

**Michał Michalak**

**Badanie nad procesami utleniania  
biopoliestrów alifatycznych  
i ich syntetycznych analogów**

Praca doktorska  
wykonana pod kierunkiem  
dr hab. inż. Piotra Kurcoka prof. ndzw. PAN  
w Centrum Materiałów Polimerowych  
i Węglowych Polskiej Akademii Nauk

Zabrze 2013

Opisane w pracy badania dotyczą syntezy nowych funkcjonalizowanych oligomerów 3-hydroksymaślanowych na drodze utleniania niskocząsteczkowego PHB posiadającego krotonianowe grupy końcowe. W ramach pracy przeprowadzono również badania stabilności PHA w warunkach utleniających.

Opracowano metodę syntezy oligomerów zawierających końcową grupę 3-metyloksirano-2-karboksyłanową na drodze utleniania krotonianu PHB z wykorzystaniem mCPBA lub tlenu w obecności nadtlenków organicznych. Reaktywność tak funkcjonalizowanego polimeru potwierdzono w reakcjach modelowych z pierwszorzędową aminą (heksyloaminą) oraz pierwszorzędowym alkoholem (metanolem).

Wykazano, że ozonoliza krotonianowej grupy końcowej PHB, połączona z redukcyjnym rozkładem jej produktów, prowadzi do glioksylanu PHB. Zastosowanie warunków utleniających w rozkładzie nadtlenowych produktów ozonolizy prowadzi do otrzymania monoszczawianu PHB. Ponadto wykazano, że glioksylan PHB może znaleźć zastosowanie w syntezie nowych systemów dostarczania leków.

Badania stabilności PHA w warunkach utleniających wykazały, że jedynie w przypadku zastosowania jako czynnika utleniającego mieszaniny ozon/tlen, w temperaturze powyżej 100°C, obserwuje się istotne obniżenie masy molowej polimeru. Produktem utleniającej degradacji PHB jest mieszanina oligomerycznych produktów – oligo(3-hydroksymaślanu oraz oligo(3-hydroksymaślanu-ko-β-jabłczanu) tworzącego się w wyniku niespodziewanego częściowego utlenienia grup metylowych jednostek 3-hydroksymaślanowych do grup karboksylowych. Wykazano, że otrzymane oligomery jako grupy końcowe zawierają ugrupowania pochodzące od wbudowanych kwasów: szczawiowego, malonowego, 3-hydroksymasłowego, mlekowego i jabłkowego.