

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245544 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429452**

(22) Data zgłoszenia: **2019.03.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.10.05 BUP 21/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.26 WUP 35/2024**

(51) MKP:

C08G 77/28 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH
I MAKROMOLEKULARNYCH POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Łódź, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANNA KOWALEWSKA, Domaniewice, PL
EWA PIÓRKOWSKA-GAŁĘSKA, Łódź, PL
AGATA S. HERC, Zduńska Wola, PL
MARIA NOWACKA, Łódź, PL
JOANNA BOJDA, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Michał Wróblewski, Poznań, PL

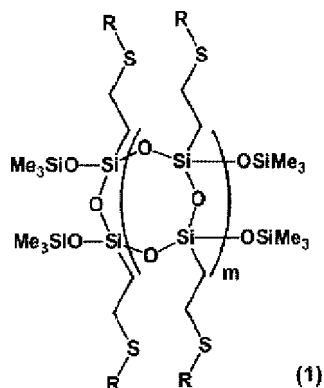
(54) Tytuł:

**Sfunkcjonalizowane liniowe poli(silseskwioksany), sposób ich wytwarzania, kompozycja
z biodegradowalnymi poliestrami oraz sposób wytwarzania kompozycji**

PL 245544 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są sfunkcjonalizowane liniowe poli(silsekwioksany) (LPSQ) o wzorze ogólnym 1,



w którym R oznacza przyłączony chemicznie podstawnik organiczny zawierający grupę karboksylową, karbonylową, estrową, hydroksylową, gdzie

$R = \text{CH}_2\text{COOH}; \text{CH}_2\text{COOR}'; \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$. $R' = \text{Me}$,

m oznacza liczbę naturalną do 3 do 20.

Przedmiotem wynalazku są także kompozycje sfunkcjonalizowanych liniowych poli(silsekwioksanów) z biodegradowalnymi poliestrami oraz sposób wytwarzania kompozycji.

Poliestry biodegradowalne są niezwykle interesującą grupą materiałów polimerowych. Szczególnie ważnym ich przykładem jest poli(laktyd) (PLA), który jest zdolnym do krystalizacji, biodegradowalnym i biokompatybilnym polimerem wytwarzanym z surowców odtwarzalnych, o dobrych właściwościach mechanicznych. Jednakże jego stan szklisty w temperaturze pokojowej (temperatura zeszklenia T_g w granicach 55–60°C), względnie niska temperatura odkształcalności pod wpływem ciepła, kruchość i sztywność (moduł sprężystości około 3–3.5 GPa), znacząco zmniejszają jego użyteczność i ograniczają zakres zastosowań. Mała szybkość krystalizacji PLA ze stanu stopionego podczas ochładzania sprawia, że stopień krystaliczności PLA przetwarzanego w typowy sposób jest niewielki.

Zwiększenie szybkości krystalizacji PLA jest niezwykle ważnym problemem. Budowa łańcuchów polimerowych (struktura chemiczna i masa cząsteczkowa) określa ich zdolność do krystalizacji oraz właściwości reologiczne, wpływając w decydujący sposób na możliwości przetwarzania tworzyw. Morfologia polimerów określa w bardzo dużym stopniu ich użytkowe właściwości i obszary zastosowań. Polimery częściowo-krystaliczne (semikrystaliczne) charakteryzują się zwykle regularną liniową budową łańcucha głównego. Stopień krystaliczności ma kluczowe znaczenie dla stabilności wymiarowej, udurowienia, sztywności, twardości, wytrzymałości zmęczeniowej, chłonności, odporności na działanie czynników chemicznych i temperatury, właściwości barierowych oraz biodegradowalności.

Krystalizacja polimerów rozpoczyna się od procesu zarodkowania, po którym następuje stopniowy wzrost fazy krystalicznej. Na przebieg krystalizacji ma wpływ budowa chemiczna polimeru, jego masa cząsteczkowa, temperatura i historia termiczna, jak również mechaniczna. W większości przypadków krystalizacja polimerów prowadzi do otrzymania metastabilnych układów zawierających obok fazy krystalicznej również fazę amorficzną, składającą się z fragmentów makrocząsteczek lub całych makrocząsteczek, niewbudowanych w kryształy i z reguły splątanych. Polimery krystalizują zwykle ze stanu stopionego w formie agregatów polikrystalicznych – sferolitów, zbudowanych z lamelarnych kryształów.

Znane sposoby przyspieszenia krystalizacji poliestrów, takich jak PLA, polegają na dodaniu do polimeru środków zarodkujących lub stereokompleksacji homochiralnych form tego polimeru [poli(L-laktyd) (PLLA) oraz poli(D-laktyd) (PDLA)] o budowie izotaktycznej, z których każda może osiągnąć stopień krystaliczności bliski 60% [1]. Wytwarzane na skalę przemysłową PLA są kopolimerami L-Laktydu i D-laktydu. Obecność odmiennych enancjomerycznych merów pogarsza zdolność krystalizacji PLA, a nawet może skutkować całkowitym jej brakiem, gdy ich zawartość molowa w łańcuchu jest większa niż 15%.

Sterowanie przebiegiem krystalizacji polimerów typu PLA osiągane jest poprzez dodanie substancji sprzyjających powstawaniu heterogenicznych zarodków krystalizacji lub poprzez zwiększenie ruchliwości łańcuchów polimerowych [2]. Pożądanymi cechami środków zarodkujących są: odporność termiczna umożliwiająca ich stosowanie w procesach przetwórstwa danego polimeru, dobra dyspersja w matrycy polimerowej, nietoksyczność i brak niepożądanych cech fizykochemicznych. Szereg napelnaczy i nanonapelnaczy również wykazuje zdolności do zarodkowania krystalizacji polimerów, w tym PLA: talk [3], krzemionka [4], glinokrzemiany, np. montmorylonit [5]. Interesujące efekty można uzyskać stosując substancje organiczne (na przykład N,N',N"-tricykloheksylo-1,3,5-benzenotrikarboksyloamid (TMC-328) [6], N1,N1'-(etano-1,2-diyl)-bis(N2-fenyllooksalamid) [7], tetrametylenodikarborboksylo-dibenzoilohydrazid (TMC-306) [8]), mające zdolność do samoorganizacji w matrycy polimerowej, w wyniku czego in situ wytwarzane mogą być supramolekularne templaty. Wpływ na strukturę krystaliczną można również osiągnąć związuąc z łańcuchem PLA cząsteczki organiczne zdolne do wielocentrowych oddziaływań supramolekularnych [9]. Przykładami nukleantów makromolekularnych mogących wpływać na właściwości PLA mogą być nano i mikroceluloza [10] oraz PDLA (w przypadku użycia go jako dodatku do PLLA w celu wytworzenia krystalicznych nanocząstek stereokompleksów PLA [11]) oraz makrocząsteczki będące ich połączeniem [12].

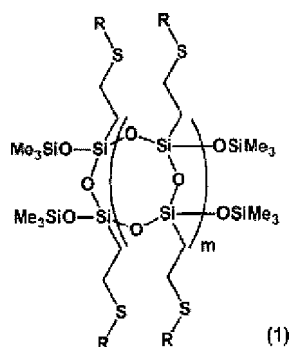
Wolno krystalizujące PLA można ochłodzić do stanu szklistego bez krystalizacji lub skrzystalizować jedynie częściowo, a następnie skrzystalizować lub dokrzystalizować podczas ogrzewania (tzw. zimna krystalizacja). Na krystalizację polimerów wpływa również ruchliwość segmentalna łańcuchów polimerowych, którą można zwiększyć stosując dodatki plastyfikujące, obniżające T_g , na przykład oligomeryczne poliedryczne silseskwiksany (POSS) z łańcuchami poli(glikolu etylenowego) szczepionymi na nieorganicznym rdzeniu [13].

Na krystalizację i stopień krystaliczności PLA można więc wpływać stosując odpowiednie mieszaniny środków zarodkujących i plastyfikatorów [3, 14].

Bardzo istotnym problemem jest zwiększenie zdolności PLA do plastycznej deformacji, co poprawia udurowość tworzywa i skutkuje większym wydłużeniem podczas rozciągania [15]. Osiągnąć to można poprzez plastyfikację, polegającą na zmieszaniu PLA z plastyfikatorem, co powoduje obniżenie T_g . Jednakże plastyfikacja obniża bardzo znacząco naprężenie na granicy plastyczności, jak również moduł sprężystości, ograniczając tym samym zakres stosowalności. Ponadto, właściwości plastyfikowanego PLA mogą pogarszać się w czasie wskutek migracji plastyfikatora, separacji fazowej i krystalizacji zarówno plastyfikatora jak i PLA [16, 17]. Poprawę odporności mechanicznej i ciągliwości amorficznego PLA można także osiągnąć dodając do niego inny polimer, niemieszalny lub częściowo mieszalny, tworzący oddzielną fazę rozproszoną w matrycy [18]. Obniżenie naprężenia na granicy plastyczności i modułu sprężystości jest z reguły mniejsze niż w przypadku plastyfikacji, i obniżenie T_g nie następuje lub jest nieznaczne. Jednakże z reguły ulega pogorszeniu przezroczystość PLA, co wynika z rozpraszania światła na wtrąceniach fazy rozproszonej. Ponadto, skuteczna modyfikacja właściwości materiału wymaga dodania znacznych ilości, tj. 10–30% wagowych drugiego polimeru [15].

Nieoczekiwanie stwierdzono, że sterowanie właściwościami PLA możliwe jest przez wprowadzenie do polimeru domieszek modyfikujących w postaci sfunkcjonalizowanych liniowych poli(silseskwiksanów). Właściwości mechaniczne i przezroczystość tak zmodyfikowanego PLA okazały się znacznie lepsze.

Sfunkcjonalizowane liniowe poli(silseskwiksany), według niniejszego wynalazku określone są wzorem ogólnym 1,



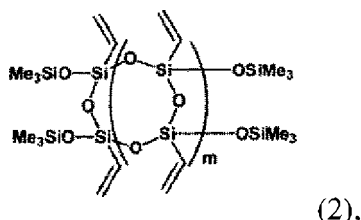
w którym

$R = \text{CH}_2\text{COOH}; \text{CH}_2\text{COOR}'; \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}.$

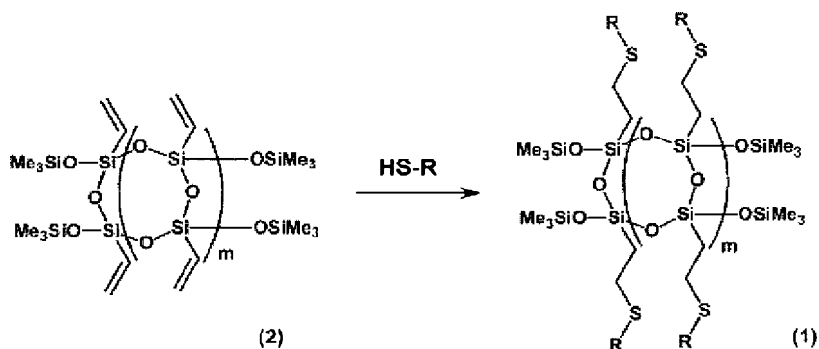
$R' = \text{Me}$

$m = 3-20$

Drugim aspektem wynalazku jest sposób wytwarzania sfunkcjonalizowanych liniowych poli(silsekwoksanów) o wzorze ogólnym 1. Sposób polega na reakcji addycji eno-tiolowej i charakteryzuje się tym, że reakcji addycji poddaje się liniowe poli(winylsilsekwoksany) o wzorze 2,



które modyfikuje się przez przyłączenie do grup winylowych odpowiedniego tiolu wybranego z grupy obejmującej kwas tioglikolowy, tioglikolan metylu, tioetanol, tioglicerol, przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym z grupy eterów liniowych i cyklicznych lub alkoholi, w obecności katalizatora, wybranego z grupy obejmującej katalizatory rodnikowe rozpadające się pod wpływem promieniowania UV. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną naświetla się promieniowaniem UV, a po zakończeniu reakcji i zatężeniu mieszaniny reakcyjnej poprzez usunięcie części lotnych, wyodrębnia produkt przez wytrącanie z cykloheksanu lub mieszaniny heksanu i octanu etylu. Reakcja przebiega według poniżej przedstawionego schematu.



Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się tetrahydrofuran w proporcji 10–20 ml rozpuszczalnika na 1 g poli(winylsilsekwoksanu).

Korzystnie tiole i poli(winylsilsekwoksany) używa się w proporcji molowej $[\text{RSH}]_0 / [\text{Vi}]_0 = 1-2$.

Korzystnie poli(winylsilsekwoksany) i katalizatory używa się w proporcji molowej $[\text{Vi}]_0 / [\text{katalizator}]_0 = 100-20$, przy czym jako katalizator stosuje się 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon.

Kolejnym aspektem wynalazku jest kompozycja sfunkcjonalizowanych liniowych poli(silsekwoksanów) oraz biodegradowalnych polimerów poliestrowych wybranych z grupy obejmującej poli(laktyd), poli(kwas mlekowy). Kompozycja zawiera sfunkcjonalizowany liniowy poli(silsekwoksan) o wzorze 1, w którym R, R', m mają wyżej podane znaczenie, w ilości od 0,1% wagowych do 5% wagowych w proporcji do masy poliestru.

Następnym aspektem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji sfunkcjonalizowanych liniowych poli(silsekwoksanów) oraz biodegradowalnych polimerów poliestrowych, charakteryzujący się tym, że biodegradowalne poliestry wybrane z grupy obejmującej poli(laktyd), poli(kwas mlekowy), rozpuszcza się w dichlorometanie, a następnie miesza w temperaturze z poli(silsekwoksanem) o wzorze ogólnym 1, w którym R, R', m mają wyżej podane znaczenie, rozpuszczonym w THF, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawia się do odparowania rozpuszczalników, a następnie suszy w temperaturze korzystnie 80°C w wysokiej próżni, korzystnie 0,666 Pa.

Dodatek tak wytworzonych związków o wzorze 1 do PLA wpływa na właściwości fizykochemiczne ich kompozycji z polimerami biodegradowalnymi.

Szerokie możliwości modyfikacji grup winylowych w liniowych LPSQ-Vi czynią te związki uniwersalną platformą do tworzenia 2D nanocząstek o właściwościach dobranych do potrzeb („tailor-made”), posiadających jako wspólną cechę, wyznaczający płaszczyznę, podwójny łańcuch zbudowany z wiązań siloksanowych. Sposób według wynalazku jest korzystny ze względu na prostotę wykonania, nietoksyczność pochodnych LPSQ dla środowiska, a przede wszystkim skuteczność oraz uniwersalność ze względu na możliwość przyłączenia do LPSQ różnorodnych podstawników bocznych, w tym łańcuchów polimerowych. W zależności od rodzaju podstawnika bocznego w LPSQ można osiągnąć zmiany w sposobie organizacji łańcuchów polimerów w matrycy, co może skutkować zmianą w szybkości krystalizacji polimeru stanowiącego główną część kompozycji, wpływać na jego zdolność do plastycznej deformacji, lub powodować wzrost jego termoodporności.

Zeszklenie prekursora LPSQ-Vi przebiega w temperaturze około -40°C . Modyfikowane LPSQ z przyłączonymi krótkimi łańcuchami bocznymi mają temperaturę zeszklenia niższą od temperatury pokojowej, co wykazano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i zilustrowano na fig. 1a. W przypadku polimeru posiadającego boczne grupy karboksylowe T_g około -10°C (oszacowane w warunkach analizy identycznej jak pozostałych próbek) jest wynikiem oddziaływań wodorowych między grupami karboksylowymi w matrycy oraz większej masy cząsteczkowej LPSQ-Vi użytego do syntezy LPSQ-COOH. Analiza metodą termogravimetrii (TGA) wykazała, że LPSQ są stabilne do około 200°C w atmosferze azotu oraz powietrza (fig. 1b i fig. 1c). Taka trwałość termiczna umożliwia zastosowanie LPSQ w procesie otrzymywania ich kompozycji z poliestrami takimi jak PLA metodą mieszania z tymi polimerami uplastycznionymi w podwyższonej temperaturze (ang. melt blending).

Sposobem według wynalazku otrzymuje się sfunkcjonalizowane poli(silsekwiksany) (LPSQ) o regularnej budowie łańcucha silsekwiksanowego (bez rozgałęzień strukturalnych), przygotowane przez modyfikację poli(silsekwiksanów) z grupami winylowymi (LPSQ-Vi), otrzymanych na drodze kondensacji cyklicznych 2,4,6,8-tetrawinylo-2,4,6,8-tetrahydroksy-cyklotetrasiloksanów. Regularna budowa łańcucha LPSQ otrzymanych tą metodą sprawia, że sfunkcjonalizowane makrocząsteczki LPSQ mogą być porównane do pojedynczych i zmodyfikowanych powierzchniowo lameli idealnie rozseparowanych warstwowych glinokrzemianów (np. montmorylonitu).

Wynalazek zilustrowano w poniższych przykładach wykonania i na fig. 1–8, na których fig. 1 przedstawia termogramy (a) DSC (drugie ogrzewanie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, po uprzednim ogrzaniu do 100°C i ochłodzeniu z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) oraz (b, c) TGA ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) zarejestrowane dla pochodnych LPSQ w atmosferze azotu (b) i w powietrzu (c), fig. 2–mikrofotografie otrzymane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM i spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS) (mapowanie pierwiastkowe Si) próbek PLA z dodatkiem 2% wag. sfunkcjonalizowanych LPSQ, fig. 3–zależność modułu zachowawczego (E') oraz modułu stratności (E'') od temperatury wyznaczona metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), dla kompozycji PLA i LPSQ, fig. 4–zmiany przepuszczalności światła przez folie PLA o grubości 0.5 mm w zależności od rodzaju i zawartości LPSQ (linie ciągłe 2% wagowych; linie przerywane 5% wagowych), fig. 5–porównanie termogramów DSC (2-gie ogrzewanie, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, po uprzednim ogrzaniu do 190°C i ochłodzeniu z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) różnych kompozycji PLA z LPSQ, w których zawartość dodatku stanowi 2% lub 5% wag. kompozycji z PLA, fig. 6–zależność szybkości wzrostu sferolitów od temperatury w kompozycjach PLA/LPSQ w zależności od rodzaju grup funkcyjnych LPSQ oraz zawartości dodatku, fig. 7–porównanie termogramów TGA oraz DSC próbki PLA o małej masie cząsteczkowej z dodatkiem 2% wagowych LPSQ-COOH i czystego PLA oraz, porównawczo, PLA z dodatkiem 2% wagowych poli(fenylosilsekwiksanu) o rozgałęzionej budowie (PSQ-Ph otrzymany według procedury [28]), fig. 8–przykładowe zależności naprężenie-wydłużenie zarejestrowane podczas rozciągania jednoosiowego dla kompozycji PLA zawierających różne ilości dodatków LPSQ (Linkam TST350, 25°C , długość odcinka pomiarowego (ang. gauge length) 3.81 mm; szybkość odkształcania $5\%/ \text{min}$, 5 prób).

Przykład 1

Synteza modyfikowanych LPSQ (Tabela 1):

W tygłu kwarcowym umieszczono LPSQ-Vi o regularnej budowie łańcucha głównego ($M_n = 800$ Da, $PDI = 1.6$) otrzymanego według wcześniej opisanej procedury [23, 24], który rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF) (w proporcji 70 ml THF na 5 g LPSQ-Vi). Następnie dodano odpowiedni związek zawierający grupy tiolowe, wymieniony w Tabeli 1, w proporcji $[\text{RSH}]_0/[\text{Vi}]_0 = 1,4$ oraz 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA) (w ilości odpowiadającej $[\text{Vi}]_0/[\text{DMPA}]_0 = 50$) jako fotoinicjator. Mieszaninę reakcyjną naświetlano promieniowaniem UV ($\lambda = 365$ nm). Po zakończeniu reakcji części lotne miesza-

niny oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w niewielkiej ilości rozpuszczalnika (CH_2Cl_2 lub MeOH w przypadku LPSQ-OH2) i wytrącono z cykloheksanu lub mieszaniny heksanu i/lub octanu etylu (1:1 v/v) w przypadku LPSQ-OH i LPSQ-OH2. Procedurę oczyszczania powtórzono dwukrotnie. Oczyszczony produkt wysuszono w warunkach wysokiej próżni w temperaturze pokojowej do stałej masy. Analiza ^1H NMR tak przygotowanych produktów wykazała całkowite przereagowanie grup winylowych w LPSQ-Vi w wyniku przyłączenia cząsteczek tiolu. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Lp	Nazwa	Skrót	HS-R	T _g [°C]*	Y [%]
1	poli[2-(metylotioglikolano)etylo-silsekwioksan]	LPSQ-COOMe	tioglikolan metylu	-40	91
2	poli[2-(hydroksyetylotio)etylo-silsekwioksan]	LPSQ-OH	tioctanol	-40	76
3	poli[2-(propano-1,2-diol)etylo-silsekwioksan]	LPSQ-OH2	tioglicerol	-30	82
4 [#]	poli[2-(karboksymetylotio)etylo-silsekwioksan]	LPSQ-COOH	kwas tioglikolowy	-10	99

* - analiza DSC (drugi przebieg, szybkość ogrzewania 10 °C/min)

[#] - syntezę LPSQ-COOH wykonano według procedury opisanej w literaturze [26]

Y – wydajność reakcji

Przykład 2

Przygotowanie kompozycji PLA i LPSQ:

10 g PLA (Mn = 72000 Da, PDI = 2.4, T_g = 56°C zawierający 1.2% mol odmiennych stereoizomerycznie merów o konfiguracji absolutnej „D”) umieszczono w kolbie i rozpuszczono w 60 ml CH_2Cl_2 . Następnie do tego roztworu mieszanego przy pomocy mieszadła magnetycznego dodano roztwór jednego z LPSQ wymienionych w Tabeli 1, rozpuszczonego w THF. Tak przygotowany roztwór dwóch komponentów mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej, a następnie wylano do szalki Petriego i pozostawiono pod przykryciem na 24 godziny w temperaturze pokojowej w celu odparowania rozpuszczalników. Stały produkt suszono następnie w warunkach wysokiej próżni (0.005 Torr) przez 24 godziny w temperaturze 80°C. Tak przygotowana kompozycja PLA-LPSQ nie zawierała lotnych pozostałości. Na fig. 2 pokazano mikrofotografie SEM-EDS (mapowanie pierwiastkowe Si) próbek PLA z dodatkiem 2% wagowych sfunkcjonalizowanych LPSQ.

Przykład 3

Ocena wpływu LPSQ na właściwości fizykochemiczne kompozycji z PLA:

Ocenę wpływu obecności LPSQ na strukturę i właściwości kompozycji z PLA prowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy termogravimetrycznej (TGA), analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS). Ponadto wykonano badania właściwości mechanicznych metodą rozciągania jednoosiowego. Mierzono również szybkość wzrostu sferolitów PLA w warunkach izotermicznych. Stwierdzono, że dodatek do matrycy PLA sfunkcjonalizowanych LPSQ skutkuje wytworzeniem nanokompozytów o bardzo dobrze lub dobrze rozproszonych domenach zawierających poli(silsekwioksany) (fig. 2). Należy dodać, że przy zawartościach LPSQ ≤ 5 % wagowych, badanie metodą DMTA (fig. 3) pokazuje, że zachodzi jedno przejście szkliste. Oznacza to, że separacja fazowa prowadzi jedynie do powstania domen o większej zawartości LPSQ niż w otaczającym je materiale, lecz o zbliżonej temperaturze zeszklenia. Separacja fazowa, zależna

od rodzaju i ilości dodanego LPSQ, może powodować pogorszenie przeźroczystości. Należy jednak podkreślić, że w przypadku LPSQ-COOMe dobre rozproszenie dodatku w matrycy polimerowej pozwala na zachowanie przeźroczystości nawet przy zawartości 2% wagowych (fig. 4). Ponadto, LPSQ zawierające w swej strukturze grupy karbonylowe (LPSQ-COOH i LPSQ-COOMe) absorbują całkowicie światło w zakresie UV-C (do $\lambda=280$ nm) i w znacznym stopniu UV-B (280–315 nm).

Dodatek sfunkcjonalizowanych LPSQ do PLA, w stopniu zależnym od struktury grup bocznych, rodzaju oddziaływań między grupami funkcyjnymi PLA, a matrycą polimerową oraz zawartości dodanego LPSQ, powoduje również:

- zmiany w zakresie temperatury i szybkości zimnej krystalizacji, przy czym nie jest to związane ze znaczącą zmianą T_g kompozycji (jak można byłoby oczekiwać w przypadku istnienia wyłącznie efektu plastyfikacji) (fig. 5).
- zmianę szybkości wzrostu kryształów PLA, co wykazała analiza wpływu obecności LPSQ na wzrost sferolitów PLA. Na fig. 6 pokazano przykładowe zależności szybkości wzrostu sferolitów od temperatury. Stwierdzono, że wpływ LPSQ zależał w znaczący sposób od rodzaju grupy funkcyjnej. Równomierne przyspieszenie szybkości wzrostu zostało zaobserwowane dla PLA z dodatkiem od 1 do 5% wagowych LPSQ-COOH. W przypadku LPSQ-OH najlepszy efekt osiągnięto dodając 0.5% wag. Porównanie próbek PLA z 5% wagowych różnych LPSQ wykazało, że szybkość wzrostu sferolitów rośnie w szeregu $LPSQ-OH < LPSQ-COOH << LPSQ-COOMe$.
- w przypadku PLA o dużej masie cząsteczkowej, dodatkowo stabilizowanego dodatkami: Irganox 1010 [tetrakis(3-(3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo)propionian pentaerytriolu] (Sigma-Aldrich) oraz Irganox 1024 [propionohydrazyd (2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo]propioilu]] (BASF) nie obserwowano pozytywnych ani negatywnych zmian przebiegu rozkładu termicznego matryc polilaktydowych. Jednak w przypadku PLA o małej masie cząsteczkowej (M_n 1000 Da) stwierdzono, że jakkolwiek dodatek LPSQ-COOMe spowodował obniżenie T_g , to jednak znacząco polepszył odporność termiczną kompozycji polimerowej (podwyższenie T_{max} szybkości ubytku masy o około 70°C) (fig. 7). Dla porównania, dodatek poli(fenylosilsekwioxanów) o rozgałęzionej budowie (PSQ-Ph) powodował znacząco mniejszy wzrost termoodporności matrycy PLA.
- ponadto, zaobserwowano poprawę ciągliwości PLA w wyniku dodania 5% wag. LPSQ-COOMe, co ilustruje fig. 8, przedstawiający przykładowe zależności odkształcenie-wydłużenie zarejestrowane podczas jednoosiowego rozciągania z szybkością 5%/min w temp. 25°C. Średnie wartości naprężenia na granicy plastyczności, wydłużenia i naprężenia przy zerwaniu zostały zebrane w Tabeli 2.

Tabela 2

Dodatek	Zawartość w matrycy [%]	Naprężenie na granicy plastyczności [MPa]	Wydłużenie na granicy plastyczności [%]	Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
-	0	43.8	8.1	41.0	28
LPSQ-OH	2	36.3	6.6	34.4	28
LPSQ-OH2	2	39.6	8.2	36.5	18
LPSQ-COOH	2	41.2	7.5	39.0	26
LPSQ-COOMe	2	40.4	7.2	38.9	28
LPSQ-OH	5	36.0	7.7	33.0	36
LPSQ-OH2	5	36.4	7.9	34.9	18
LPSQ-COOH	5	37.4	6.5	34.6	36
LPSQ-COOMe	5	39.2	9.3	22.9	230

Jak widać dla 5% wagowych LPSQ-COOH, LPSQ-OH, a szczególnie LPSQ-COOMe osiągnięto znaczne zwiększenie wydłużenia do zerwania. Należy zaznaczyć, że T_g tych materiałów, 59°C, nie różni się praktycznie od T_g czystego PLA. Ponadto, jak wynika z fig. 3 przedstawiającego zależności modułu zachowawczego od temperatury wyznaczonej metodą DMTA, dla tych materiałów obserwuje się jedynie niewielkie obniżenie modułu zachowawczego, do 2260–2850 MPa w 25°C.

Szerokie możliwości modyfikacji grup winylowych w liniowych LPSQ-Vi czynią te związki uniwersalną platformą do tworzenia 2D nanocząstek o właściwościach dobranych do potrzeb („tailor-made”), posiadających jako wspólną cechę wyznaczający płaszczyznę podwójny łańcuch zbudowany z wiązań siloksanowych. Sposób według wynalazku jest korzystny ze względu na prostotę wykonania, nietoksyczność pochodnych LPSQ dla środowiska, a przede wszystkim skuteczność oraz uniwersalność ze względu na możliwość przyłączenia do LPSQ różnorodnych podstawników bocznych. W zależności od rodzaju podstawnika bocznego w LPSQ można osiągnąć zmiany w sposobie organizacji łańcuchów polimerów w matrycy, co może skutkować zmianą w szybkości krystalizacji polimeru stanowiącego główną część kompozycji, wpływać na jego zdolność do plastycznej deformacji, lub powodować wzrost jego termoodporności.

Polimeryczne silseskwioxany, w tym żywice polisilsekwioxanowe, mają duże znaczenie technologiczne jako hybrydowe materiały polimerowe. Struktura tych materiałów ma duży wpływ na ich właściwości fizykochemiczne. Obecność podwójnego łańcucha siloksanowego zwiększa odporność termiczną LPSQ w porównaniu z liniowymi poli(siloksanami). W zależności od masy cząsteczkowej i struktury, poli(silsekwioxany) mogą również być dobrze rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Należy jednak podkreślić, że znacząca część poli(silsekwioxanów) opisanych w literaturze przedmiotu, została otrzymana w sposób niezapewniający regularnej budowy łańcucha głównego, na drodze hydrolitycznej polikondensacji funkcyjnych trialkoksylanów. Tego typu nieidealne struktury zostały zastosowane na przykład, jako makroinicjatory w reakcjach polimeryzacji L-laktydu [19] i ϵ -kaprolaktonu [20–22], w wyniku których otrzymano kopolimery blokowe (poliester-polisilsekwioxan-poliester).

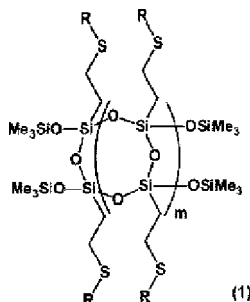
Literatura:

- [1] Duda. S. Penczek. *Polimery*, 2003, **48**, 16–27.
- [2] S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, C.B. Park, *Progr. Polym.Sci.* 2012, **37**, 1657–1677.
- [3] H. Li, M.A. Huneault, *Polymer*, 2007, **48**, 6855–6866.
- [4] R. H. Hakim, J. Cailloux, O. O. Santana, J. Bou, M. Sanchez-Soto, J. Odent, J. M. Raquez, P. Dubois, F. Carrasco, M. Ll. MasPOCH, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, ID:45367.
- [5] J. Y. Nam, S. S. Ray, M. Okamoto, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7126–7131.
- [6] H. Bai, W. Zhang, H. Deng, Q. Zhang, Q. Fu, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1233–1237.
- [7] T. Shen, Y. Xu, P. Ma, L. Wang, W. Dong, M. Chen, *RSC Advances*, 2016, **6**, 71046–71051.
- [8] T. Xu, A. Zhang, Y. Zhao, Z. Han, L. Xue, *Polymer Testing*, 2015, **45**, 101–106.
- [9] J. Bao, X. Chang, Q. Xie, C. Yu, G. Shan, Y. Bao, P. Pan, *Macromolecules*, 2017, **50**, 8619–8630.
- [10] A. Chakrabarty, Y. Teramoto, *Polymers*, 2018, **10**, 517.
- [11] H. Tsui, *Macromol. Biosci.*, 2005, **5**, 569–597.
- [12] J. K. Muiruri, S. Liu, W. S. Teo, J. Kong, C. He, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 3929–3937.
- [13] A. Żubrowska, E. Piórkowska, A. Kowalewska, M. Cichorek, *Colloid Polym. Sci.* 2015, **293**, 23–33.
- [14] L.-T.Lim, R. Auras, M. Rubinio, *Progr. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 820–852.
- [15] H. Liu, J. Zhang, *J. Polym. Sei. Part B: Polym Phys.*, 2011, **49**, 1061–1083.
- [16] M. Pluta, E. Piórkowska, *Polymer Testing*, 2015, **46**, 79–87.
- [17] Y. Hu, Y.S. Hu, V. Topolkaraev, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, 2003, **44**, 5681–5689.
- [18] Y. Wang, S. M. Chiao, T.-F. Hung, S.-Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sei.*, 2012, **125**, 402–412.
- [19] M. Kashio, T. Sugizaki, Y. Tanaka, S.-I. Yamamoto, O. Moriya, T. Nishikubo, *Polym. J.*, 2011, **43**, 525–530.
- [20] M. Kashio, T. Sugizaki, S. Yamamoto, O. Moriya, *Polym. J.*, 2009, **41**, 442–448.
- [21] M. Kashio, T. Sugizaki, S. Yamamoto, T. Matsuoka, O. Moriya, *Polymer*, 2008, **49**, 3250–3255.
- [22] X. Yang, C. Cao, Z. Chen, J. Liu, A.R. Bassindale, G. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 42335–42342.
- [23] A. Kowalewska, M. Nowacka PL-224474 (2016).

- [24] A. Kowalewska, M. Nowacka, *Silicon* 2015, **7**, 133–146.
 [25] A.B. Lowe, *Polym. Chem.* 2010, **1**, 17–36.
 [26] A. Kowalewska, M. Nowacka, A. Tracz, T. Makowski, *Soft Matter*, 2015, **11**, 4818–4829.
 [27] T. Biela, A. Duda, S. Penczek, K. Rode, H. Pasch, *J. Polym. Sci, Part A Polym. Chem.*, 2002, **40**, 2884–2887.
 [28] M. Nowacka, A. Kowalewska, T. Makowski, *Polymer*, 2016, **87**, 81–89.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sfunkcjonalizowane liniowe poli(silseskwioxany) o wzorze ogólnym 1



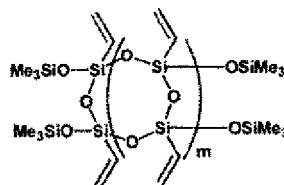
w którym

$R = \text{CH}_2\text{COOH}; \text{CH}_2\text{COOR}'; \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}.$

$R' = \text{Me}$

$m = 3-20$

2. Sposób wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1 zdefiniowanym w zastrzeżeniu 1, na drodze reakcji addycji eno-tiolowej, **znamienny tym**, że reakcji addycji poddaje się liniowe poli(winylosilseskwioxany) o wzorze ogólnym 2



które modyfikuje się przez przyłączenie do grup winylowych odpowiedniego tiolu wybranego z grupy obejmującej kwas tioglikolowy, tioglikolan metylu, tioetanol, tioglicerol, przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym z grupy eterów liniowych i cyklicznych lub alkoholi, w obecności katalizatora, wybranego z grupy obejmującej katalizatory rodnikowe rozpadające się pod wpływem promieniowania UV, tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną naświetla się promieniowaniem UV, a po zakończeniu reakcji i zatężeniu mieszaniny reakcyjnej poprzez usunięcie części lotnych, wyodrębnia produkt przez wytrącanie z cykloheksanu lub mieszaniny heksanu i octanu etylu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosuje się w proporcji 10–20 ml rozpuszczalnika na 1 g poli(winylosilseskwioxanu).
 4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się tetrahydrofuran.
 5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że tiole i poli(winylosilseskwioxany). używa się w proporcji molowej $[\text{RSH}]_0 / [\text{Vi}]_0 = 1-2$.
 6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że poli(winylosilseskwioxany) i katalizatory używa się w proporcji molowej $[\text{Vi}]_0 / [\text{katalizator}]_0 = 100-20$.
 7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że katalizatorem z grupy rozpadających się pod wpływem promieniowania UV jest 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon.

8. Kompozycja sfunkcjonalizowanych liniowych poli(silsekwiksanów) oraz biodegradowalnych polimerów poliestrowych wybranych z grupy obejmującej polilaktyd, poli(kwas mlekowy), **znamienna tym**, że zawiera liniowy poli(silsekwiksan) o wzorze 1, w ilości 0,1% wagowych do 5%wagowych w proporcji do masy matrycy poliestrowej.
9. Sposób wytwarzania kompozycji określonej w zastrz. 8, **znamienny tym**, że biodegradowalne polimery poliestrowe wybrane z grupy poliestrów obejmującej polilaktyd, poli(kwas mlekowy), rozpuszcza się w dichlorometanie, a następnie miesza w temperaturze pokojowej z poli(silsekwiksanem) o wzorze ogólnym 1 zdefiniowanym w zastrz. 1 rozpuszczonym w THF, do całkowitego ujednorodnienia, po czym mieszaninę pozostawia się do odparowania rozpuszczalników, a następnie suszy w temperaturze korzystnie 80°C w wysokiej próżni, korzystnie 0,666 Pa.

Rysunki

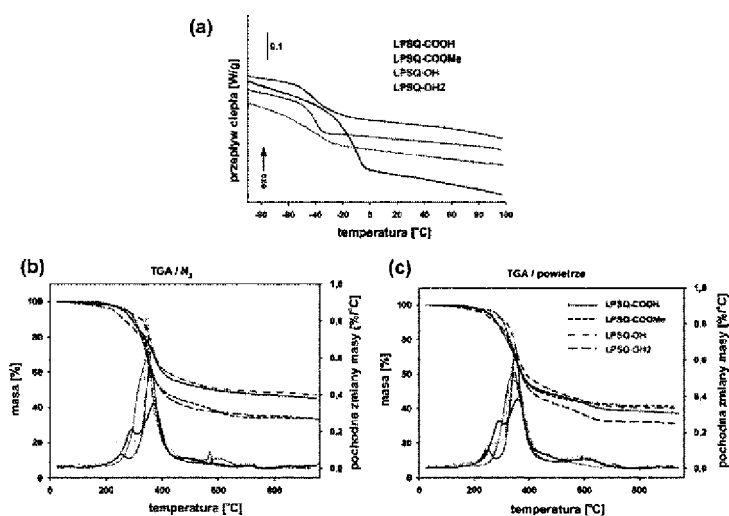


Fig. 1

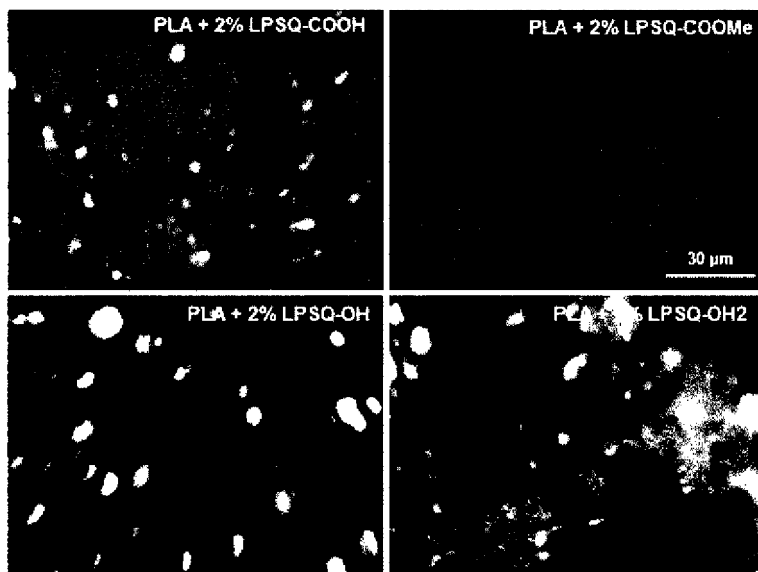


Fig. 2

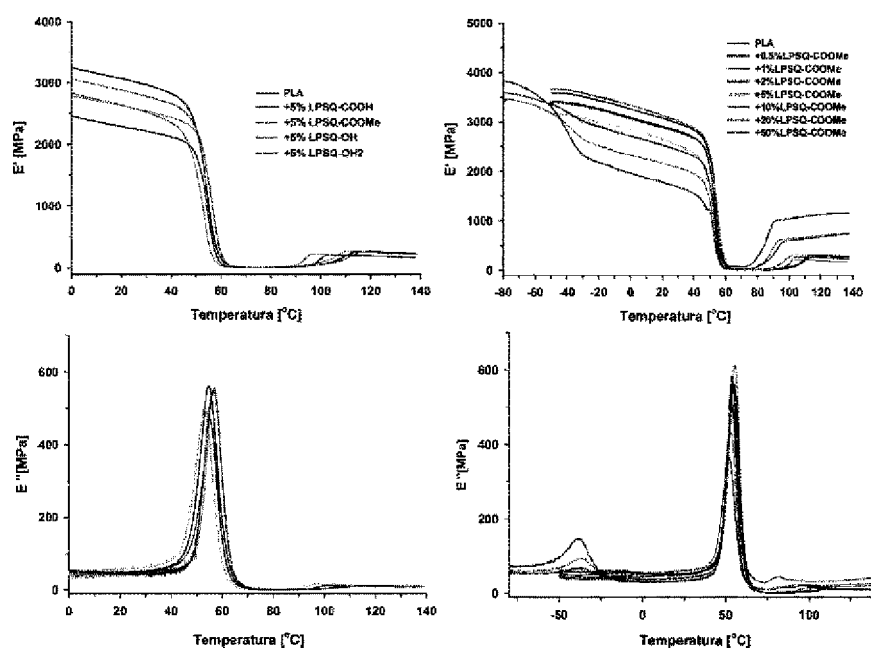


Fig. 3

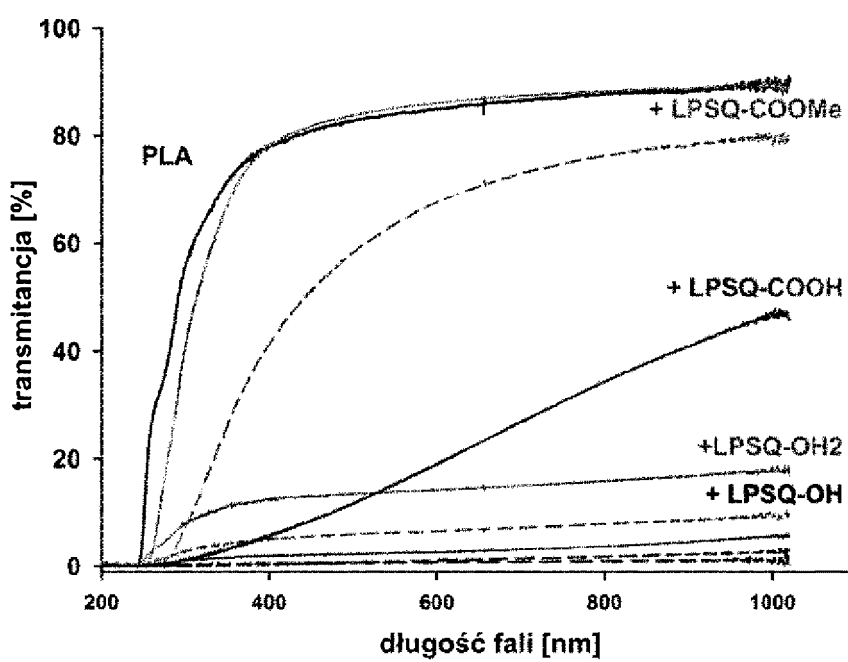


Fig. 4

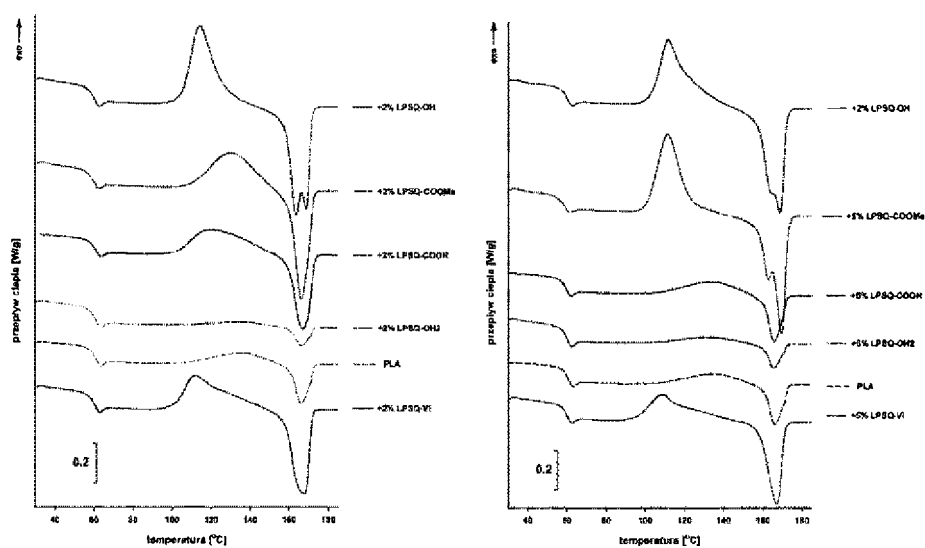


Fig. 5

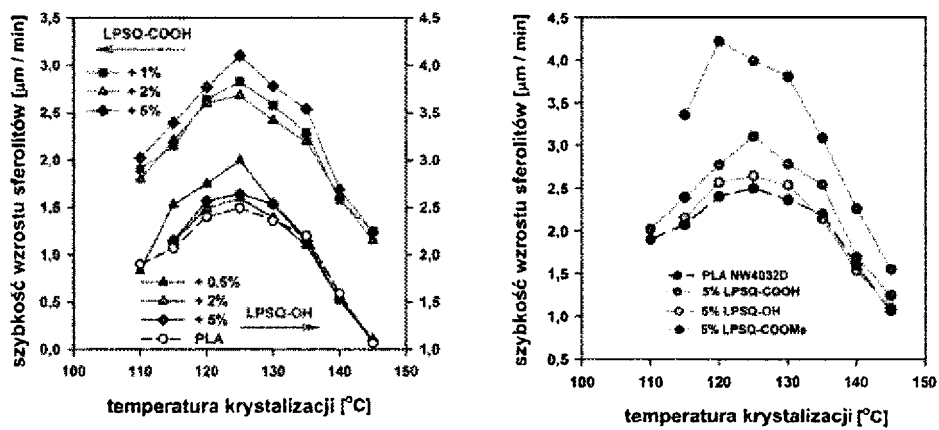


Fig. 6

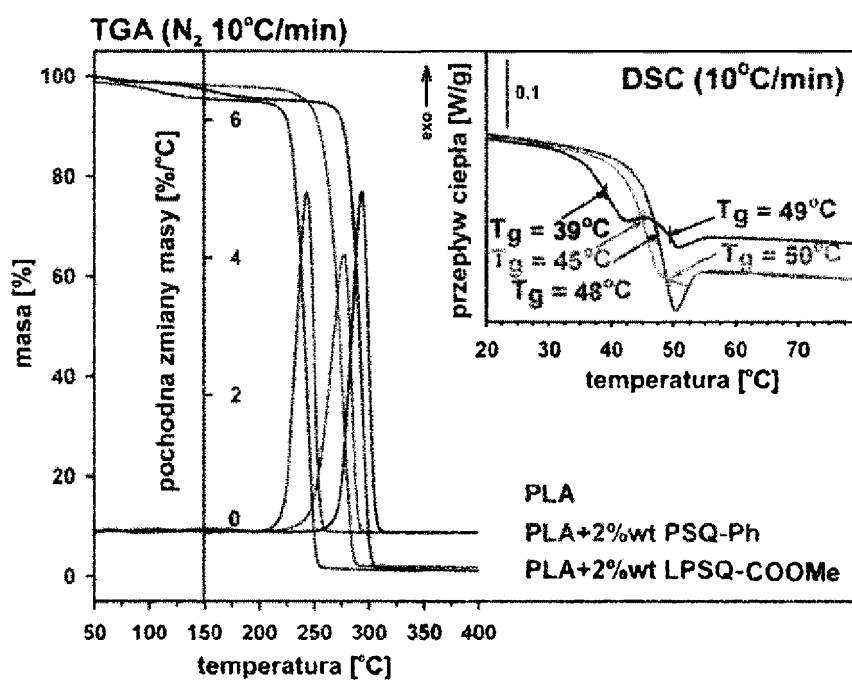


Fig. 7

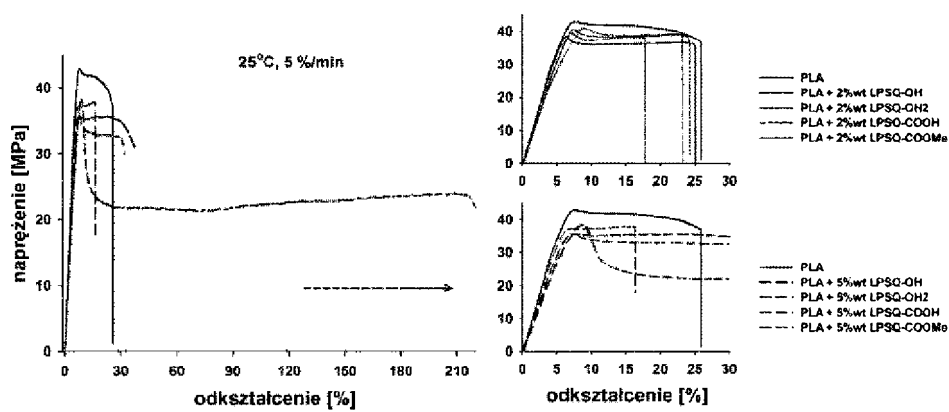


Fig. 8