Polybutylene Terephthalate/Dolomite Composites, *Journal of Physical Science* 30 (2019) 175–189. <https://doi.org/10.21315/jps2019.30.3.11>.
- [111] J. Lu, L. Zhou, H. Xie, L. Wu, B.-G. Li, Biobased flexible aromatic polyester poly(1,5-pentylene terephthalate) (PPeT): Revisiting melt crystallization behaviors and thermo-mechanical properties, *Eur Polym J* 110 (2019) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.029>.
- [112] C. Japu, A. Alla, A. Martínez de Ilarduya, M.G. García-Martín, E. Benito, J.A. Galbis, S. Muñoz-Guerra, Bio-based aromatic copolyesters made from 1,6-hexanediol and bicyclic diacetalized d-glucitol, *Polym Chem* 3 (2012) 2092. <https://doi.org/10.1039/c2py20145c>.

- [113] C. Lavilla, A. Alla, A. Martínez de Ilarduya, E. Benito, M.G. García-Martín, J.A. Galbis, S. Muñoz-Guerra, Biodegradable aromatic copolyesters made from bicyclic acetalized galactaric acid, *J Polym Sci A Polym Chem* 50 (2012) 3393–3406. <https://doi.org/10.1002/pola.26128>.
- [114] C. Japu, A.M. de Ilarduya, A. Alla, M.G. García-Martín, J.A. Galbis, S. Muñoz-Guerra, Biodegradable Copolyesters of Poly(hexamethylene terephthalate) Containing Bicyclic 2,4:3,5-Di- *O* -methylene- $\langle \text{sc} \rangle \text{d} \langle \text{sc} \rangle$ -Glucarate Units, *Macromol Chem Phys* 215 (2014) 2048–2059. <https://doi.org/10.1002/macp.201400299>.
- [115] K.C. Yen, E.M. Woo, K. Tashiro, Microscopic Fourier Transform Infrared Characterization on Two Types of Spherulite with Polymorphic Crystals in Poly(heptamethylene terephthalate), *Macromol Rapid Commun* 31 (2010) 1343–1347. <https://doi.org/10.1002/marc.201000054>.
- [116] Y.G. Jeong, S.C. Lee, K. Shin, Crystal structure of poly(octamethylene terephthalate) determined by X-ray fiber diffraction and molecular modeling, *J Polym Sci B Polym Phys* 47 (2009) 276–283. <https://doi.org/10.1002/polb.21638>.
- [117] E.M. Woo, Y.-F. Chen, Single- and double-ring spherulites in poly(nonamethylene terephthalate), *Polymer (Guildf)* 50 (2009) 4706–4717. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.040>.
- [118] E. Woo, G. Lugito, C.-E. Yang, S.-M. Chang, Atomic-Force Microscopy Analyses on Dislocation in Extinction Bands of Poly(dodecamethylene terephthalate) Spherulites Solely Packed of Single-Crystal-Like Lamellae, *Crystals (Basel)* 7 (2017) 274. <https://doi.org/10.3390/cryst7090274>.
- [119] Y. Jiang, A.J.J. Woortman, G.O.R. Alberda van Ekenstein, D.M. Petrović, K. Loos, Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters Using 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan as the Building Block, *Biomacromolecules* 15 (2014) 2482–2493. <https://doi.org/10.1021/bm500340w>.
- [120] G.Z. Papageorgiou, E. Karandrea, D. Giliopoulos, D.G. Papageorgiou, A. Ladavos, A. Katerinopoulou, D.S. Achilias, K.S. Triantafyllidis, D.N. Bikiaris, Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites, *Thermochim Acta* 576 (2014) 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.12.006>.
- [121] G.Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, D.G. Papageorgiou, S. Exarhopoulos, M. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate), *Polymer (Guildf)* 55 (2014) 3846–3858. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.025>.
- [122] G. Papageorgiou, Observations during crystallisation of poly(ethylene-co-butylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)s, *Polymer (Guildf)* 42 (2001) 8197–8205. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00318-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00318-4).
- [123] G.Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, D.G. Papageorgiou, K. Chrissafis, S. Exarhopoulos, D.N. Bikiaris, Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate), *Eur Polym J* 67 (2015) 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.031>.
- [124] G.Z. Papageorgiou, N. Guigo, V. Tsanaktsis, D.G. Papageorgiou, S. Exarhopoulos, N. Sbirrazzuoli, D.N. Bikiaris, On the bio-based furanic polyesters: Synthesis and thermal behavior study of poly(octylene furanoate) using fast and temperature modulated

- scanning calorimetry, *Eur Polym J* 68 (2015) 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.011>.
- [125] V. Tsanakis, E. Vouvoudi, G.Z. Papageorgiou, D.G. Papageorgiou, K. Chrissafis, D.N. Bikiaris, Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and low molecular weight aliphatic diols, *J Anal Appl Pyrolysis* 112 (2015) 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.016>.
- [126] Z. Terzopoulou, V. Tsanakis, M. Nerantzaki, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and aliphatic diols with medium and long chain methylene groups, *Polym Degrad Stab* 132 (2016) 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.006>.
- [127] G.Z. Papageorgiou, D.G. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, D.N. Bikiaris, Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties, *Eur Polym J* 83 (2016) 202–229. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004>.
- [128] X. Fei, J. Wang, X. Zhang, Z. Jia, Y. Jiang, X. Liu, Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA), *Polymers (Basel)* 14 (2022) 625. <https://doi.org/10.3390/polym14030625>.
- [129] Z. Terzopoulou, L. Papadopoulos, A. Zamboulis, D.G. Papageorgiou, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization: A Review, *Polymers (Basel)* 12 (2020) 1209. <https://doi.org/10.3390/polym12061209>.
- [130] H. Xie, L. Wu, B.-G. Li, P. Dubois, Modification of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) with Biobased 1,5-Pentanediol: Significantly Toughened Copolyesters Retaining High Tensile Strength and O₂ Barrier Property, *Biomacromolecules* 20 (2019) 353–364. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01495>.
- [131] S. Dhandapani, S.K. Nayak, S. Mohanty, Analysis and evaluation of biobased polyester of PTT/PBAT blend: thermal, dynamic mechanical, interfacial bonding, and morphological properties, *Polym Adv Technol* 27 (2016) 938–945. <https://doi.org/10.1002/pat.3752>.
- [132] E. Enriquez, A.K. Mohanty, M. Misra, Biobased polymer blends of poly(trimethylene terephthalate) and high density polyethylene, *Mater Des* 90 (2016) 984–990. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.066>.
- [133] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misra, Reactive compatibilization of poly trimethylene terephthalate (PTT) and polylactic acid (PLA) using terpolymer: Factorial design optimization of mechanical properties, *Mater Des* 110 (2016) 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.022>.
- [134] L.M. Munirathnamma, H.B. Ravikumar, Effect of hydrodynamic interaction on free volume changes and the mechanical properties of SGFR-PBT composites, *Polym Compos* 39 (2018) 1878–1886. <https://doi.org/10.1002/pc.24143>.
- [135] N.T.-H. Pham, V.-T. Nguyen, Morphological and Mechanical Properties of Poly (Butylene Terephthalate)/High-Density Polyethylene Blends, *Advances in Materials Science and Engineering* 2020 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2020/8890551>.
- [136] L. Genovese, N. Lotti, V. Siracusa, A. Munari, Poly(Neopentyl Glycol Furanoate): A Member of the Furan-Based Polyester Family with Smart Barrier Performances for Sustainable Food Packaging Applications, *Materials* 10 (2017) 1028. <https://doi.org/10.3390/ma10091028>.

- [137] G. Guidotti, M. Soccio, M.C. García-Gutiérrez, T. Ezquerro, V. Siracusa, E. Gutiérrez-Fernández, A. Munari, N. Lotti, Fully Biobased Superpolymers of 2,5-Furandicarboxylic Acid with Different Functional Properties: From Rigid to Flexible, High Performant Packaging Materials, *ACS Sustain Chem Eng* (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02840>.
- [138] M. Vannini, P. Marchese, A. Celli, C. Lorenzetti, Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity, *Green Chemistry* 17 (2015) 4162–4166. <https://doi.org/10.1039/C5GC00991J>.
- [139] A.M. Ahmed, T.P. Kainulainen, J.A. Sirviö, J.P. Heiskanen, Renewable Furfural-Based Polyesters Bearing Sulfur-Bridged Difuran Moieties with High Oxygen Barrier Properties, *Biomacromolecules* 23 (2022) 1803–1811. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00097>.
- [140] M.L. Di Lorenzo, R. Androsch, eds., *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, Springer International Publishing, Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-64230-7>.
- [141] W.R. Krigbaum, J. Watanabe, T. Ishikawa, Thermotropic polyesters. 2. Investigation of the mesophase properties of polymers based on 4,4'-dihydroxybiphenyl, *Macromolecules* 16 (1983) 1271–1279. <https://doi.org/10.1021/ma00242a005>.
- [142] M.S. Hedenqvist, Barrier Packaging Materials, in: *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, 2012: pp. 833–862. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00027-4>.
- [143] G. Guidotti, M. Gigli, M. Soccio, N. Lotti, M. Gazzano, V. Siracusa, A. Munari, Ordered structures of poly(butylene 2,5-thiophenedicarboxylate) and their impact on material functional properties, *Eur Polym J* 106 (2018) 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.027>.
- [144] G. Guidotti, M. Soccio, N. Lotti, V. Siracusa, M. Gazzano, A. Munari, New multi-block copolyester of 2,5-furandicarboxylic acid containing PEG-like sequences to form flexible and degradable films for sustainable packaging, *Polym Degrad Stab* 169 (2019) 108963. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108963>.
- [145] A.-C. Albertsson, I.K. Varma, Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications, in: 2002: pp. 1–40. https://doi.org/10.1007/3-540-45734-8_1.
- [146] B. Agostinho, A.J.D. Silvestre, J.A.P. Coutinho, A.F. Sousa, Synthetic (bio)degradable polymers – when does recycling fail?, *Green Chemistry* 25 (2023) 13–31. <https://doi.org/10.1039/D2GC02726G>.
- [147] D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *J Polym Environ* 9 (2001) 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
- [148] F. V. Ferreira, L.S. Cividanes, R.F. Gouveia, L.M.F. Lona, An overview on properties and applications of poly(butylene adipate- *co* -terephthalate)–PBAT based composites, *Polym Eng Sci* 59 (2019). <https://doi.org/10.1002/pen.24770>.
- [149] A. Zubkiewicz, A. Szymczyk, R.J. Sablong, M. Soccio, G. Guidotti, V. Siracusa, N. Lotti, Bio-based aliphatic/aromatic poly(trimethylene furanoate/sebacate) random copolymers: Correlation between mechanical, gas barrier performances and compostability and copolymer composition, *Polym Degrad Stab* 195 (2022) 109800. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109800>.

- [150] E. Skoog, J.H. Shin, V. Saez-Jimenez, V. Mapelli, L. Olsson, Biobased adipic acid – The challenge of developing the production host, *Biotechnol Adv* 36 (2018) 2248–2263. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.10.012>.
- [151] M. Lang, H. Li, Sustainable Routes for the Synthesis of Renewable Adipic Acid from Biomass Derivatives, *ChemSusChem* 15 (2022). <https://doi.org/10.1002/cssc.202101531>.
- [152] S. Deng, R. Chen, S. Duan, Q. Jia, X. Hao, L. Zhang, Research progress on sustainability of key tire materials, *SusMat* 3 (2023) 581–608. <https://doi.org/10.1002/sus2.159>.
- [153] Inc. Toray Industries, <https://www.toray.com/global/news/details/20220818103248.html>, (2022).
- [154] S. Kato, T. Ueda, T. Aoshima, N. Kosaka, S. Nitta, BioPBSTM (Polybutylene Succinate), in: 2023: pp. 269–304. https://doi.org/10.1007/12_2023_159.
- [155] D. OGUNNIYI, Castor oil: A vital industrial raw material, *Bioresour Technol* 97 (2006) 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>.
- [156] <https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/product/fluorochemicals/sebacic-acid/>, (n.d.).
- [157] <https://www.condensia.com/en/products/polyesterspolyol-for-pu/polysebacates>, (n.d.).
- [158] A. Szymczyk, E. Senderek, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, New multiblock poly(ether-ester)s based on poly(trimethylene terephthalate) as rigid segments, *Eur Polym J* 44 (2008) 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.005>.
- [159] S. Paszkiewicz, I. Janowska, D. Pawlikowska, A. Szymczyk, I. Irska, S. Lisiecki, R. Stanik, M. Gude, E. Piesowicz, New functional nanocomposites based on poly(trimethylene 2,5-furanoate) and few layer graphene prepared by in situ polymerization, *Express Polym Lett* 12 (2018) 530–542. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.44>.
- [160] M. Kwiatkowska, I. Kowalczyk, K. Kwiatkowski, A. Szymczyk, Z. Roslaniec, Fully biobased multiblock copolymers of furan-aromatic polyester and dimerized fatty acid: Synthesis and characterization, *Polymer (Guildf)* 99 (2016) 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.060>.
- [161] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 14 (2007) 99–117. <https://doi.org/10.1002/polc.5070140111>.
- [162] C. Girard, M. Gupta, A. Lallam, D. V. Anokhin, P. V. Bovsunovskaya, A.F. Akhyamova, A.P. Melnikov, A.A. Piryazev, A.I. Rodygin, A.A. Rychkov, K.N. Grafskaya, E.D. Shabratova, X. Zhu, M. Möller, D.A. Ivanov, Synthesis and characterization of poly(ester amide amide)s of different alkylene chain lengths, *Polymer Bulletin* 76 (2019) 495–509. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2361-7>.
- [163] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, D. Pawlikowska, I. Irska, I. Taraghi, R. Pilawka, J. Gu, X. Li, Y. Tu, E. Piesowicz, Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) copolymers, *RSC Adv* 7 (2017) 41745–41754. <https://doi.org/10.1039/C7RA07172H>.
- [164] S. Paszkiewicz, I. Irska, A. Zubkiewicz, A. Szymczyk, E. Piesowicz, Z. Rozwadowski, K. Goracy, Biobased thermoplastic elastomers: Structure-property relationship of poly(hexamethylene 2,5-furanodicarboxylate)-block-poly(tetrahydrofuran) copolymers prepared by melt polycondensation, *Polymers (Basel)* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13030397>.

- [165] H.H. Chuah, Synthesis, Properties and Applications of Poly(Trimethylene Terephthalate), in: Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, n.d.: pp. 361–397. <https://doi.org/10.1002/0470090685.ch11>.
- [166] A. Szymczyk, Structure and properties of new polyester elastomers composed of poly(trimethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide), *Eur Polym J* 45 (2009) 2653–2664. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.05.032>.
- [167] A. Drzewicz, E. Juszyńska-Gałązka, M. Jasiurkowska-Delaporte, P. Kula, Insight into cold- and melt crystallization phenomena of a smectogenic liquid crystal, *CrystEngComm* 24 (2022) 3074–3087. <https://doi.org/10.1039/D2CE00224H>.
- [168] Z. Terzopoulou, V. Tsanaktis, D.N. Bikiaris, S. Exarhopoulos, D.G. Papageorgiou, G.Z. Papageorgiou, Biobased poly(ethylene furanoate-co-ethylene succinate) copolyesters: solid state structure, melting point depression and biodegradability, *RSC Adv* 6 (2016) 84003–84015. <https://doi.org/10.1039/C6RA15994J>.
- [169] G.Z. Papageorgiou, C. Panayiotou, Crystallization and melting of biodegradable poly(propylene suberate), *Thermochim Acta* 523 (2011) 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.023>.
- [170] K. Min, J.D. Cuiffi, R.T. Mathers, Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure, *Nat Commun* 11 (2020) 727. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14538-z>.
- [171] P. Sahu, L. Sharma, T. Dawsey, R.K. Gupta, Insight into the synthesis and thermomechanical properties of “short-long” type biobased aliphatic polyesters, *J Appl Polym Sci* 141 (2024). <https://doi.org/10.1002/app.54972>.
- [172] E. V. Gromov, A.B. Trofimov, F. Gatti, H. Köppel, Theoretical study of photoinduced ring-opening in furan, *J Chem Phys* 133 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3493451>.
- [173] K. Wang, Q. Deng, The Thermal and Mechanical Properties of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Random Copolymers (PEVA) and its Covalently Crosslinked Analogues (cPEVA), *Polymers (Basel)* 11 (2019) 1055. <https://doi.org/10.3390/polym11061055>.
- [174] R.A. Pérez-Camargo, I. Arandia, M. Safari, D. Cavallo, N. Lotti, M. Soccio, A.J. Müller, Crystallization of isodimorphic aliphatic random copolyesters: Pseudo-eutectic behavior and double-crystalline materials, *Eur Polym J* 101 (2018) 233–247. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.037>.
- [175] G. Wang, M. Jiang, Q. Zhang, R. Wang, G. Zhou, Biobased copolyesters: synthesis, crystallization behavior, thermal and mechanical properties of poly(ethylene glycol sebacate-co-ethylene glycol 2,5-furan dicarboxylate), *RSC Adv* 7 (2017) 13798–13807. <https://doi.org/10.1039/C6RA27795K>.
- [176] M.C. Righetti, P. Marchese, M. Vannini, A. Celli, C. Lorenzetti, D. Cavallo, C. Ocando, A.J. Müller, R. Androsch, Polymorphism and Multiple Melting Behavior of Bio-Based Poly(propylene 2,5-furandicarboxylate), *Biomacromolecules* 21 (2020) 2622–2634. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00039>.
- [177] M.C. Righetti, P. Marchese, M. Vannini, A. Celli, F. Tricoli, C. Lorenzetti, Temperature-induced polymorphism in bio-based poly(propylene 2,5-furandicarboxylate), *Thermochim Acta* 677 (2019) 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.12.003>.
- [178] F. Liu, M. Yao, M. Run, Synthesis and Characterizations of Poly(trimethylene terephthalate)-*b*-poly(tetramethylene glycol) Copolymers, *Int J Polym Sci* 13 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/156289>.

- [179] I.J. Goldfarb, R. McGuchan, *Thermal Degradation of Polyesters: Part 1. Aliphatic Polymers*, 1968.
- [180] S. Thiyagarajan, M.A. Meijlink, A. Bourdet, W. Vogelzang, R.J.I. Knoop, A. Esposito, E. Dargent, D.S. van Es, J. van Haveren, *Synthesis and Thermal Properties of Bio-Based Copolyesters from the Mixtures of 2,5- and 2,4-Furandicarboxylic Acid with Different Diols*, *ACS Sustain Chem Eng* 7 (2019) 18505–18516. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04463>.
- [181] Z. Terzopoulou, E. Tarani, N. Kasmi, L. Papadopoulos, K. Chrissafis, D.G. Papageorgiou, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, *Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of In-Situ Prepared Bio-Based Poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate)/Graphene Nanocomposites*, *Molecules* 24 (2019) 1717. <https://doi.org/10.3390/molecules24091717>.
- [182] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, *Thermal decomposition of poly(propylene sebacate) and poly(propylene azelate) biodegradable polyesters: Evaluation of mechanisms using TGA, FTIR and GC/MS*, *J Anal Appl Pyrolysis* 92 (2011) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.001>.
- [183] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, *Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of two new aliphatic biodegradable polyesters poly(propylene glutarate) and poly(propylene suberate)*, *Thermochim Acta* 505 (2010) 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.026>.
- [184] S.J. Tao, *Positronium Annihilation in Molecular Substances*, *J Chem Phys* 56 (1972) 5499–5510. <https://doi.org/10.1063/1.1677067>.
- [185] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, *The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid*, *Chem Phys* 63 (1981) 51–58. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80307-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2).
- [186] Y.C. Jean, *Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers*, *Microchemical Journal* 42 (1990) 72–102. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(90\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0026-265X(90)90027-3).
- [187] Y.Y. Wang, H. Nakanishi, Y.C. Jean, T.C. Sandreczki, *Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers—pressure dependence*, *J Polym Sci B Polym Phys* 28 (1990) 1431–1441. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280902>.
- [188] P. Singh, R. Kumar, P.M.G. Nambissan, *Investigation of in-depth and surface properties of polyethyleneterephthalate thin films after SHI and gamma radiation treatment by means of PALS and AFM studies*, *Vacuum* 115 (2015) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.01.021>.
- [189] J. Wang, L. Sun, Z. Shen, J. Zhu, X. Song, X. Liu, *Effects of Various 1,3-Propanediols on the Properties of Poly(propylene furandicarboxylate)*, *ACS Sustain Chem Eng* 7 (2019) 3282–3291. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05288>.
- [190] I. Irska, S. Paszkiewicz, D. Pawlikowska, J. Dryzek, A. Linares, A. Nogales, T.A. Ezquerro, E. Piesowicz, *Relaxation behaviour and free volume of bio-based Poly(trimethylene terephthalate)-block-poly(caprolactone) copolymers as revealed by Broadband Dielectric and Positron Annihilation Lifetime Spectroscopies*, *Polymer (Guildf)* 229 (2021) 123949. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123949>.
- [191] Y.U.S. Lipatov, V.P. Privalko, *Dependence of the free volume fraction at the glass transition temperature on the molecular parameters of linear polymers*, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 7 (1973) 431–444. <https://doi.org/10.1080/00222347308207877>.

- [192] R.P. White, J.E.G. Lipson, Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition, *Macromolecules* 49 (2016) 3987–4007. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00215>.
- [193] O. Toledano, O. Gálvez, M. Sanz, C. Garcia Arcos, E. Rebollar, A. Nogales, M.C. García-Gutiérrez, G. Santoro, I. Irska, S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, T.A. Ezquerra, Study of the Crystal Structure and Hydrogen Bonding during Cold Crystallization of Poly(trimethylene 2,5-furandicarboxylate), *Macromolecules* 57 (2024) 2218–2229. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c02471>.
- [194] O. Gálvez, O. Toledano, F.J. Hermoso, A. Linares, M. Sanz, E. Rebollar, A. Nogales, M.C. García-Gutiérrez, G. Santoro, I. Irska, S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, T.A. Ezquerra, Inter and intra molecular dynamics in poly(trimethylene 2,5-furanoate) as revealed by infrared and Broadband Dielectric Spectroscopies, *Polymer (Guildf)* 268 (2023) 125699. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125699>.
- [195] I. Irska, A. Linares, E. Piesowicz, S. Paszkiewicz, Z. Roslaniec, A. Nogales, T.A. Ezquerra, Dielectric spectroscopy of novel bio-based aliphatic-aromatic block copolymers: Poly(butylene terephthalate)-b-poly(lactic acid), *The European Physical Journal E* 42 (2019) 107. <https://doi.org/10.1140/epje/i2019-11874-y>.
- [196] A. Sanz, A. Linares, M.C. García-Gutiérrez, A. Nogales, S. Paszkiewicz, A. Zubkiewicz, A. Szymczyk, T.A. Ezquerra, Relaxation Dynamics of Biomass-Derived Copolymers With Promising Gas-Barrier Properties, *Front Chem* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.921787>.
- [197] I. Martín-Fabiani, A. Linares, A. Nogales, T.A. Ezquerra, Dielectric relaxation of poly(trimethylene terephthalate) in a broad range of crystallinity, *Polymer (Guildf)* 54 (2013) 5892–5898. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.048>.
- [198] A. Szymczyk, J. Nastalczyk, R.J. Sablong, Z. Roslaniec, The influence of soft segment length on structure and properties of poly(trimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) segmented random copolymers, *Polym Adv Technol* 22 (2011) 72–83. <https://doi.org/10.1002/pat.1858>.
- [199] I. Irska, S. Paszkiewicz, K. Goracy, A. Linares, T.A. Ezquerra, R. Jedrzejewski, Z. Roslaniec, E. Piesowicz, Poly(butylene terephthalate)/polylactic acid based copolyesters and blends: miscibility-structure-property relationship, *Express Polym Lett* 14 (2020) 26–47. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.4>.
- [200] X. Xiao, D. Kong, X. Qiu, W. Zhang, Y. Liu, S. Zhang, F. Zhang, Y. Hu, J. Leng, Shape memory polymers with high and low temperature resistant properties, *Sci Rep* 5 (2015) 14137. <https://doi.org/10.1038/srep14137>.
- [201] Y. Shi, R.A. Weiss, Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ionomers and Their High Temperature Shape Memory Behavior, *Macromolecules* 47 (2014) 1732–1740. <https://doi.org/10.1021/ma500119k>.
- [202] F. Xie, C. Huang, F. Wang, L. Huang, R.A. Weiss, J. Leng, Y. Liu, Carboxyl-Terminated Polybutadiene – Poly(styrene- co -4- vinylpyridine) Supramolecular Thermoplastic Elastomers and Their Shape Memory Behavior, (2016) 4–12. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01785>.
- [203] G.L. Robertson, *Food Packaging: Principles and Practice*, 3rd ed., CRC Press, 2012.
- [204] Y.S. Hu, V. Prattipati, S. Mehta, D.A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides, *Polymer (Guildf)* 46 (2005) 2685–2698. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.056>.

- [205] M.S. Hedenqvist, Barrier Packaging Materials, in: Handbook of Environmental Degradation of Materials, Elsevier, 2018: pp. 559–581. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00027-7>.
- [206] G.L. Robertson, Optical, Mechanical and Barrier Properties of Thermoplastic Polymers, in: Food Packaging, CRC Press, 2016: pp. 91–130. <https://doi.org/10.1201/b21347-9>.
- [207] Z. Terzopoulou, A. Zamboulis, D.N. Bikiaris, M.A. Valera, A. Mangas, Synthesis, Properties, and Enzymatic Hydrolysis of Poly(lactic acid)-co-Poly(propylene adipate) Block Copolymers Prepared by Reactive Extrusion, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 4121. <https://doi.org/10.3390/polym13234121>.
- [208] L. Papadopoulos, A. Magaziotis, M. Nerantzaki, Z. Terzopoulou, G.Z. Papageorgiou, D.N. Bikiaris, Synthesis and characterization of novel poly(ethylene furanoate-co-adipate) random copolyesters with enhanced biodegradability, *Polym Degrad Stab* 156 (2018) 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.08.002>.
- [209] N. Kasmi, Z. Terzopoulou, Y. Chebbi, R. Dieden, Y. Habibi, D.N. Bikiaris, Tuning thermal properties and biodegradability of poly(isosorbide azelate) by compositional control through copolymerization with 2,5-furandicarboxylic acid, *Polym Degrad Stab* 195 (2022) 109804. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109804>.
- [210] I. Keridou, L. Franco, L.J. del Valle, J.C. Martínez, L. Funk, P. Turon, J. Puiggali, Hydrolytic and enzymatic degradation of biobased poly(4-hydroxybutyrate) films. Selective etching of spherulites, *Polym Degrad Stab* 183 (2021) 109451. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109451>.
- [211] H. Kaczmarek, K. Bajer, Study on biodegradation of polymeric materials. Part I. Basic definitions and methods of evaluation of biodegradation of polymer materials, *Polimery* 51 (2022) 716–721.
- [212] F. Trinh Tan, D.G. Cooper, M. Marić, J.A. Nicell, Biodegradation of a synthetic copolyester by aerobic mesophilic microorganisms, *Polym Degrad Stab* 93 (2008) 1479–1485. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.005>.
- [213] W.C. Knol, T. Gruending, P.J. Schoenmakers, B.W.J. Pirok, R.A.H. Peters, Co-Polymer sequence determination over the molar mass distribution by size-exclusion chromatography combined with pyrolysis - gas chromatography, *J Chromatogr A* 1670 (2022) 462973. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462973>.
- [214] Y. Zhu, W. Wu, M. Gao, J. Yan, B. Wang, Molecular Compatibility and Hydrogen Bonding Mechanism of PES/PEI Blends, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 3046. <https://doi.org/10.3390/polym14153046>.
- [215] T. Zorba, K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, D.N. Bikiaris, Synthesis, characterization and thermal degradation mechanism of three poly(alkylene adipate)s: Comparative study, *Polym Degrad Stab* 92 (2007) 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.009>.
- [216] M. Soccio, A. Nogales, T.A. Ezquerro, N. Lotti, A. Munari, Effect of Copolymerization in the Dynamics of Poly(trimethylene terephthalate), *Macromolecules* 45 (2012) 180–188. <https://doi.org/10.1021/ma202361r>.
- [217] F. Kremer, A. Schönhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, 2003.
- [218] F. Silvianti, D. Maniar, B. Agostinho, T.C. de Leeuw, T. Pelras, L. Dijkstra, A.J.J. Woortman, J. van Dijken, S. Thiyagarajan, A.F. Sousa, K. Loos, Unraveling The Impact of Isomerism on Enzymatic Polymerization of Furanic Polyesters, *Adv Sustain Syst* (2024). <https://doi.org/10.1002/adsu.202300542>.

- [219] G. Guidotti, M. Gigli, M. Soccio, N. Lotti, M. Gazzano, V. Siracusa, A. Munari, Poly(butylene 2,5-thiophenedicarboxylate): An Added Value to the Class of High Gas Barrier Biopolyesters, *Polymers (Basel)* 10 (2018) 167. <https://doi.org/10.3390/polym10020167>.
- [220] DuPont™ Hytrel® thermoplastic polyester elastomer PRODUCT REFERENCE GUIDE (<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/mobility/public/documents/en/Hytrel%20Product%20Reference%20Guide.pdf>), (n.d.).
- [221] E. Piesowicz, S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Phase Separation and Elastic Properties of Poly(Trimethylene Terephthalate)-block-poly(Ethylene Oxide) Copolymers, *Polymers (Basel)* 8 (2016) 237. <https://doi.org/10.3390/polym8070237>.
- [222] M. Kwiatkowska, I. Kowalczyk, Z. Rozwadowski, E. Piesowicz, A. Szymczyk, Hytrel-like Copolymers Based on Furan Polyester: The Effect of Poly(Butylene Furanoate) Segment on Microstructure and Mechanical/Elastic Performance, *Molecules* 28 (2023) 2962. <https://doi.org/10.3390/molecules28072962>.
- [223] Z. Roslaniec, D. Pietkiewicz, Synthesis and Characteristics of Polyester-Based Thermoplastic Elastomers: Chemical Aspects: Sections 1–5, in: *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley, 2002: pp. 579–629. <https://doi.org/10.1002/3527601961.ch13a>.
- [224] S. Venkatram, C. Kim, A. Chandrasekaran, R. Ramprasad, Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers, *J Chem Inf Model* 59 (2019) 4188–4194. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00656>.
- [225] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Cohesive Properties and Solubility, in: *Properties of Polymers*, Elsevier, 2009: pp. 189–227. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00007-8>.
- [226] Z. Roslaniec, Dynamic mechanical and microcalorimetric studies on the phase structure in blends of two multiblock copolymers: 1. Poly(ether-ester) and poly((ether-carbonate)-urethane) blends, *Polymer (Guildf)* 34 (1993) 1249–1255. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90781-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90781-5).
- [227] R.L. Scott, The Thermodynamics of High Polymer Solutions. V. Phase Equilibria in the Ternary System: Polymer 1—Polymer 2—Solvent, *J Chem Phys* 17 (1949) 279–284. <https://doi.org/10.1063/1.1747239>.
- [228] D.C. Borghesi, M.F. Molina, M.A. Guerra, M.G.N. Campos, Biodegradation Study of a Novel Poly-Caprolactone-Coffee Husk Composite Film, *Materials Research* 19 (2016) 752–758. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0586>.
- [229] P. Dreyfuss, *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon and Breach, 1982.
- [230] J. Zhu, J. Cai, W. Xie, P.-H. Chen, M. Gazzano, M. Scandola, R.A. Gross, Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure, *Macromolecules* 46 (2013) 796–804. <https://doi.org/10.1021/ma3023298>.
- [231] H. Hu, R. Zhang, A. Sousa, Y. Long, W. Bin Ying, J. Wang, J. Zhu, Bio-based poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)-b-poly(ethylene glycol) copolymers with adjustable degradation rate and mechanical properties: Synthesis and characterization, *Eur Polym J* 106 (2018) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.007>.
- [232] G. Wang, Y. Dong, X. Hao, L. Zhang, R. Sun, Bio-based poly(butylene furandicarboxylate-co-butylene 2,5-thiophenedicarboxylate): synthesis, thermal

- properties, crystallization properties and mechanical properties, *Polymer Bulletin* 80 (2023) 5373–5395. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04330-y>.
- [233] A. SZYMCZYK, Z. ROSLANIEC, Degradation and stabilization of thermoplastic ether-ester elastomers (TPE-E), *Polimery* 51 (2006) 627–642. <https://doi.org/10.14314/polimery.2006.627>.
- [234] A. Mamun, S.M.M. Rahman, S. Roland, R. Mahmood, Impact of Molecular Weight on the Thermal Stability and the Miscibility of Poly(ϵ -caprolactone)/Polystyrene Binary Blends, *J Polym Environ* 26 (2018) 3511–3519. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1236-1>.
- [235] M. Kwiatkowska, I. Kowalczyk, K. Kwiatkowski, A. Zubkiewicz, Microstructure and mechanical/elastic performance of biobased poly (butylene furanoate)-block-poly (ethylene oxide) copolymers: Effect of the flexible segment length, *Polymers (Basel)* 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12020271>.
- [236] J. Min, L. Tingting, Z. Qiang, C. Ying, Z. Guangyuan, From Fossil Resources to Renewable Resources: Synthesis, Structure, Properties and Comparison of Terephthalic Acid-2,5-Furandicarboxylic Acid-Diol Copolyesters, *J Renew Mater* 3 (2015) 120–141. <https://doi.org/10.7569/JRM.2014.634139>.
- [237] T.P. Kainulainen, T.I. Hukka, H.D. Özeren, J.A. Sirviö, M.S. Hedenqvist, J.P. Heiskanen, Utilizing Furfural-Based Bifuran Diester as Monomer and Comonomer for High-Performance Bioplastics: Properties of Poly(butylene furanoate), Poly(butylene bifuranoate), and Their Copolyesters, *Biomacromolecules* 21 (2020) 743–752. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01447>.
- [238] W.A. Lee, J.H. Sewell, Influence of cohesive forces on the glass transition temperatures of polymers, *J Appl Polym Sci* 12 (1968) 1397–1409. <https://doi.org/10.1002/app.1968.070120612>.
- [239] R.A. Hayes, The relationship between glass temperature, molar cohesion, and polymer structure, *J Appl Polym Sci* 5 (1961) 318–321. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051511>.
- [240] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Density.html>, (n.d.).
- [241] H. Hu, R. Zhang, W. Bin Ying, Z. Kong, K. Wang, J. Wang, J. Zhu, Biodegradable Elastomer from 2,5-Furandicarboxylic Acid and ϵ -Caprolactone: Effect of Crystallization on Elasticity, *ACS Sustain Chem Eng* 7 (2019) 17778–17788. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04210>.
- [242] G. Guidotti, L. Genovese, M. Soccio, M. Gigli, A. Munari, V. Siracusa, N. Lotti, Block Copolyesters Containing 2,5-Furan and trans-1,4-Cyclohexane Subunits with Outstanding Gas Barrier Properties, *Int J Mol Sci* 20 (2019) 2187. <https://doi.org/10.3390/ijms20092187>.
- [243] L.M. Orozco-Castellanos, A. Marcos-Fernández, A. Martínez-Richa, Hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) with different end groups and poly(ϵ -caprolactone-co- γ -butyrolactone): characterization and kinetics of hydrocortisone delivery, *Polym Adv Technol* 22 (2011) 430–436. <https://doi.org/10.1002/pat.1531>.
- [244] L.N. Woodard, M.A. Grunlan, Hydrolytic Degradation of PCL–PLLA Semi-IPNs Exhibiting Rapid, Tunable Degradation, *ACS Biomater Sci Eng* 5 (2019) 498–508. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.8b01135>.
- [245] A. Leroux, T. Ngoc Nguyen, A. Rangel, I. Cacciapuoti, D. Duprez, D.G. Castner, V. Migonney, Long-term hydrolytic degradation study of polycaprolactone films and fibers

- grafted with poly(sodium styrene sulfonate): Mechanism study and cell response, *Biointerphases* 15 (2020) 061006. <https://doi.org/10.1116/6.0000429>.
- [246] N. Pouloupoulou, D. Smyrnioti, G.N. Nikolaidis, I. Tsitsimaka, E. Christodoulou, D.N. Bikiaris, M.A. Charitopoulou, D.S. Achilias, M. Kapnisti, G.Z. Papageorgiou, Sustainable Plastics from Biomass: Blends of Polyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid, *Polymers (Basel)* 12 (2020) 225. <https://doi.org/10.3390/polym12010225>.
- [247] P.A. Gunatillake, R. Adhikari, Nondegradable synthetic polymers for medical devices and implants, in: *Biosynthetic Polymers for Medical Applications*, Elsevier, 2016: pp. 33–62. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-105-4.00002-X>.
- [248] R. Geevarghese, S.S. Sajjadi, A. Hudecki, S. Sajjadi, N.R. Jalal, T. Madrakian, M. Ahmadi, M.K. Włodarczyk-Biegun, S. Ghavami, W. Likus, K. Siemianowicz, M.J. Łos, Biodegradable and Non-Biodegradable Biomaterials and Their Effect on Cell Differentiation, *Int J Mol Sci* 23 (2022) 16185. <https://doi.org/10.3390/ijms232416185>.
- [249] A.S. Al Hosni, J.K. Pittman, G.D. Robson, Microbial degradation of four biodegradable polymers in soil and compost demonstrating polycaprolactone as an ideal compostable plastic, *Waste Management* 97 (2019) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.042>.
- [250] DuPont Hytrel® G4075 Product Information https://plastore.it/cgi2018/file818/1811_tpc-et%20hytrel%20g4074.pdf, (n.d.).
- [251] S. Paszkiewicz, I. Irska, A. Zubkiewicz, K. Walkowiak, Z. Rozwadowski, J. Dryzek, A. Linares, A. Nogales, T.A. Ezquerra, Supramolecular structure, relaxation behavior and free volume of bio-based poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)- block - poly(caprolactone) copolyesters, *Soft Matter* (2023). <https://doi.org/10.1039/D2SM01359B>.
- [252] E. Bianchi, M. Soccio, V. Siracusa, M. Gazzano, S. Thiyagarajan, N. Lotti, Poly(butylene 2,4-furanoate), an Added Member to the Class of Smart Furan-Based Polyesters for Sustainable Packaging: Structural Isomerism as a Key to Tune the Final Properties, *ACS Sustain Chem Eng* 9 (2021) 11937–11949. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04104>.
- [253] V. Siracusa, I. Blanco, S. Romani, U. Tylewicz, P. Rocculi, M.D. Rosa, Poly(lactic acid)-modified films for food packaging application: Physical, mechanical, and barrier behavior, *J Appl Polym Sci* 125 (2012) E390–E401. <https://doi.org/10.1002/app.36829>.
- [254] L.W. McKeen, Polyolefins, Polyvinyls, and Acrylics, in: *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2012: pp. 145–193. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3469-0.10009-8>.
- [255] F. Huang, L. Wu, B.-G. Li, Sulfonated biodegradable PBAT copolyesters with improved gas barrier properties and excellent water dispersibility: From synthesis to structure-property, *Polym Degrad Stab* 182 (2020) 109391. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109391>.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Zdolność produkcyjna tworzyw sztucznych opartych na surowcach odnawialnych na rynku światowym [1].	10
Rysunek 2. Schemat otrzymywania DMFDCA z fruktozy [9].	14
Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie składu PET i PEF.	16
Rysunek 4. Schemat syntezy PEF metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia [6].	17
Rysunek 5. Struktura chemiczna kwasu tereftalowego (TA) i kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (FDCA) wraz z długościami wiązań pomiędzy atomami węgla, kątem między wiązaniami i rodzajem hybrydyzacji [47].	19
Rysunek 6. Oddziaływania π - π (a) i wiązania wodorowe (b) powstające pomiędzy cząsteczkami 2,5-FDCA.	19
Rysunek 7. Podział polimerów ze względu na pochodzenie surowców oraz degradowalność [70].	22
Rysunek 8. Porównanie temperatur zeszklenia (T_g) i temperatur topnienia (T_m) poliesterów opartych na TA i FDCA (PEF [27–29,36,49,82,85–88], PTF [27,49,82,87–92], PBF [29,36,49,82,87,88,93,94], PPeF [49,95,96], PHF [49,82,86,88,92,97,98], PHepF [49,95], POF [49,82,83], PNF [49,83,95], PDeF [49,83,99,100], PDoF [49,83,101]) i DMT (PET [85,92,102–104], PTT [92,104–107], PBT [104,108–110], PPeT [111], PHT [82,92,112–114], PHepT [115], POT [82,116], PNT [117], PDoT [113,118]).	25
Rysunek 9. Porównanie wartości modułu Younga (a), wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu (b) poliesterów opartych na FDCA (PEF [82,86–88,92], PTF [82,87,88,90–92], PBF [82,87,88,93], PPeF [96,130], PHF [82,86,88,92], POF [82,83], PNF [83], PDeF[83,100], PDoF [83]) i DMT (PET [92,102,130], PTT [92,106,131–133], PBT [109,110,134,135], PPeT [111], PHT[92,113], PDoT [113]).	26
Rysunek 10. Wartości szybkości przenikalności O_2 i CO_2 dla polipropylenu (PP), polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), polietylenu o małej gęstości (LDPE), polilaktydu (PLA), poliamidu 6 (PA-6), poli(tereftalanu etylenu) (PET) (a) [144] oraz dla poli(2,5-furanianów alkilenowych) zawierających w łańcuchu alifatycznym od 2 do 6 grup metylenowych (b) [137].	27
Rysunek 11. Schemat otrzymywania nylonu 66 z kwasu adypinowego uzyskiwanego z cukrów roślinnych [153].	29
Rysunek 12. Schemat badanych w niniejszej pracy materiałów.	32
Rysunek 13. Struktura chemiczna zsyntezowanych kopolimerów statystycznych PTFcoPTAd, PTFcoPTSub, PTFcoPTSeb i PTFcoPTDod.	34
Rysunek 14. Schemat syntezy kopolimeru PTFcoPTSeb.	35
Rysunek 15. Struktura chemiczna otrzymanych kopolimerów segmentowych z udziałem PTF ($a=3$) lub PBF ($a=4$) jako segmentu sztywnego i kopolimeru triblokowego PCL-b-PTHF-b-PCL jako segmentu giętkiego.	37
Rysunek 16. Przykładowy schemat cyklu termomechanicznego.	46
Rysunek 17. Wygląd PTF zsyntezowanego przy wykorzystaniu katalizatorów TiO_2/SiO_2 (PTF - 3) oraz TBT i monomeru DMFDCA o większej (PTF - 2) i mniejszej (PTF - 1) czystości.	52
Rysunek 18. Widma 1H NMR kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b).	54
Rysunek 19. Widma FTIR kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b).	57
Rysunek 20. Termogramy DSC homopolimeru PTF podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5 i 3 °C/min.	58
Rysunek 21. Termogramy DSC kopolimerów PTF5PTSub (a), PTF15PTSub (b) i PTF25PTSub (c) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5 i 3 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.	59

Rysunek 22. Termogramy DSC kopolimerów PTF5PTSeb (a), PTF15PTSeb (b) i PTF25PTSeb (c) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5 i 3 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.	60
Rysunek 23. Zależność T_g , T_m i T_{cc} od udziału komonomerów PSub i PTSeb w kopolimerze.	61
Rysunek 24. Termogramy DSC otrzymane podczas I grzania kopolimerów PTF25PTSub (a) i PTF25PTSeb (b) po przechowywaniu w temperaturze pokojowej przez 2 godziny, 24 godziny, 48 godzin, 96 godzin, 7 dni i 7 miesięcy.	62
Rysunek 25. Zależność modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla homopolimeru PTF.	62
Rysunek 26. Zależność modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla kopolimerów PTFcoPTSub dla próbek przed i po wygrzaniu w temperaturze 100 °C.	63
Rysunek 27. Zależność modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla kopolimerów PTFcoPTSeb. przed i po wygrzaniu w temperaturze 80 °C.	64
Rysunek 28. Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b) przed (linia przerywana) i po wygrzaniu (linia ciągła) wraz z przypisanymi pikami dyfrakcyjnymi (niebieskie linie) i amorficznymi halo (czerwone linie).	65
Rysunek 29. Krzywe termograwimetryczne (TGA i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub w atmosferze inertej (a) i utleniającej (b).	67
Rysunek 30. Krzywe termograwimetryczne (TGA i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSeb w atmosferze inertej (a) i utleniającej (powietrze) (b).	67
Rysunek 31. Wartości udziału objętości swobodnej dla homopolimerów PET [188], PTF [189] oraz PTT [190] (a) i zależność objętości swobodnej od T_g kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb (b).	70
Rysunek 32. Zależność części stratnej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') oraz przenikalności dielektrycznej (ϵ') w funkcji temperatury i częstotliwości dla homopolimeru PTF (a) i kopolimeru PTF25PTSeb (b).	72
Rysunek 33. Częstotliwościowe zależności stratnej dielektrycznej ϵ'' ($\log(F)$) i przenikalności dielektrycznej ϵ' ($\log(F)$) dla kopolimerów PTFcoPTSeb dla dwóch różnych zakresów temperaturowych obejmujących β -relaksację (a-f) i α -relaksację (g-l).	74
Rysunek 34. Proponowane modele struktury krystalicznej PTF. W zależności od ułożenia przestrzennego ugrupowań pochodzących od FDCA i PDO mogą występować następujące konformacje: syn-syn i all-trans (a,b), syn-syn i gauche-trans-gauche-trans (c), syn-anti i all-trans (d) oraz syn-anti i trans-gauche-gauche-trans (e)[193].	75
Rysunek 35. Porównanie zależności czasów relaksacji (w skali logarytmicznej) od odwrotności temperatury dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub (a) i PTFcoPTSeb (b) dopasowanych równaniem Arrheniusa (relaksacje β ; równanie 4, rozdział 6.3) i funkcją VFT (relaksacja α ; równanie 5, rozdział 6.3).	76
Rysunek 36. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.	78
Rysunek 37. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSeb przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.	79
Rysunek 38. Porównanie wartości modułu Younga (a), naprężenia przy zerwaniu (b) i wydłużenia przy zerwaniu (c) PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.	80
Rysunek 39. Kąt zwilżania PTF, kopolimerów PTFcoPTSub (a) i kopolimerów PTFcoPTSeb (b).	81

Rysunek 40. Zdjęcia wizualizujące efekt pamięci kształtu na przykładzie próbki PTF15PTSeb.....	82
Rysunek 41. Cykle pamięci kształtu kopolimerów PTF15PTSub (a) i PTF25PTSub (c), wraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).	82
Rysunek 42. Cykle pamięci kształtu kopolimeru PTF15PTSeb z ustawioną temperaturą odkształcenia 37 °C (a) i 50 °C (c), wraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).	83
Rysunek 43. Wartości szybkości przenikalności O ₂ i CO ₂ dla homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb, zmierzone w temperaturze 23 °C i przy wilgotności względnej 0%. Pomiar wykonano dla materiałów w postaci folii o grubości 100 ± 10 μm.....	86
Rysunek 44. Zdjęcia próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb po degradacji enzymatycznej, po określonym czasie. Powiększenie mikroskopu: 100x. ^a – PTF inkubowany w roztworze PBS z dodatkiem enzymów: lipaza <i>Rhizopus oryzae</i> (0,09 mg/ml) + lipaza <i>Pseudomonas cepacia</i> (0,01 mg/ml); ^b – PTF inkubowany w roztworze PBS z dodatkiem lipazy z kielków pszenicy (<i>triacyloglicerolu</i>) (2 mg/ml).	88
Rysunek 45. Ubytki masy PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb podczas inkubowania w roztworze soli fizjologicznej (PBS) z dodatkiem enzymów <i>Rhizopus oryzae</i> i <i>Pseudomonas cepacia</i> (kopolimery PTFcoPTSub; a) i lipazy z kielków pszenicy (kopolimery PTFcoPTSeb; b). Temperatura inkubacji wynosiła odpowiednio 40 i 37 °C.....	89
Rysunek 46. Zdjęcia próbek homopolimeru PTF wyjętych z kompostu po określonym czasie.	90
Rysunek 47. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTSub wyjętych z kompostu po określonym czasie.	90
Rysunek 48. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTSeb wyjętych z kompostu po określonym czasie.....	90
Rysunek 49. Ubytki masy homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub (a) oraz kopolimerów PTFcoPTSub (b, symbole wypełnione całkowicie) i ubytki masy cząsteczkowej wybranych kopolimerów PTFcoPTSeb (b, symbole wypełnione w połowie) po wyjęciu z kompostu.....	91
Rysunek 50. Termogramy DSC pierwszego grzania homopolimeru PTF (a) i kopolimerów PTF5PTSub (b), PTF15PTSub (c) i PTF25PTSub (d) przed i po określonym czasie przebywania w kompoście.	92
Rysunek 51. Termogramy DSC pierwszego grzania kopolimerów PTF5PTSeb (a), PTF15PTSeb (b) i PTF25PTSeb (c) przed i po określonym czasie przebywania w kompoście.	93
Rysunek 52. Widma ¹ H NMR kopolimerów PTFcoPTAd (a) i PTFcoPTDod (b) w CDCl ₃ . Widmo dla PTF wykonano w CF ₃ COOD/CDCl ₃	98
Rysunek 53. Widma FTIR kopolimerów PTFcoPTAd (a) i PTFcoPTDod (b).	100
Rysunek 54. Termogramy DSC kopolimerów PTF15PTAd (a), PTF25PTAd (b), PTF35PTAd (c), PTF45PTAd (d) i PTF55PTAd (e) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5, 3 i 1 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.	102
Rysunek 55. Termogramy DSC kopolimerów PTF5PTDod (a), PTF15PTDod (b), PTF25PTDod (c), PTF35PTDod (d), PTF45PTDod (e) i PTF55PTDod (f) podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10, 5, 3 i 1 °C/min. Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.....	103
Rysunek 56. Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTFcoPTAd stabilizowanych w temperaturze 50 °C przez 24 h (a) i PTFcoPTDod (b) wraz z przypisanymi pikami dyfrakcyjnymi (niebieskie linie) i amorficznymi halo (czerwone linie).....	106
Rysunek 57. Zależność ubytku masy i pochodnej ubytku masy w funkcji temperatury (TG i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTAd w atmosferze inertej (a) i utleniającej (b).	107

Rysunek 58. Zależność ubytku masy i pochodnej ubytku masy w funkcji temperatury (TGA i DTG) homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTDod w atmosferze inertej (a) i utleniającej (b).....	107
Rysunek 59. Straty dielektryczne (ϵ'') w funkcji temperatury i częstotliwości dla homopolimeru PTF (a) i kopolimerów PTFcoPTDod (b-f).....	109
Rysunek 60. Wykresy izotermiczne strat dielektrycznych (ϵ'') w funkcji częstotliwości dla relaksacji β i α dla PTF i wybranych kopolimerów PTFcoPTDod.....	111
Rysunek 61. Zależność częstotliwości relaksacji β (a) i α (b) od odwrotności temperatury dla kopolimerów PTFcoPTDod wraz z uzyskanymi dopasowaniami zgodnie z równaniami Arrheniusa i VFT (równania 4 i 5, rozdział 6.3).....	112
Rysunek 62. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTAd przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.....	113
Rysunek 63. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla PTF i kopolimerów PTFcoPTDod przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu.....	114
Rysunek 64. Porównanie wartości modułu Younga (a), naprężenia przy zerwaniu (b) i wydłużenia przy zerwaniu (c) PTF oraz kopolimerów PTFcoPTAd i PTFcoPTDod.....	115
Rysunek 65. Kąt zwilżania dla PTF i kopolimerów PTFcoPTDod.....	116
Rysunek 66. Zależności naprężenia, odkształcenia i temperatury, otrzymane podczas 8 cykli termomechanicznego obciążania kopolimerów PTF15PTAd (a) i PTF25PTAd (c) wraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).....	117
Rysunek 67. Zależności naprężenia, odkształcenia i temperatury otrzymane podczas 8 cykli termomechanicznego obciążania kopolimerów PTF15PTDod (a) i PTF25PTDod (c) oraz z obliczonymi wartościami stosunków odzysku i stabilności kształtu (b, d).....	118
Rysunek 68. Wartości szybkości przenikalności O_2 i CO_2 PTF, kopolimerów PTFcoPTDod i kopolimerów PTFcoPTAd.....	120
Rysunek 69. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTAd wyjętych z kompostu po określonym czasie.....	121
Rysunek 70. Zdjęcia próbek kopolimerów PTFcoPTDod wyjętych z kompostu po określonym czasie degradacji.....	121
Rysunek 71. Powierzchnie filmów PTF, PTF35PTAd i PTF55PTAd przed i po 1 miesiącu i 3 miesiącach przebywania w kompoście. Powiększenie: 500x.....	122
Rysunek 72. Ubytki masy kopolimerów PTFcoPTAd (a) i PTFcoPTDod (b) wyjętych po określonym czasie z kompostu.....	123
Rysunek 73. Termogramy DSC PTF i kopolimerów PTFcoPTAd po określonym czasie degradacji w kompoście.....	125
Rysunek 74. Termogramy DSC kopolimerów PTFcoPTDod przed i po określonym czasie degradacji w kompoście.....	126
Rysunek 75. Zależność temperatury zeszklenia kopolimerów statystycznych wyznaczonej z DSC (z pierwszego (I) oraz drugiego (II) grzania) oraz z równania Foxa od udziału masowego jednostek alifatycznych (a), oraz zależność temperatur topnienia kopolimerów statystycznych wyznaczonych z DSC od udziału molowego jednostek alifatycznych (b).....	130

Rysunek 76. Wartości szybkości przenikalności CO ₂ (a) i O ₂ (c) dla PTF, kopolimerów furanowo-alifatycznych (PTFcoPTAd, PTFcoPTSub, PTFcoPTSeb, PTFcoPTDod) i PET wraz z powiększeniem dla kopolimerów PTF15PTAd, PTF15PTSub i PTF15PTSeb (b,d).	131
Rysunek 77. Termogram DSC dla triblokowego kopolimeru PCL-b-PTHF-b-PCL.	133
Rysunek 78. Widmo 1H NMR kopolimeru PCL-b-PTHF-b-PCL w CDCl ₃ .	134
Rysunek 79. Schemat rozmieszczenia merów w kopolimerach segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (a), wraz z widmami 1H NMR kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (b) i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (c).	138
Rysunek 80. Widma FTIR kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (a) i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (b).	140
Rysunek 81 Termogramy DSC kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (a,b) i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (c, d) podczas ogrzewania (a, c) i chłodzenia (b, d) z szybkością 10 °C/min Linia przerywana opowiada pierwszemu grzaniu.	142
Rysunek 82. Zależność modułu zachowawczego E', modułu stratności E'' i tan δ od temperatury dla kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (a, b) i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (c, d).	145
Rysunek 83. Zależność temperatury topnienia (Tm1, Tm2) i temperatury zeszklenia (Tg, T _g) od udziału segmentów giętkich PCL-b-PTHF-b-PCL w kopolimerze segmentowym (a) (T _g wyznaczono z maksimum pisku tan δ (DMTA)) oraz zależność stopnia krystaliczności wyznaczonego metodą DSC i WAXS od udziału segmentów giętkich PCL-b-PTHF-b-PCL w kopolimerze segmentowych (b).	145
Rysunek 84. Dyfraktogramy WAXS kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (a) i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (b). Linia przerywaną oznaczono dyfraktogramy uzyskane dla PTF i kopolimerów przed wygrzaniem.	146
Rysunek 85. Krzywe termograwimetryczne (TGA i DTG) kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL w atmosferze inertej (a) i utleniającej (b) oraz kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL w atmosferze inertej (c) i utleniającej (d).	148
Rysunek 86. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (a) oraz PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL (b) przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) wygrzaniu. Dla kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL przedstawiono dodatkowo zbliżenia krzywych naprężenie-wydłużenie (c, d).	150
Rysunek 87. Porównanie wartości modułu Younga (a), naprężenia przy zerwaniu (b) i wydłużenia przy zerwaniu (c) homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL.	152
Rysunek 88. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla testów cyklicznych wybranych kompozycji kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL (a, b) i dla kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL (c) wraz z zestawieniem pętli histerezy dla wygrzanych próbek kopolimerów PBF45PCL, PBF55PCL i PBF65PCL rozciąganych o 100% z wyznaczonymi odkształceniami trwałymi w pierwszym (R _{c1}) i dziesiątym (R _{c10}) cyklu (d).	154
Rysunek 89. Wartości szybkości przenikalności O ₂ i CO ₂ PBF i kopolimerów segmentowych PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL.	157
Rysunek 90. Zdjęcia próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL przed i po 6, i 12 miesiącach degradacji hydrolitycznej (temperatura: 37 °C, pH: 7,4). Powiększenie mikroskopu: 100x.	158

<i>Rysunek 91. Zdjęcia próbek homopolimeru PBF oraz kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL przed i po 25, i 50 dniach degradacji enzymatycznej (roztwór PBS z dodatkiem enzymów: lipaza Rhizopus oryzae (0,09 mg/ml) + lipaza Pseudomonas cepacia (0,01 mg/ml)). Temperatura inkubacji: 40 °C; pH: 7,4; powiększenie mikroskopu: 100x.</i>	<i>160</i>
<i>Rysunek 92. Ubytki masy kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL po degradacji hydrolitycznej (roztwór PBS; temperatura inkubacji: 37 °C; pH: 7,4) (a) i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL po degradacji enzymatycznej (roztwór PBS z dodatkiem enzymów: lipaza Rhizopus oryzae (0,09 mg/ml) + lipaza Pseudomonas cepacia (0,01 mg/ml); temperatura inkubacji: 40 °C; pH: 7,4) (b) po określonym czasie inkubacji.</i>	<i>161</i>
<i>Rysunek 93. Zdjęcia próbek kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL wyjętych z kompostu po określonym czasie.</i>	<i>162</i>
<i>Rysunek 94. Ubytki masy kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL wyjętych z kompostu po określonym czasie.</i>	<i>163</i>
<i>Rysunek 95. Termogramy DSC kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL przed i po określonym czasie przebywania próbek w kompoście.</i>	<i>164</i>

SPIS TABEL

Tabela 1. Skład mieszanin reakcyjnych wykorzystany do syntezy kopolimerów statystycznych PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.....	36
Tabela 2. Obliczenia ilości substratów oraz pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej do otrzymania określonej ilości kopolimeru segmentowego PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL o różnych udziałach masowych segmentów giętkich.....	38
Tabela 3. Obliczenia ilości substratów oraz pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej do otrzymania określonej ilości kopolimeru segmentowego PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL o różnym udziale masowym segmentów giętkich.....	39
Tabela 4 Parametry procesu wtrysku PTF, PBF, oraz kopolimerów z ich udziałem.....	40
Tabela 5. Warunki degradacji kopolimerów.....	48
Tabela 6. Masy cząsteczkowe homopolimerów PTF i PBF zsyntezowanych przy wykorzystaniu katalizatorów TBT, TiO ₂ /SiO ₂ lub TIP.....	51
Tabela 7. Skład, stopień losowości, masy cząsteczkowe oraz polidispersyjność kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.....	56
Tabela 8. Dane DSC z pierwszego grzania z prędkością 10 °C/min dla PTF, kopolimerów PTFcoPTSub i kopolimerów PTFcoPTSeb.....	58
Tabela 9. Temperatury T _a (maks E'', maks tand) wyznaczone z krzywych DMTA dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb przed i po wygrzaniu.....	64
Tabela 10. Temperatura ubytku 5 %, 15% i 50% masy próbki oraz stała pozostałość (R) po rozkładzie w 600 °C dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb w atmosferze argonu i powietrza.....	68
Tabela 11. Średnie wartości czasów życia pozytonów, ich natężenia oraz rozmiary wolnych objętości dla PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.....	71
Tabela 12. Parametry charakteryzujące procesy relaksacyjne (β i α) PTF i kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb wyznaczone z dopasowań przy wykorzystaniu równania Arrheniusa (β) i VFT (α).....	77
Tabela 13. Gęstość oraz właściwości wytrzymałościowe PTF i kopolimerów PTFcoPTSub/PTSeb przed i po wygrzaniu.....	78
Tabela 14. Dane uzyskane z DSC częściowo zdegradowanych próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb.....	94
Tabela 15. Skład, stopień losowości, masy cząsteczkowe oraz polidispersyjność kopolimerów PTFcoPTAd i PTFcoPTDod.....	99
Tabela 16. Dane DSC z pierwszego grzania z prędkością 10 °C/min dla PTF, kopolimerów PTFcoPTAd i kopolimerów PTFcoPTDod.....	101
Tabela 17. Dane TGA dla PTF i kopolimerów PTFcoPTAd, i PTFcoPTDod.....	108
Tabela 18. Parametry relaksacyjne kopolimerów PTFcoPTDod wyznaczone z dopasowań równania Arrheniusa (β) i VFT (α).....	112
Tabela 19. Właściwości wytrzymałościowe PTF i kopolimerów PTFcoPTAd/PTDod przed i po wygrzaniu.....	114
Tabela 20. Zimna masa cząsteczkowych kopolimerów PTFcoPTAd podczas degradacji w kompoście.....	124
Tabela 21. Dane uzyskane z DSC częściowo zdegradowanych próbek homopolimeru PTF oraz kopolimerów PTFcoPTAd i PTFcoPTDod.....	127
Tabela 22. Wartości parametrów rozpuszczalności bloków tworzących otrzymane kopolimery segmentowe wyznaczone metodą Hoy'a [225].....	136
Tabela 23. Skład, masy cząsteczkowe oraz polidispersyjność kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL.....	139
Tabela 24. Dane DSC z pierwszą grzania z prędkością 10°C/min dla homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL.....	143
Tabela 25. Dane TGA dla homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL.....	149
Tabela 26. Właściwości wytrzymałościowe, twardość oraz gęstość homopolimerów PTF i PBF oraz kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL przed i po wygrzaniu.....	151

<i>Tabela 27. Trwałe odkształcenia po powrocie próbki po odkształceniu o 5, 15, 25, 50, 100, 200 i 400% dla wybranych kopolimerów PTF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL i PBF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL</i>	155
<i>Tabela 28. Dane uzyskane z DSC częściowo zdegradowanych próbek homopolimeru PBF oraz kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL</i>	165

SUPLEMENT

Tabela 1S. Wartości całek sygnałów w widmie ^1H NMR homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTSub, i PTFcoPTSeb.

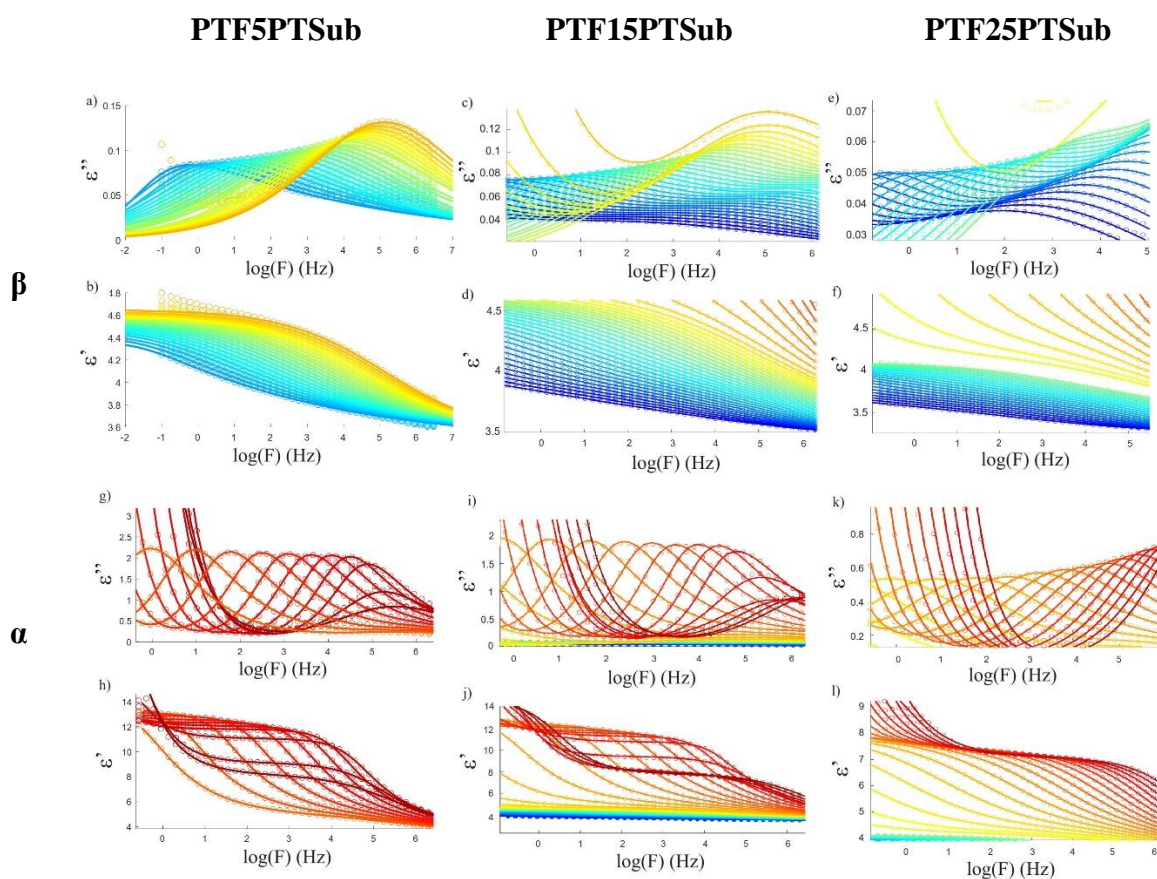
Materiał	I _a	I _{b1}	I _{b2}	I _{b3}	I _{b4}	I _{c1}	I _{c2}	I _{c3}	I _d	I _e	I _{f,g} *
PTF	1	1,95	-	-	-	0,99	-	-	-	-	-
PTF5PTSub	1	1,79	0,14	0,09	0,01	0,92	0,13	0,01	0,11	0,10	0,10
PTF15PTSub	1	1,57	0,31	0,26	0,06	0,84	0,26	0,04	0,32	0,32	0,31
PTF25PTSub	1	1,56	0,56	0,52	0,17	0,72	0,54	0,33	0,68	0,68	0,68
PTF5PTSeb	1	2,35	0,20	0,13	0,01	1,18	0,17	0,03	0,16	0,16	0,31
PTF15PTSeb	1	1,79	0,35	0,30	0,06	0,91	0,3	0,06	0,37	0,36	0,73
PTF25PTSeb	1	1,50	0,56	0,49	0,18	0,78	0,46	0,17	0,69	0,67	1,33

* dla kopolimerów PTFcoPTSub: I_f

Tabela 2S. Położenia i przypisanie pasm obecnych w widmie FTIR homopolimeru PTF i kopolimerów statystycznych PTFcoPTSub, i PTFcoPTSeb.

Typ drgania	Liczba falowa (cm ⁻¹)						
	PTF	PTF5 PTSub	PTF15 PTSub	PTF25 PTSub	PTF5 PTSeb	PTF15 PTSeb	PTF25 PTSeb
=CH drgania rozciągające (pierścień furanowy)	3126	3126	3120	3118	3117	3118	3117
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2923	2925	2927	2927	2926	2926	2927
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2850	2852	2854	2855	2853	2853	2854
C=O drgania rozciągające (ester)	1712	1712	1714	1717	1717	1716	1717
C=C drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1580	1579	1578	1575	1574	1574	1574
C-H drgania zginające	1464	1463	1467	1468	1468	1468	1468
=C-O-C= antysymetryczne drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1265	1265	1267	1268	1268	1267	1268
C-O-C drgania rozciągające	1123	1124	1128	1134	1134	1136	1140
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	1018	1019	1020	1022	1019	1020	1019
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	964	964	965	965	966	966	966

Symetryczne drgania pierścienia furanowego	826	826	826	826	825	825	825
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	761	761	762	765	764	764	765



Rysunek 1S. Częstotliwościowe zależności stratnej dielektrycznej ϵ'' ($\log(F)$) i przenikalności dielektrycznej ϵ' ($\log(F)$) dla kopolimerów PTFcoPTSub dla dwóch różnych zakresów temperaturowych obejmujących β -relaksację (a-f) i α -relaksację (g-l).

Tabela 3S. Przepuszczalność O_2 i CO_2 (O_2 -TR, CO_2 -TR), selektywność (CO_2 -TR/ O_2 -TR) oraz współczynnik polepszenia barierowości w stosunku do przepuszczalności O_2 i CO_2 przez PET (BIF O_2 , BIF CO_2) dla kopolimerów PTFcoPTSub i PTFcoPTSeb (zmierzona w 23 °C i RH = 0%), oraz wybranych materiałów komercyjnych (PEF, PET, PLA, EVOH, PBAT).

Material	O_2 -TR	CO_2 -TR	CO_2 -TR/ O_2 -TR	BIF O_2	BIF CO_2
	($cm^3 cm / m^2 d atm$)	($cm^3 cm / m^2 d atm$)			
PTF	0,0800 ± 0,0100	0,0500 ± 0,0100	0,62	4,5	27,4
PTF [137]	0,0224 ± 0,0050	0,0288 ± 0,0050	1,28	16,2	47,6
PTF5PTSub	0,1000 ± 0,0300	0,0830 ± 0,0040	0,83	3,6	16,5

PTF15PTSub	0,0047 ± 0,0006	0,0080 ± 0,0008	1,70	77,2	171,3
PTF25PTSub	0,4000 ± 0,0500	0,9800 ± 0,0500	2,45	-	1,4
PTF5PTSeb	0,1295 ± 0,0200	0,1457 ± 0,0200	1,12	2,8	9,4
PTF15PTSeb	0,0022 ± 0,0010	0,0026 ± 0,0010	1,18	165,0	526,9
PTF25PTSeb	0,8212 ± 0,0200	2,3000 ± 0,1000	2,80	-	-
PTF15PTAd	0,0195 ± 0,0020	0,0077 ± 0,0007	0,39	18,6	177,9
PTF25PTAd	0,0911 ± 0,0100	0,3336 ± 0,0400	3,66	4,0	4,1
PTF35PTAd	0,5750 ± 0,0400	1,1221 ± 0,0800	1,95	-	1,2
PTF45PTAd	1,0853 ± 0,0200	6,8960 ± 0,2000	6,35	-	-
PTF55PTAd	1,8593 ± 0,0800	8,5320 ± 0,3000	4,59	-	-
PTF5PTDod	0,1701 ± 0,0100	0,2168 ± 0,0200	1,27	2,1	6,3
PTF15PTDod	0,5103 ± 0,0300	0,4959 ± 0,0300	0,97	-	2,8
PTF25PTDod	1,9250 ± 0,0800	2,4897 ± 0,0900	1,29	-	-
PTF35PTDod	5,2118 ± 0,2000	13,6275 ± 0,8000	2,61	-	-
PTF45PTDod	13,4053 ± 0,6000	40,4574 ± 0,9000	3,02	-	-
PTF55PTDod	23,3715 ± 0,8000	71,5938 ± 1,0000	3,06	-	-
PBF	0,10 ± 0,05	0,19 ± 0,05	1,90	3,6	7,2
PBF15PCL	0,3648 ± 0,0700	0,4668 ± 0,0700	1,28	-	2,9
PBF25PCL	0,3447 ± 0,0700	0,6441 ± 0,0700	1,87	1,1	2,1
PBF35PCL	1,6322 ± 0,0700	9,6118 ± 1,0000	5,89	-	-
PBF45PCL	4,48 ± 1,00	27,17 ± 3,00	6,06	-	-
PBF55PCL	11,8 ± 2,0	58,11 ± 4,00	4,92	-	-
PBF65PCL	18,63 ± 2,0	76,99 ± 5,00	4,13	-	-
PEF [136]	0,0702	0,1710	2,42	5,2	8,0
PET [136]	0,3630	1,3700	3,77	1,0	1,0
PBF am [252]	0,104	0,0800	0,77	3,5	17,2
PBF (x _c =24%) [252]	0,149	0,172	1,15	2,4	7,9
PLA [253]	1,3349	3,2854	2,46	-	-
EVOH EVAL™ [254]	0,0001- 0,0005	0,0001 – 0,0008	1,00	3630-720	13700-1712
PBAT ^a [255]	6,6300 ± 0,0657	79,4000 ± 0,6570	11,97	-	-

a – kopolimer adypinianu butylenu i tereftalanu butylenu (PBAT) z zawartością 57% mol. adypinianu butylenu (BA).

Tabela 4S. Wartości całek sygnałów wyznaczonych z widm ^1H NMR dla homopolimeru PTF i kopolimerów PTFcoPTAd, i PTFcoPTDod.

	I _a	I _{b1}	I _{b2}	I _{b3}	I _{b4}	I _{c1}	I _{c2}	I _{c3}	I _d	I _e	I _{f,g,h}
PTF	1,00	1,95	-	-	-	0,99	-	-	-	-	-
PTF15PTAd	1,00	1,72	0,38	0,30	0,07	0,91	0,31	0,07	0,37	0,37	-
PTF25PTAd	1,00	1,64	0,68	0,56	0,22	0,97	0,53	0,2	0,69	0,70	-
PTF35PTAd	1,00	1,44	0,8	0,75	0,41	0,89	0,69	0,32	1,04	1,07	-
PTF45PTAd	1,00	1,22	0,99	0,97	0,79	0,83	0,94	0,51	1,63	1,65	-
PTF55PTAd	1,00	0,94	1,14	1,11	1,34	0,91	1,15	0,80	2,30	2,32	-
PTF5PTDod	1,00	1,28	0,15	0,07	0,01	0,68	0,15	0,03	0,1	0,11	0,29
PTF15PTDod	1,00	0,74	0,15	0,12	0,03	0,4	0,12	0,02	0,17	0,16	0,48
PTF25PTDod	1,00	1,61	0,54	0,51	0,17	0,81	0,49	0,2	0,75	0,74	2,22
PTF35PTDod	1,00	1,38	0,74	0,72	0,38	0,97	0,72	0,37	1,16	1,16	3,47
PTF45PTDod	1,00	1,24	0,79	0,89	0,66	0,8	0,79	0,6	1,62	1,63	4,87
PTF55PTSeb	1,00	1,07	1,14	1,26	1,39	0,77	1,14	1,02	2,75	2,76	8,24

Tabela 5S. Położenia i przypisanie pasm obecnych w widmie FTIR homopolimeru PTF i kopolimerów statystycznych PTFcoPTAd.

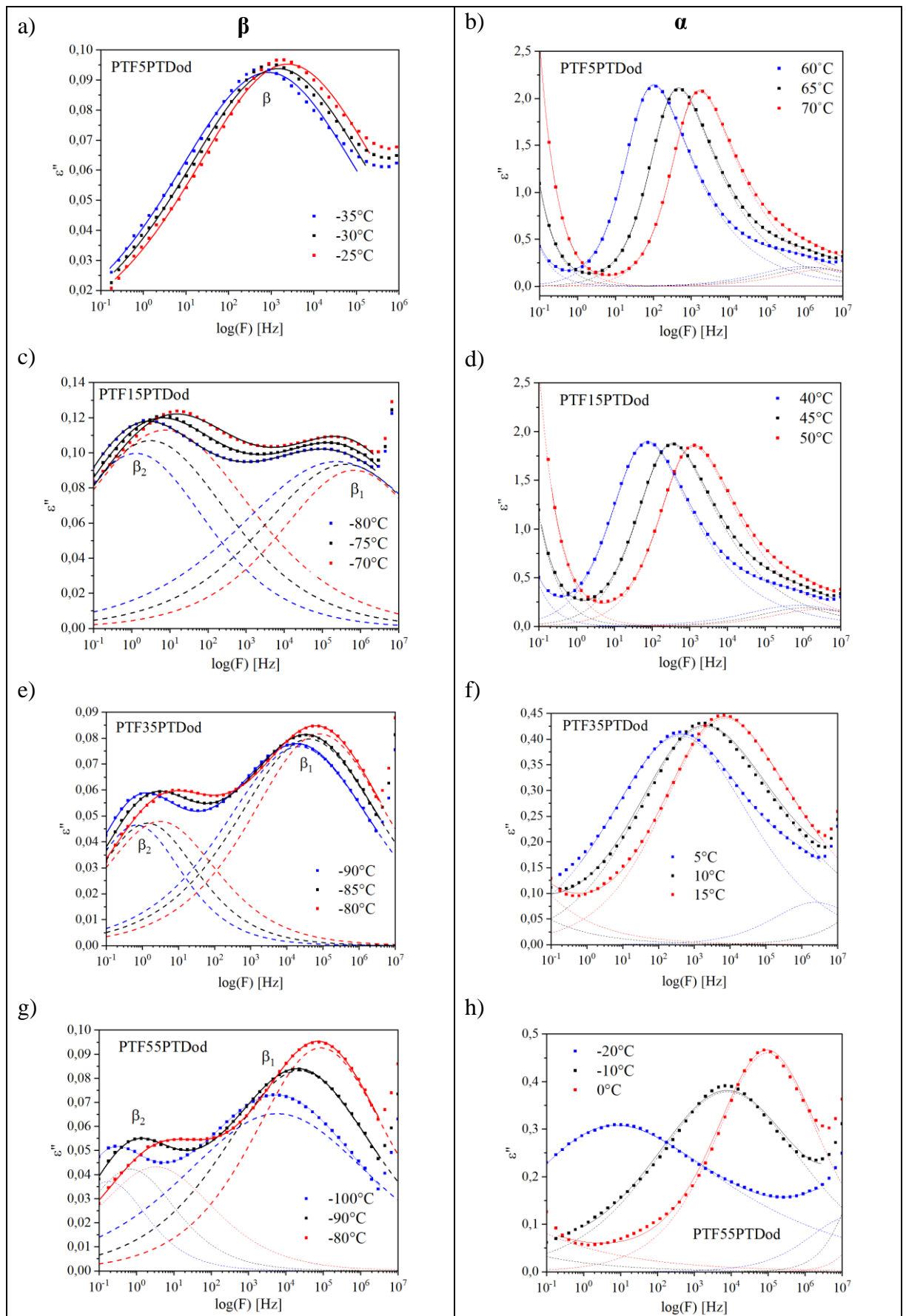
Typ drgania	Liczba falowa (cm ⁻¹)					
	PTF	PTF15PTAd	PTF25PTAd	PTF35PTAd	PTF45PTAd	PTF55PTAd
=CH drgania rozciągające (pierścień furanowy)	3126	3121	3118	3118	3118	3118
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2923	2927	2927	2928	2928	2930
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2850	2853	2854	2855	2859	2862
C=O drgania rozciągające (ester)	1712	1713	1717	1717	1718	1720

C=C drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1580	1580	1575	1575	1575	1575
C-H drgania zginające	1464	1464	1467	1467	1467	1466
=C-O-C= antysymetryczne drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1265	1265	1269	1269	1270	1271
C-O-C drgania rozciągające	1123	1125	1133	1134	1135	1135
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	1018	1019	1021	1022	1022	1022
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	964	965	965	966	965	965
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	826	826	825	825	825	825
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	761	762	764	765	765	765

Tabela 6S. Położenia i przypisania pasm obecnych w widmie FTIR kopolimerów statystycznych PTFcoPTDod.

Typ drgania	Liczba falowa (cm ⁻¹)					
	PTF5PTDod	PTF15PTDod	PTF25PTDod	PTF35PTDod	PTF45PTDod	PTF55PTDod
=CH drgania rozciągające (pierścień furanowy)	3124	3120	3120	3120	3120	3120
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2923	2924	2924	2924	2924	2918

C–H drgania rozciągające (CH ₂)	2851	2853	2852	2851	2852	2851
C=O drgania rozciągające (ester)	1714	1715	1718	1721	1723	1723
C=C drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1580	1576	1574	1575	1575	1577
C–H drgania zginające	1462	1468	1467	1469	1469	1470
=C-O-C= antysymetryczne drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1265	1267	1270	1270	1270	1270
C-O-C drgania rozciągające	1124	1130	1141	1152	1154	1154
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	1018	1020	1020	1020	1021	1021
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	964	965	965	965	965	965
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	826	826	825	825	824	825
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	761	763	765	765	766	768



Rysunek 2S. Wykresy izotermiczne strat dielektrycznych (ϵ'') w funkcji częstotliwości dla relaksacji β i α dla kopolimerów PTF5PTDod (a, b), PTF15PTDod (c, d), PTF35PTDod (e, f) i PTF55PTDod (g, h).

Tabela 7S. Położenia i przypisania pasm obecnych w widmie FTIR kopolimerów segmentowych PTF-b-PCL-b-PTHF-b-PCL.

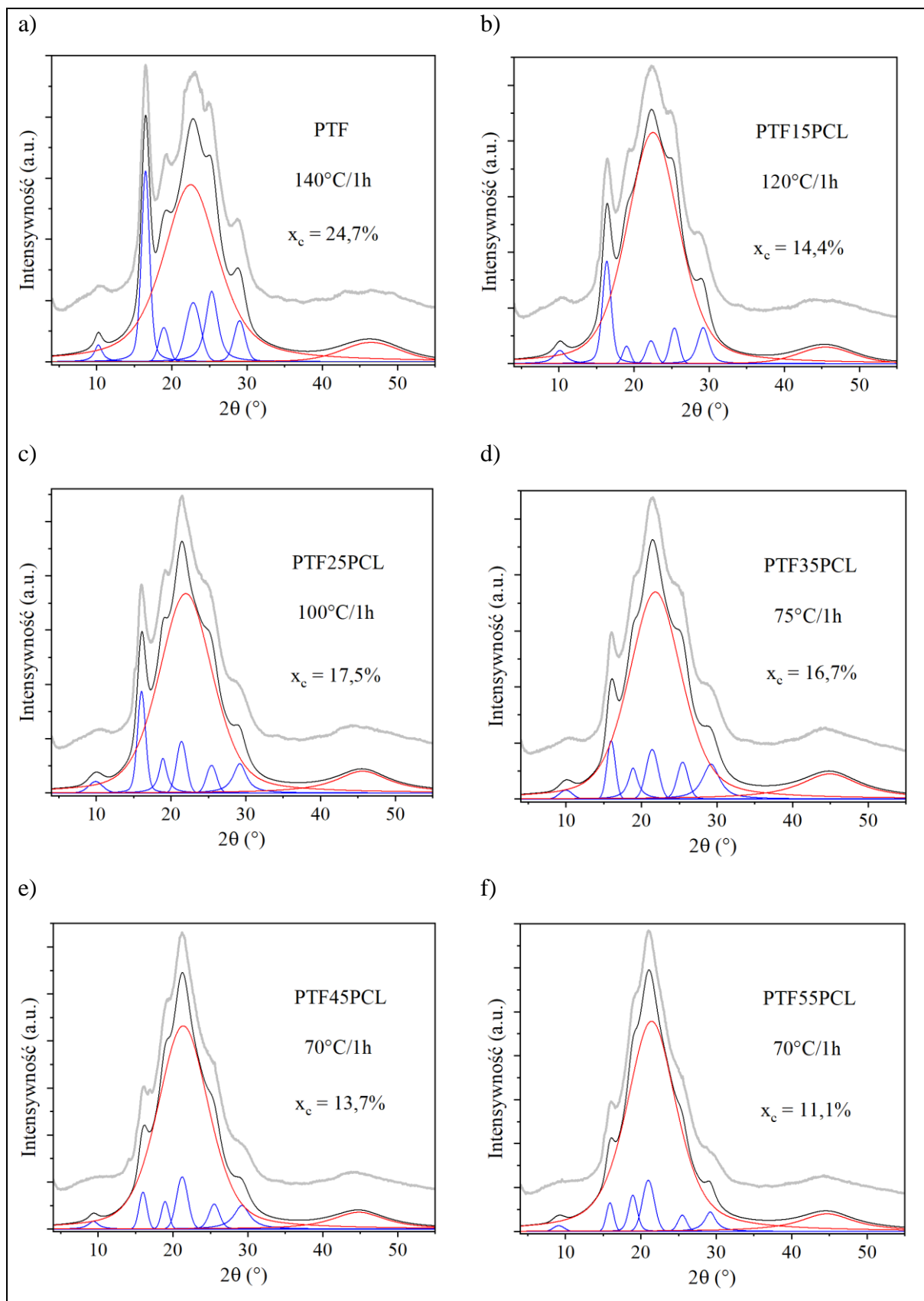
Typ drgania	Liczba falowa (cm ⁻¹)				
	PTF15PCL	PTF25PCL	PTF35PCL	PTF45PCL	PTF55PCL
=CH drgania rozciągające (pierścień furanowy)	3124	3118	3119	3119	3117
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2925	2925	2925	2925	2925
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2854	2854	2855	2854	2854
C=O drgania rozciągające (ester)	1715	1717	1715	1721	1721
C=C drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1580	1575	1578	1575	1575
C-H drgania zginające	1462	1467	1467	1468	1468
C-O-C drgania rozciągające (PTHF)	1308	1308	1308	1308	1308
=C-O-C= antysymetryczne drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1269	1271	1271	1272	1273
C-O; C-C drgania rozciągające fazy amorficznej PCL	1153	1153	1153	1154	1155
C-O-C drgania rozciągające (segment sztywny)	1130	1137	1137	1136	1136
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	1019	1020	1016	1019	1019
C-O-C drgania rozciągające (PTHF)	-	-	-	1105	1106

Symetryczne drgania pierścienia furanowego	965	965	966	966	965
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	826	825	825	825	825
Symetryczne drgania pierścienia furanowego	762	765	765	766	766

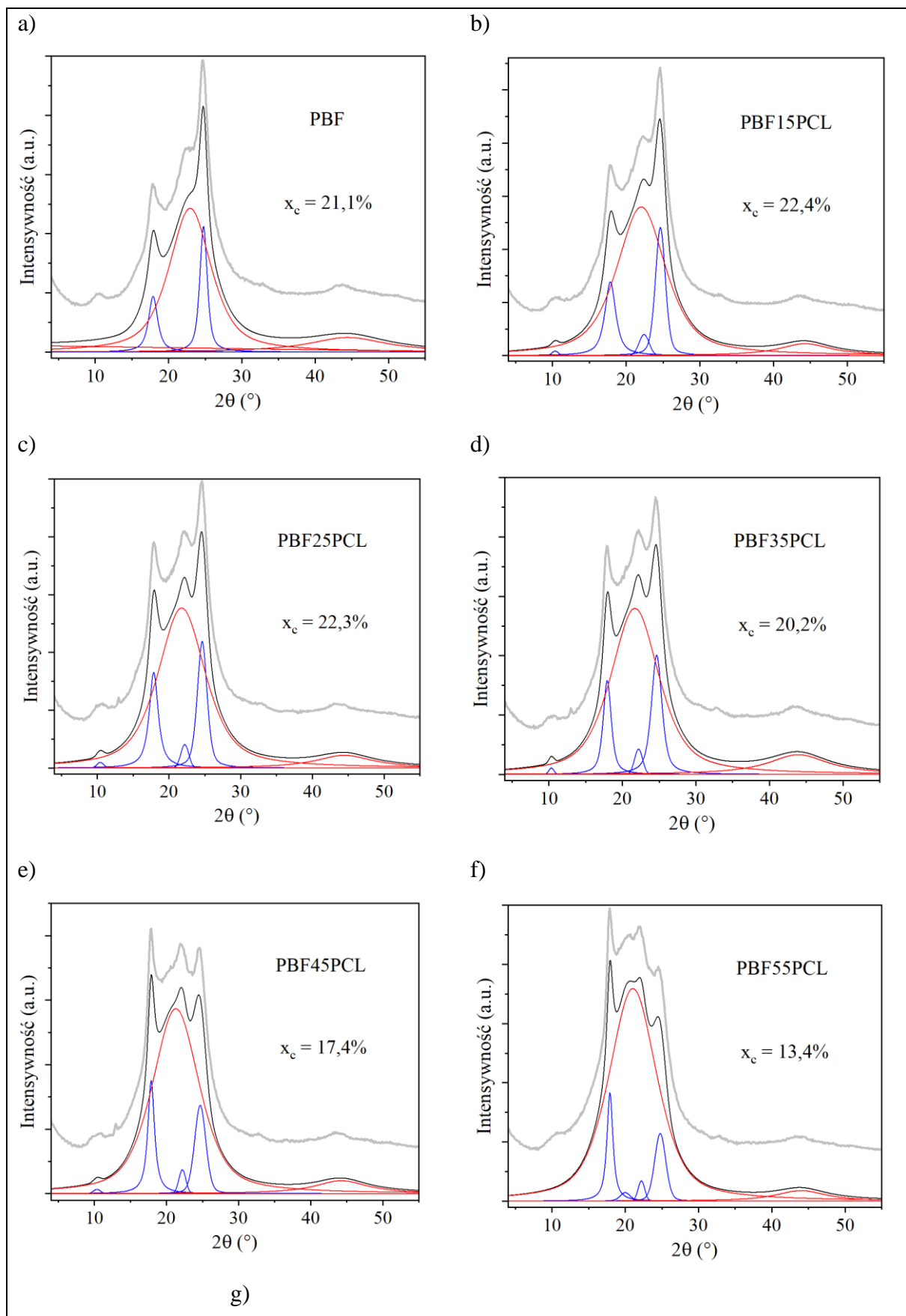
Tabela 8S. Położenia i przypisania pasm obecnych w widmie FTIR homopolimeru PBF i kopolimerów segmentowych PBF-*b*-PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL.

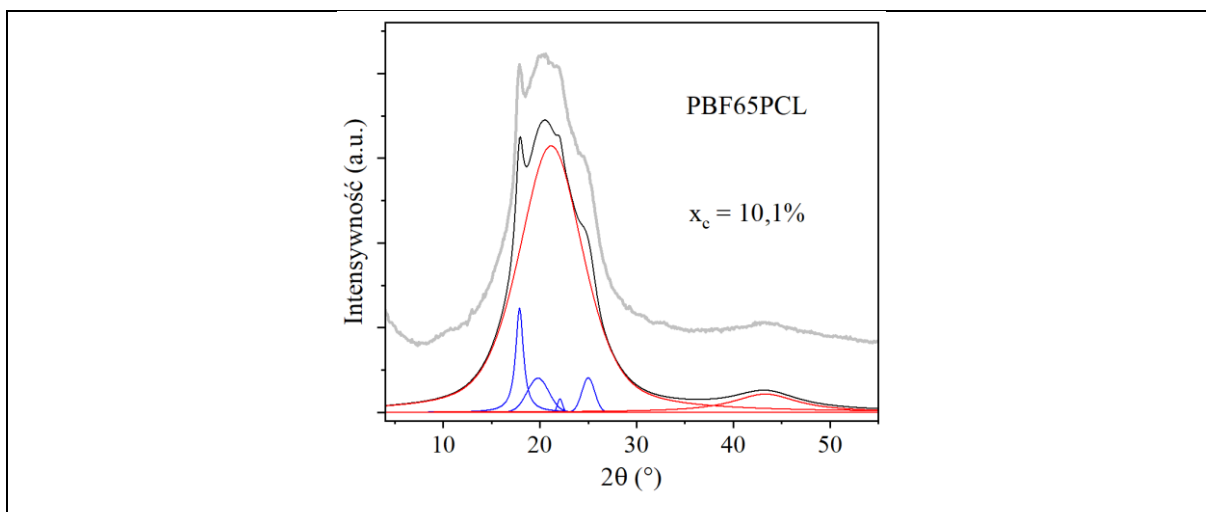
Typ drgania	Liczba falowa (cm ⁻¹)						
	PBF	PTF15PCL	PTF25PCL	PTF35PCL	PTF45PCL	PTF55PCL	PBF65PCL
=CH drgania rozciągające (pierścień furanowy)	3120	3117	3117	3117	3117	-	-
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2925	2925	2924	2923	2923	2923	2923
C-H drgania rozciągające (CH ₂)	2855	2854	2854	2854	2854	2855	2855
C=O drgania rozciągające (ester)	1715	1717	1717	1715	1713	1713	1714
C=C drgania rozciągające (pierścień furanowy)	1580	1578	1580	1586	1587	1586	1586
C-H drgania zginające	1469	1469	1466	1464	1465	1465	1465
C-O-C drgania rozciągające (PTHF)	-	1323	1322	1321	1314	1314	1317
C-O; C-C drgania rozciągające (PCL)	-	-	1287	1286	1285	1285	1285

=C-O-C= antysymetryczne drżania rozciągające (pierścien furanowy)	1270	1271	1270	1268	1267	1267	1268
C-O-C symetryczne drżania rozciągające (PCL)	-	-	1167	1166	1164	1165	1165
C-O-C drżania rozciągające	1131	1139	1144	1145	1145	1145	1145
C-O-C drżania rozciągające (PTHF)	-	-	1102	1101	1101	1102	1103
Symetryczne drżania pierścienia furanowego	1020	1021	1018	1015	1014	1014	1015
Symetryczne drżania pierścienia furanowego	966	966	966	966	964	964	964
Symetryczne drżania pierścienia furanowego	823	823	822	822	822	822	822
Symetryczne drżania pierścienia furanowego	764	766	765	764	763	763	763

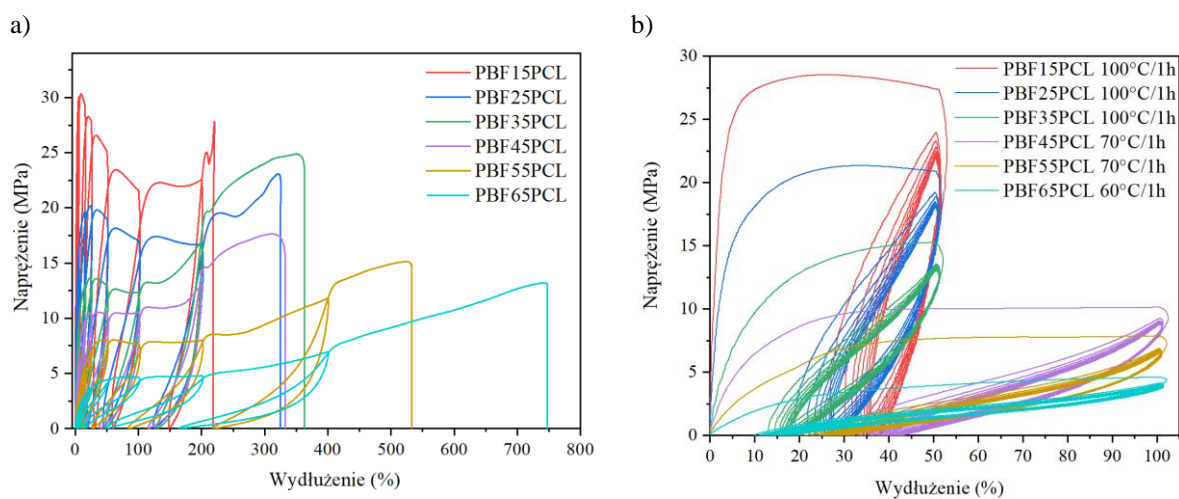


Rysunek 3S. Dyfraktogramy WAXS wraz z przypisanymi pikami dyfrakcyjnymi (niebieskie linie) i amorficznymi halo (czerwone linie) wygrzanego PTF (a) i wygrzanych kopolimerów PTF15PCL (b), PTF25PCL (c), PTF35PCL (d), PTF45PCL (e), i PTF55PCL (f).





Rysunek 4S. Dyfraktogramy WAXS wraz z przypisanymi pikami dyfrakcyjnymi (niebieskie linie) i amorficznymi halo (czerwone linie) stabilizowanego w 50 °C PBF (a) i kopolimerów PBF15PCL (b), PBF25PCL (c), PBF35PCL (d), PBF45PCL (e), PBF55PCL (f), i PBF65PCL (g).



Rysunek 5S. Przykładowe krzywe naprężenie-wydłużenie dla testów cyklicznych kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL (a) wraz z zestawieniem pętli histerezy otrzymanych poprzez 10-krotne rozciąganie o 50 lub 100% wygrzanych próbek kopolimerów PBF-b-PCL-b-PTMO-b-PCL (b).

WYKAZ DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ

1. Publikacje

1.1. Artykuły opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej

- 1.1.1 Paszkiewicz, S.; Walkowiak, K.; Irska, I.; **Zubkiewicz, A.**; Figiel, P.; Gorący, K.; El Fray, M. Furan-based copoly(ester-ethers) and copoly(ester-amide-ethers). Comparison study on the phase structure, mechanical and thermal properties. *Polymer*, 2023, 269, 125740
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125740>
- 1.1.2 Paszkiewicz, S.; Irska, I.; **Zubkiewicz, A.**; Walkowiak, K.; Rozwadowski, Z.; Dryzek, J.; Linares, A.; Nogales, A.; Ezquerra, T.A. Supramolecular structure, relaxation behavior and free volume of bio-based poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)- block -poly(caprolactone) copolyesters. *Soft Matter*, 2023,19, 959-972
<https://doi.org/10.1039/D2SM01359B>
- 1.1.3 Paszkiewicz, S.; Walkowiak, K.; Irska, I.; Mechowska, S.; Stankiewicz, K.; **Zubkiewicz, A.**; Piesowicz, E.; Miądlicki, P. Influence of the Multiple Injection Moulding and Composting Time on the Properties of Selected Packaging and Furan-Based Polyesters. *Journal of Polymers and the Environment* 2022, 31, 722–742.
<https://doi.org/10.1007/s10924-022-02657-1>
- 1.1.4 Walkowiak, K.; Irska, I.; **Zubkiewicz, A.**; Dryzek, J.; Paszkiewicz, S. The Properties of Poly(ester amide)s Based on Dimethyl 2,5-Furandicarboxylate as a Function of Methylene Sequence Length in Polymer Backbone. *Polymers* 2022, 14, 2295.
<https://doi.org/10.3390/polym14112295>
- 1.1.5 Sanz, A.; Linares, A.; García-Gutiérrez, M.C.; Nogales, A.; Paszkiewicz, S.; **Zubkiewicz, A.**; Szymczyk, A.; Ezquerra, T.A. Relaxation Dynamics of Biomass-Derived Copolymers With Promising Gas-Barrier Properties. *Frontiers in Chemistry* 2022, 10, 921787.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.921787>
- 1.1.6 **Zubkiewicz, A.**; Irska, I.; Walkowiak, K.; Dryzek, J.; Paszkiewicz, S. Bio-renewable furan-based poly(ester amide)s: Synthesis, structure, spectroscopic and mechanical properties of poly(hexylene 2,5-furandicarboxylate)-co-poly(propylene furanamide)s (PHF-co-PPAF). *Express Polymer Letters* 2022, 16, 1099-1112.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.80>
- 1.1.7 **Zubkiewicz, A.**; Irska, I.; Miadlicki, P.; Walkowiak, K.; Rozwadowski, R.; Paszkiewicz, S. Structure, thermal and mechanical properties of copoly(ester amide)s based on 2,5-furandicarboxylic acid. *Journal of Materials Science* 2021 56, 19296–19309.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06576-9>

- 1.1.8 **Zubkiewicz, A.**; Szymczyk, A.; Sablong, R.J.; Soccio, M.; Guidotti, G.; Siracusa, V.; Lotti, N. Bio-based aliphatic/aromatic poly(trimethylene furanoate/sebacate) random copolymers: Correlation between mechanical, gas barrier performances and compostability and copolymer composition. *Polymer Degradation and Stability* 2021, 195, 109800.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109800>
- 1.1.9 Paszkiewicz, S.; Irska, I.; Walkowiak, K.; **Zubkiewicz, A.** Influence of synthesis conditions on molecular weight as well as mechanical and thermal properties of poly(hexamethylene 2,5-furanate). *Polimery*, 2021, 66, 527-531.
<https://doi.org/10.14314/polimery.2021.10.3>
- 1.1.10 Walkowiak, K.; Irska, I.; **Zubkiewicz, A.**; Rozwadowski, Z.; Paszkiewicz, S. Influence of Rigid Segment Type on Copoly(ether-ester) Properties. *Materials*, 2021, 14, 4614.
<https://doi.org/10.3390/ma14164614>
- 1.1.11 **Zubkiewicz, A.**; Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A. The effect of annealing on tensile properties of injection molded biopolyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid. *Polymer Engineering & Science* 2021, 61, 1536–1545.
<https://doi.org/10.1002/pen.25675>
- 1.1.12 Paszkiewicz, S.; Irska, I.; **Zubkiewicz, A.**; Szymczyk, A.; Piesowicz, E.; Rozwadowski, Z.; Goracy, K. Biobased thermoplastic elastomers: Structure-property relationship of poly(hexamethylene 2,5-furanodicarboxylate)-block-poly(tetrahydrofuran) copolymers prepared by melt polycondensation. *Polymers*. 2021, 13.
<https://doi.org/10.3390/polym13030397>
- 1.1.13 **Zubkiewicz, A.**; Szymczyk, A.; Franciszczak, P.; Kochmanska, A.; Janowska, I.; Paszkiewicz, S. Comparing multi-walled carbon nanotubes and halloysite nanotubes as reinforcements in EVA nanocomposites. *Materials*, 2020, 13, 3809.
<https://doi.org/10.3390/ma13173809>
- 1.1.14 Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A.; **Zubkiewicz, A.**; Subocz, J.; Stanik, R.; Szczepaniak, J. Enhanced Functional Properties of Low-Density Polyethylene Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nano Carbon Black. *Polymers*. 2020, 12, 1356.
<https://doi.org/10.3390/polym12061356>
- 1.1.15 **Zubkiewicz, A.**; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S.; Jędrzejewski, R.; Piesowicz, E.; Siemiński, J. Ethylene vinyl acetate copolymer/halloysite nanotubes nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2020, 49135.
<https://doi.org/10.1002/app.49135>

- 1.1.16 Kwiatkowska, M.; Kowalczyk, I.; Kwiatkowski, K.; **Zubkiewicz, A.** Microstructure and mechanical/elastic performance of biobased poly (butylene furanoate)-block-poly (ethylene oxide) copolymers: Effect of the flexible segment length. *Polymers*. 2020, 12
<https://doi.org/10.3390/polym12020271>
- 1.1.17 Paszkiewicz, S.; Pawlikowska, D.; Kurcz, M.; Szymczyk, A.; Irska, I.; Stanik, R.; Gude, M.; Linares, A.; Ezquerro, T.A.; Lipińska, L.; Woluntarski, M.; **Zubkiewicz, A.**; Piesowicz, E. Functional properties of poly(Trimethylene terephthalate)-block- poly(caprolactone) based nanocomposites containing graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rgo). *Nanomaterials* 2019, 9
<https://doi.org/10.3390/nano9101459>

1.2. Pozostałe recenzowane publikacje:

- 1.2.1. **Zubkiewicz, A.**; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S. Wpływ starzenia termooksydacyjnego na właściwości mechaniczne elastomerowych nanokompozytów wzmocnionych nanorurkami węglowymi. *Elastomery* 2019, 23, 28–42.
- 1.2.2. Rozdział w monografii: **Zubkiewicz, A.**; Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A. Możliwości syntezy poliamidów i kopoliamidów na bazie kwasu 2,5-furanodikarboksylowego oraz jego pochodnych. In *Technologie XXI wieku – aktualne problemy i nowe wyzwania*. Tom 1; Mołdoch-Mendoń, I., Maciąg, K., Eds.; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL: Lublin, 2020; pp. 239–248 ISBN 978-83-66489-41-7.

2. Udział w projektach naukowych i badawczo-rozwojowych

- 2.1. Projekt naukowy SONATA pt.: „Badania korelacji między strukturą nadcząsteczkową a właściwościami funkcjonalnymi nowych kopoliamido-estrów opartych częściowo na surowcach odnawialnych” finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki 2018/31/D/ST8/00792. Udział jako wykonawca na stanowisku stypendysta-doktorant.
- 2.2. Projekt badawczo-rozwojowy NCBiR POIR.01.01.01-00-0148/17-00 pt.: „Ulepszone kable ognioodporne z wykorzystaniem opracowanych innowacyjnych mieszanek bezhalogenowych wykorzystujących synergię nowoczesnych napełniaczy haloizytowych (nanorurek), glinokrzemianów warstwowych oraz wodorotlenków i tlenków metali”. Projekt realizowany we współpracy z TELE-FONIKA kable w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020. Udział jako wykonawca.

2.3. Project badawczo-rozwojowy NCBiR POIR.01.01.01-00-1345/15 pt.: „Kable SN z półprzewodzącymi ekranami zawierającymi nanonapełniacze hybrydowe i technologia ich wytwarzania” realizowany w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014- 2020 we współpracy z Fabryka Kabli Elpar w Parczewie. Udział jako wykonawca.

3. Wystąpienia na konferencjach

3.1. Wystąpienia ustne

- 3.1.1. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S. *Bio based poly(trimetylene 2,5-furanoate-co-trimethylene sebacate) copolymers: synthesis, mechanical properties and enzymatic degradation*. ICAMR 2021, Singapur, 21-24.01.2021. Konferencja on-line.
- 3.1.2. Zubkiewicz, A.; Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A. *Możliwości syntezy poliamidów i kopoliamidów na bazie kwasu 2,5-furanodikarboksylowego oraz jego pochodnych*. Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”, Lublin, 3.09.2020, ISBN 978-83-66261-66-2. Konferencja on-line.
- 3.1.3. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S. *Synteza i właściwości biopoliestrów opartych na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym*. V SSMCh, Szczecin, 14-22.05.2020, ISBN 978-83-7663-303-9. Konferencja on-line.
- 3.1.4. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S.; Figiel, P.; Piesowicz, E. *Fully and partially biobased aromatic-aliphatic copolyesters: structure and mechanical properties*. FNMA'19Conference, Agi Teodori, 31.08-07.09.2019, ISBN 978-83-9517751-4.
- 3.1.5. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S. *Wpływ udziału i długości segmentu giętkiego PEO na strukturę fazową i właściwości kopolimerów PTF-blok-PEO*. Pomerania-plast 2019, Międzyzdroje, 5-7.06.2019, ISBN 978-83-7663-276-6
- 3.1.6. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Piesowicz, E. *Nanokompozyty na bazie kopolimeru EVA z dodatkiem nanorurek haloizytowych*. I Konferencja

Młodych Naukowców Creativetime, Szczecin, 30.05.2019, ISBN 978-83-63058-88-3.

- 3.1.7. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Franciszczak, P.; Piesowicz, E. *Nanokompozyty na osnowie EVA z udziałem nanorurek węglowych i haloizytowych*. IV KK Grafen2D, Szczecin, 24-26.09.2018, ISBN 978-83-7663-269-8.

3.2. Prezentacje posterowe

- 3.2.1. Zubkiewicz, A.; Szymczyk, A.; Paszkiewicz, S. *Nowe kopolimery aromatyczno-alifatyczne oparte na kwasie furanodikarboksylowy i kwasie korkowym*. XXV Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Szklarska Poręba, 06-09.09.2021.
- 3.2.2. Pawlikowska, D.; Paszkiewicz, S.; Irska, I.; Szymczyk, A.; Zubkiewicz, A., Piesowicz, E. *Badanie wpływu dodatku nanocząstek węglowych na właściwości kopolimerów blokowych opartych częściowo na surowcach odnawialnych*. I Konferencja Młodych Naukowców Creativetime, Szczecin, 30.05.2019, ISBN 978-83-63058-88-3.

4. Staże zagraniczne

- 4.1. 15.05-10.06.2022 r. - Staż naukowy na Uniwersytecie Bolońskim w Katedrze Inżynierii Lądowej, Chemicznej, Środowiskowej i Materiałowej. Bolonia, Włochy.
- 4.2. 04.04-05.05.2022 r. – Staż naukowy w Instytucie Struktury Materii w Madrycie (IEM-CSIC). Madryt, Hiszpania.