

Autoreferat przedłożony Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów

Małgorzata Baśko

**Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych,
Polska Akademia Nauk w Łodzi**

Kationowa (ko)polimeryzacja L,L-laktydu

Łódź 2015

SPIS TREŚCI

I	Informacje o autorze	3
II	Dorobek naukowy	5
	Udział w konferencjach naukowych (współautor).....	5
	Referaty i komunikaty (osobiście wygłoszone).....	6
	Plakaty.....	7
	Wykaz prac naukowych opublikowanych przed uzyskaniem tytułu doktora.....	8
	Wykaz prac naukowych opublikowanych po uzyskaniu tytułu doktora.....	9
III	Skrócony opis kariery naukowej	12
IV	Komentarz autora do zbioru publikacji będących przedmiotem rozprawy habilitacyjnej	16
	1. Spis opublikowanych prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej.....	16
	2. Wprowadzenie.....	18
	3. Badania mechanizmu kationowej polimeryzacji L,L-laktydu w roztworze.....	21
	4. Kationowa polimeryzacja L,L-laktydu w stopie monomeru.....	27
	5. Kationowa polimeryzacja L,L-laktydu w roztworze, w obecności alkoholu.....	30
	6. Kationowa kopolimeryzacja L,L-laktydu w roztworze, w obecności alkoholu.....	35
	6.1 Kopolimeryzacja L,L-laktydu z ϵ -kaprolaktonem.....	35
	6.2 Kopolimeryzacja L,L-laktydu z β -butyrolaktonem.....	36
	6.3 Synteza telechelicznych kopolimerów L,L-laktydu.....	39
	7. Podsumowanie.....	42
	8. Literatura.....	44

INFORMACJE O AUTORZE

Imię i nazwisko: Małgorzata Baško
Tytuł naukowy: Doktor
Miejsce pracy: Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych,
 Polska Akademia Nauk w Łodzi
 ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
Nr telefonu: +48 42 68 03 219
E-mail: baskomeg@bilbo.cbmm.lodz.pl

Kariera zawodowa:

01.03.2008-

do chwili obecnej: adiunkt w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN,
 Zakład Chemii Polimerów

04.2004-03.2005

staż podoktorski, Uniwersytet w Gent (Belgia), Profesor Filip Du Prez

02.2003

obrona pracy doktorskiej pt „Kopolimery glioksalanu metylu- synteza i właściwości”- promotor: Prof. dr hab. P. Kubisa

1995

asystent w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

01.09.1990

chemik w Zakładzie Chemii Polimerów, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

1983-1989

studia na Wydziale Chemii Spożywczej Politechniki Łódzkiej, uzyskanie tytułu magistra inżyniera

Staże zagraniczne:

10.2006-06.2007

Katolicki Uniwersytet w Leuven (Belgia), Profesor Ivo Vankelecom
 Realizacja projektu badawczego pod tytułem ”Otrzymywanie membran nanofiltracyjnych w oparciu o segmentowe sieci polimerowe”

04.2004-03.2005

Uniwersytet w Gent (Belgia), Profesor Filip Du Prez
 Realizacja projektu badawczego pod tytułem „Segmentowe sieci polimerowe jako prekursorowe materiały do sensorów potencjometrycznych”

1993-2003

Uniwersytet P. M. Curie w Paryżu. Profesor J. P. Vairon
 Dwutygodniowe pobyty szkoleniowe (łącznie 12 tygodni)

Pozostała współpraca naukowa

Uniwersytet w Gent (Belgia), Profesor Filip Du Prez

Tytuły projektów badawczych: „Otrzymywanie oligodioli zawierających reaktywne grupy boczne i ich zastosowanie do syntezy sfunkcjonalizowanych poliuretanów” (2011-2013).

„Synteza biokompatybilnych i biodegradowalnych sieci polimerowych w oparciu o nowe metodologie” (2014-2015).

Słowacka Akademia Nauk (Bratysława), Zakład Syntezy i Charakterystyki Polimerów, dr M. Danko realizacja projektu badawczego zatytułowanego „(Ko)-polimeryzacja z otwarciem pierścienia pochodnych butyrolaktonu” (2013-2015).

Udział w projektach badawczych (współwykonawca)

- 2014-2017** grant NCN nr 2013/11/B/ST5/01618
 „Mikrocząstki stereokompleksów polilaktydu zawierające jony metali i ich wykorzystanie do uwalniania substancji czynnych farmakologicznie”
- 2011-2013** grant NCN nr N204 131940
 „Agregacja biodegradowalnych poliestrów zawierających na jednym z końców łańcucha różną liczbę grup karboksylowych w obecności jonów wapnia”
- 2010-2014** projekt POIG.01.01.02-10-123/09
 "Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku"
- 2010-2013** projekt POIG.01.01.02-10-025/09
 "Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliestrów z wykorzystaniem surowców odnawialnych"
- 2006-2007** specjalny projekt badawczy w ramach programu Współpracy z Zagranicą (Belgia)
 ”Segmentowe sieci polimerowe oraz kompleksy polielektrolitów: otrzymywanie i wykorzystywanie do wytwarzania membran”

Osiągnięcia w zakresie dydaktyki i popularyzacji nauki

- Reprezentowanie Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN na międzynarodowych spotkaniach instytutów zajmujących się chemią polimerów w ramach organizacji CEEPEN (CEEPN- Central and East European Polymer Network- <http://www.ceepn.org/>). CEEPEN jest nieformalna grupa utworzona przez polimerowe grupy badawcze działające przy narodowych akademiach nauk w Europie Centralnej i Wschodniej. Celem sieci jest propagowanie współpracy pomiędzy naukowcami tego regionu oraz utworzenie platformy umożliwiającej dyskusję dotyczącą różnorodnych problemów związanych z nauką oraz zarządzaniem placówkami badawczymi. Uczestniczyłam w następujących spotkaniach:

The IX CEEPEN Meeting, 27.09.2013, Sofia

The X CEEPEN Meeting, 1.07.2014, Zabrze

- Udział w organizacji międzynarodowej konferencji naukowej „Polymers for Advanced Technologies” jako członek komitetu organizacyjnego (2-5.09.2011, Łódź).

- Opieka nad studentami odbywającymi krótkoterminowe praktyki w Zakładzie Chemii Polimerów.

Nagrody i wyróżnienia

- Zaproszenie przez organizatorów konferencji „International Symposium on Ionic Polymerization IP'11 do prezentacji wyników w panelu poświęconym młodym naukowcom (Akron, USA, 2011).
- I nagroda za plakat „Cationic Polymerization of Lactide”, (M. Baško, P. Kubisa) na „19th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization” (Kraków, 2009).

DOROBEK NAUKOWY

Liczba publikacji:	22
Suma cytowań:	239
Indeks cytowań:	219
Indeks Hirsha:	10

Prezentacje na konferencjach naukowych (współautor)

1. P. Kubisa, M. Baško, K. Brzezińska
“Determination of concentration and structure of ionic growing chain ends by trapping with phosphorus containing compounds”
Macromolecules' 92, Third Euro-American Conference, “Functional Polymers and Biopolymers”, Canterbury, Anglia, (1992)
2. S. Penczek, K. Brzezińska, M. Baško, P. Kubisa
“Application of ³¹P-NMR in determination of growing ends in anionic and cationic polymerization”
ACS Meeting, San Francisco, USA, (1992)
3. S. Penczek, K. Brzezińska, M. Baško, P. Kubisa
“Zastosowanie ³¹P-NMR do oznaczania aktywnych centrów w anionowej i kationowej polimeryzacji” Zjazd PTChem, Białystok, (1992)
4. S. Penczek, M. Baško, K. Brzezińska, P. Kubisa,
“Application of ³¹P-NMR in determination of growing ends in anionic polymerization”
Mainz, Niemcy, (1992)
5. S. Penczek, P. Kubisa, K. Brzezińska, M. Baško
“Ion-trapping and end-capping in ionic polymerization”
ACS, Denver, USA, (1993)
6. P. Kubisa, M. Baško
“Synthesis and properties of double hydrophilic graft copolymers with polyacetals main chain”
39th International Symposium on Macromolecules, World Polymer Congress, Pekin, Chiny, (2002)
7. P. Kubisa, M. Baško
“Double hydrophilic graft copolymers with a polyacetal backbone. Synthesis and properties”
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, Boston, USA, (2003)

8. P. Kubisa, M. Baško

“Cationic polymerization of lactones”

the 42nd IUPAC World Polymer Congress-Macro, Taipei, Tajwan, (2008)

9. A. Duda, M. Baško, S. Kaźmierski, P. Kubisa

“One-pot synthesis of the poly(β -butyrolactone-b-poly(L,L-lactide) copolymer”

International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), Xi’An, Chiny, (2012)

10. A. Duda, M. Baško, S. Kaźmierski, P. Kubisa

“Cationic polymerization of cyclic esters: Direct block copolymer formation from a mixture of β -butyrolactone and L,L-lactide”

International Symposium on Ionic Polymerization IP’13, Hyogo, Japonia, (2013)

11. M. Bednarek, M. Baško, T. Biedroń, P. Kubisa

“Cationic ring-opening polymerization as a method for the synthesis of functionalized polylactide”

2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, Nicea, Francja, (2014)

Referaty i komunikaty (osobiście wygłoszone)

1. M. Baško, K. Brzezińska, P. Kubisa

„Determination of active centers of ionic polymerization by end-capping with phosphorus derivatives”

II Seminarium Polsko-Francuskie Chemii Organicznej i Chemii Polimerów, Łódź, (1995)

2. M. Baško, P. Kubisa

„Copolymerization of metyl glyoxylate with cyclic acetals”

III French-Polish Seminar on Organic Chemistry and Polymers, Paryż, Francja, (1998)

3. M. Baško, P. Kubisa

“Synthesis and properties of functionalized hydrophilic, graft copolymers”

Polish-German Workshop Macro IUPAC 2000, Łódź, (2000)

4. M. Baško, Filip Du Prez, Luc Nagels

„Multifunctional membranes for solvent resistant nanofiltration and pervaporation based on segmented polymer networks”

Polish-Belgian Workshop, Leuven, Belgia, (2006)

5. M. Baško, P. Kubisa, I. Vankelecom, F. Du Prez

“A new type of solvent resistant nanofiltration membranes based on segmented polymer networks”

Polish-Belgian Workshop, Gent, Belgia, (2007)

6. M. Baško

“Activated monomer mechanism in the cationic polymerization of L,L-Lactide”

International Symposium on Ionic Polymerization IP’11 Akron Ohio, USA, (2011)

7. M. Baško, A. Duda, S. Kaźmierski, P. Kubisa

“Cationic copolymerization of racemic- β -butyrolactone with L,L-lactide”

Second CEEP Workshop on Polymer Science, Iasi, Rumunia, (2014)

Plakaty

1. M. Baško, K. Brzezińska, P. Kubisa, S. Penczek
 “Zastosowanie ^{31}P -NMR do oznaczania aktywnych centrów w anionowej i kationowej polimeryzacji”
 Zjazd PTChem, Białystok (1992)
2. F. Mohamed, M. Baško, M. Moreau, J. P. Vairon, P. Kubisa, S. Penczek
 “Cationic polymerization of butyraldehyde and copolymerization with 1,3-dioxolane. Determination of structure and concentration of growing species by ^{31}P -NMR”, Toronto (1998)
3. M. Baško, P. Kubisa, S. Penczek
 “Copolymerization of methyl glyoxylate with cyclic acetals and preparation of graft copolymers thereof”
 World Polymer Congress IUPAC MACRO, Warszawa (2000)
4. M. Baško, F. Du Prez
 “Synthesis of ionically conductive polymeric membranes for use in potentiometric detection of organic ionic substances”
 Belgian Polymer Group Meeting, Moll, Belgia, (2004)
5. L. J. Nagels, M. Baško, B. Vissers, H. Bohets, J. Everaert, F. Du Prez
 “Behaviour of rubber phase segmented network polymers in potentiometric HPLC sensors”
 Coimbra, Portugalia (2004)
6. M. Baško, I. Vankelecom, F. Du Prez
 “A new type of solvent resistant nanofiltration membranes based on segmented polymer networks”
 Belgian Polymer Group Meeting, Ol Fosse d’Houffalize, Belgia (2007)
7. M. Baško, X. Li, I. Vankelecom, F. Du Prez
 „Multifunctional membranes for solvent resistant nanofiltration and pervaporation based on segmented polymer networks”
 Sympozjum Belgijskiej Grupy Membranowej, Antwerpia, Belgia (2008)
8. M. Baško, P. Kubisa
 „Cationic polymerization of lactide”
 19th IUPAC International Symposium On Ionic Polymerization, Kraków, (2009)
9. M. Baško, M. Bednarek,
 „Synteza i polimeryzacja makromonomerów PLA”
 Zjazd PTChem, Lublin (2011)
10. M. Baško, M. Bednarek, P. Kubisa
 “Synthesis of functional polylactide by cationic activated monomer polymerization”
 Polymers for Advanced Technologies, Łódź, (2011).

11. M. Baško, M. Bednarek, P. Kubisa
 "Metal-free" synthesis of functionalized polylactide by cationic activated monomer polymerization"
 4th EuCheMS Chemistry Congress, Praga, Czechy (2012)
12. M. Baško, M. Bednarek, P. Kubisa
 "Cationic copolymerization of L,L-lactide with hydroxyl substituted cyclic ethers"
 International Conference on Bio-Friendly Polymers and Polymer Additives: From Scientific Aspects to Processing and Applications- Budapeszt, Węgry (2014)
13. M. Baško, M. Bednarek, P. Kubisa
 "Functional polymers by activated monomer mechanism"
 Silesian Meetings On Polymer Materials Polymat60, Zabrze, (2014)

Wykaz prac naukowych opublikowanych przed uzyskaniem tytułu doktora

1. M. Baško, A. Nyk, P. Kłosiński, J. Libiszowski, P. Kubisa, S. Penczek
 "Studies of structure and concentration of active species in vinyl anionic polymerization, by phosphorus end-group"
 Polymer Bulletin; 26, 63-70, (1991)
 Mój udział w powstaniu tej pracy polegał na przygotowaniu reagentów o wysokiej czystości do wybranych doświadczeń. Uczestniczyłam w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Mój wkład w całość pracy szacuję na 10%.
2. M. Baško, S. Penczek, P. Kubisa, K. Brzezińska
 "Ion-trapping and end-capping in ionic polymerization"
 Polymer Preprint; 34. 812, (1993)
 Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia dotyczące kationowej polimeryzacji eterów winylowych. Brałam aktywny udział w dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział w całości pracy szacuję na 25%.
3. M. Baško, P. Kubisa, S. Penczek
 "Application of phosphorus ion trapping for the determination of active species in the cationic copolymerization of aldehydes with cyclic acetals"
 Polymer Preprint; 37, 331-332, (1996)
 Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia z zastosowaniem techniki wysokiej próżni. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 50%.
4. M. Baško, P. Kubisa, S. Penczek
 "Cationic copolymerization of methyl glyoxylate with cyclic acetals"
 w "Cationic Polymerization" Wyd. R. Faust, T. D. Shaffer, ACS, Washington DC, str. 41, (1997)
 Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia z zastosowaniem techniki wysokiej próżni. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60%.
5. M. Baško, P. Kubisa, S. Penczek, M. Moreau, J-P. Vairon
 "Cationic copolymerization of methyl glyoxylate with 1,3-dioxolane"
 Macromolecules, 33, 294-302, (2000)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia z zastosowaniem techniki wysokiej próżni. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym. Mój udział w całości pracy szacuję na 50%.

6. M. Baško, K. Kałużyński, J. Pretula, G. Łapienis, S. Penczek
 “Dihydrophilic block copolymers with ionic and nonionic blocks. I. Poly(ethylene oxide)-b-polyglycidol with OP(O)(OH)₂, COOH, or SO₃H functions: Synthesis and influence for CaCO₃ crystallization”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 39, 955-963, (2001)

Wykonałam badania krystalizacji CaCO₃ w obecności kopolimerów blokowych. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w przygotowaniu publikacji do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 20%.

7. M. Baško, P. Kubisa

„Synthesis of double hydrophilic graft copolymers with a polyacetal backbone”

Macromolecules; 35, (24), 8948-8953, (2002)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia z zastosowaniem techniki wysokiej próżni. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60%.

Wykaz prac naukowych opublikowanych po uzyskaniu tytułu doktora

1. M. Baško, P. Kubisa

“Properties of double hydrophilic graft copolymers with a polyacetal backbone”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 42 (5), 1189-1197, (2004)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia z zastosowaniem techniki wysokiej próżni. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 50%.

2. M. Baško, T. Biedroń, P. Kubisa

“Polymerization processes in ionic liquids. Cationic polymerization of styrene”

Macromolecular Symposia; 240, 107-113, (2006)

Mój udział w tej pracy polegał na przeprowadzeniu syntezy inicjatora. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Mój wkład w całości pracy szacuję na 20%.

3. M. Baško, P. Kubisa

“Cationic copolymerization of caprolactone and lactide by an activated monomer mechanism”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 44 (5), 7071-7081, (2006)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60%.

4. M. Baško, P. Kubisa

“Polyester oligodiols by cationic AM copolymerization of lactide and caprolactone initiated by diols”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 45 (5), 3090-3097, (2007)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu

pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 70%.

5. M. Baško*, P. Kubisa

„Mechanism of propagation in the cationic polymerization of L,L-lactide”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 46, 7919-7923, (2008)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60%.

6. M. Baško, X. Li, I. Vankelecom, F. Du Prez

“Multifunctional membranes for solvent resistant nanofiltration and pervaporation applications based on segmented polymer networks”

Journal of Physical Chemistry B, 112 (51), 16539-16545, (2008)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając syntezy odpowiednich sieci polimerowych i przygotowując membrany kompozytowe. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu do publikacji. Mój udział w całości pracy szacuję na 50%.

7. M. Baško, T. Biedroń, P. Kubisa

“Cationic polymerization of styrene involving ionization of the C-Cl bond in ionic liquid/SO₂ mixture”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 47, 5251-5257, (2009)

Mój udział w tej pracy polegał na przeprowadzeniu syntezy inicjatora. Brałam udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Mój udział w całości pracy szacuję na 25%.

8. M. Baško, P. Kubisa

“Cationic polymerization of L,L-Lactide”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 48, 2650-2658, (2010)

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 67%.

9. M. Baško, M. Bednarek, L. Billiet, P. Kubisa, E. Goethals, F. Du Prez

„Combining cationic ring-opening polymerization and click chemistry for the design of functionalized polyurethanes”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 49, 1597-1604, (2011)

Wykonałam część pracy eksperymentalnej przeprowadzając syntezy odpowiednich dioli i poliuretanów. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 25%.

10. M. Baško, M. Bednarek

“Synthesis of functionalized polylactide by cationic activated monomer polymerization”

Reactive and Functional Polymers; 72, 213-220, (2012)

Uczestniczyłam w opracowaniu koncepcji i planu pracy. Wykonałam większą część pracy eksperymentalnej przeprowadzając zaplanowane doświadczenia. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60 %.

11. M. Baško*

“ Activated monomer mechanism in the cationic polymerization of L,L-Lactide”

Pure and Applied Chemistry; 84, (10), 2081-2088, (2012)

Opracowałam tekst pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 100 %.

12. M. Baśko, M. Bednarek, T. Nguyen, P. Kubisa, F. Du Prez
“Functionalization of polyurethanes by incorporation of alkyne side-groups to oligodiols and subsequent thiol-yne post-modification”

European Polymer Journal; 49, 3573–3581, (2013)

Wykonałam część pracy eksperymentalnej przeprowadzając syntezy odpowiednich dioli i poliuretanów. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 25%.

13. M. Baśko*, A. Duda, S. Kaźmierski, P. Kubisa

“Cationic copolymerization of racemic- β -butyrolactone with L,L-lactide: One-pot synthesis of block copolymers”

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry; 51, 14873-14884, (2013)

Uczestniczyłam w opracowaniu koncepcji i planu pracy. Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 65 %.

14. M. Bednarek, M. Baśko, T. Biedroń, P. Kubisa, M. Pluta

„Aggregation of polylactide with carboxyl groups at one chain end in the presence of metal cations”

Polymer Bulletin; 71, 1891-1907, (2014)

Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 10%.

15. M. Baśko*, M. Bednarek, P. Kubisa

“Cationic copolymerization of L,L-Lactide with hydroxyl substituted cyclic ethers”

Polymers for Advanced Technologies; 26, 804-813, (2015)

Uczestniczyłam w opracowaniu koncepcji i planu pracy. Wykonałam eksperymentalną część pracy dotyczącą kopolimeryzacji laktydu z glicydołem i 3-hydroksymetylo-3-metylooksetanem. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 70%.

DOKUMENTY UZUPEŁNIAJĄCE

SKRÓCONY OPIS KARIERY NAUKOWEJ

Ukończyłam studia na Wydziale Chemii Spożywczej Politechniki Łódzkiej w 1989 roku uzyskując stopień magistra inżyniera. We wrześniu 1990 roku zostałam zatrudniona w Zakładzie Chemii Polimerów, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, kierowanym przez Profesora dr hab. Stanisława Penczka. Zostałam włączona w główny nurt badawczy zespołu dotyczący badań mechanizmów i kinetyki polimeryzacji jonowej monomerów heterocyklicznych.

Początkowo zajmowałam się problemem określania stężeń i budowy aktywnych centrów biorących udział w reakcjach propagacji za pomocą spektroskopii ^{31}P -NMR. Poznanie tych parametrów jest kluczowe w badaniach kinetyki i mechanizmów polimeryzacji. W Zakładzie Chemii Polimerów wcześniej wykazano, że przekształcenie centrów aktywnych odpowiedzialnych za wzrost łańcucha w odpowiednie, trwałe grupy końcowe zawierające atom fosforu pozwala na ilościową i jakościową analizę, która w rezultacie dostarcza informacji o aktywnych prekursorach. Opisana metoda z powodzeniem była zastosowana w kationowej polimeryzacji cyklicznych eterów i acetali. Moim zadaniem było rozszerzenie zakresu stosowalności metody „ion-trapping” na inne układy polimeryzujące. Wyniki uzyskane przy moim współudziale, w pierwszym etapie wykazały skuteczność metody w układzie modelowym dla anionowej polimeryzacji monomerów winylowych. W kolejnych badaniach możliwość „pułapkowania” centrów aktywnych związkami fosforu została sprawdzona w kationowej polimeryzacji eterów winylowych oraz anionowej polimeryzacji styrenu i izoprenu. W tym układzie rozszczepienie sygnałów w widmach fosforowych wskazało na możliwość obserwacji stereosekwencji w końcowych fragmentach rosnącego łańcucha polimerowego. Metoda okazała się również bardzo użyteczna w kationowej kopolimeryzacji aldehydów i acetali umożliwiając oznaczenie stężenia obydwu rodzajów centrów aktywnych na różnych etapach kopolimeryzacji.

Przeprowadzenie opisanych powyżej badań pozwoliło mi na dokładne zapoznanie się z techniką wysokiej próżni stosowaną w całym cyklu doświadczalnym, który od oczyszczania reagentów poprzez ich transport i prowadzenie polimeryzacji, wykonany był w zatopionych lub zamykanych kranami Rotaflo[®] naczyniach reakcyjnych w celu zapewnienia jak najwyższego stopnia czystości w badanym układzie. Opanowanie metodologii wysokiej próżni, niezbędne do badań mechanizmów polimeryzacji jonowej, pozwoliło mi na planowanie i przeprowadzanie prac eksperymentalnych w ciągu następnych lat pracy w Zakładzie Chemii Polimerów.

W połowie lat 90-tych podjęłam nową tematykę badawczą dotyczącą kinetyki i mechanizmu kopolimeryzacji aldehydów z cyklicznymi acetalami. Ponieważ polimeryzacja aldehydów jest procesem odwracalnym uzyskane homopolimery są nietrwałe i wymagają specjalnych modyfikacji prowadzących do zahamowania reakcji depropagacji. Jednym ze sposobów pozwalających na poprawę trwałości termicznej polialdehydów jest blokowanie grup końcowych. Innym sposobem jest wprowadzenie na drodze kopolimeryzacji do łańcucha polimeru jednostki komonomeru na którym zahamowana będzie depolimeryzacja. W literaturze zagadnienie to nie było opisane, z wyjątkiem kopolimeryzacji formaldehydu i jego cyklicznego trimeru z cyklicznymi acetalami lub eterami. Szczególnie interesujące było więc zbadanie możliwości otrzymania kopolimeru funkcyjnego aldehydu z cyklicznym acetalem. Proces kopolimeryzacji powinien doprowadzić do uzyskania trwałego kopolimeru zawierającego boczne grupy funkcyjne umożliwiające dalsze modyfikacje makrocząsteczki. Zasadniczym celem było uzyskanie tzw. podwójnie hydrofilowych kopolimerów zawierających w swej strukturze segment jonowy (ceramofilowy- zdolny do oddziaływania z powierzchniami kryształów) oraz fragment hydrofilowy zdolny do stabilizacji układów w środowisku wodnym. Makrocząsteczki o takiej specyficznej budowie są rozpuszczalne w wodzie oraz posiadają grupy jonowe rozmieszczone wzdłuż łańcucha. Są to wymagania stawiane polimerycznym modyfikatorom procesów przebiegających na granicy faz m.in. przy stabilizowaniu zawiesin lub modyfikowaniu wzrostu kryształów. Temat ten wpisywał się w nurt badań nad oddziaływaniem polimerów z powierzchnią ciał stałych.

Wybrany obiekt badań stał się glioksalan metylu, aldehyd posiadający w swej strukturze grupę estrową. W zrealizowanym cyklu badań kopolimeryzacji glioksalanu metylu z cyklicznymi acetalami uzyskano wyniki pozwalające przedstawić pełny mechanistyczny opis procesu z uwzględnieniem roli reakcji przeniesienia łańcucha na polimer. Otrzymano serię kopolimerów o acetalowym łańcuchu głównym, które w kolejnych etapach zostały przekształcone w hydrofilowe kopolimery szczepione posiadające grupy karboksylowe oraz łańcuchy polieterowe. Opracowana metoda syntezy pozwoliła uzyskać serię kopolimerów różniących się liczbą i długością szczepionych gałęzi, wielkością łańcucha głównego i gęstością grup ceramofilowych. Zbadano również wpływ budowy otrzymanych podwójnie hydrofilowych kopolimerów na krystalizację soli nieorganicznych z roztworów wodnych i na trwałość zawiesin wodnych tych soli. Zdolność do modyfikowania przebiegu procesów przebiegających w interfacie pomiędzy cząstkami nieorganicznymi a otaczającym środowiskiem wodnym została zbadana dla serii kopolimerów o zróżnicowanej długości łańcucha głównego, liczbie grup jonowych oraz liczbie łańcuchów PEO. Testy stabilizacji wodnej zawiesiny CaCO_3 wykazały, że konieczna jest odpowiednia równowaga pomiędzy fragmentem ceramofilowym i hydrofilowym w celu uzyskania optymalnych efektów. Wniosek ten

był również potwierdzony przez wyniki uzyskane w serii eksperymentów badających wpływ obecności kopolimerów szczepionych na rozmiar i kształt kryształów CaCO_3 powstających podczas mieszania wodnych roztworów CaCl_2 i NaHCO_3 .

Zagadnienia przedstawione powyżej zostały bardziej szczegółowo opisane w rozprawie doktorskiej zatytułowanej „Kopolimery glioksalanu metylu – synteza i właściwości” przygotowanej pod naukową opieką Profesora dr hab. Przemysława Kubisy i stanowiły podstawę pięciu artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym.

W kwietniu 2004 roku rozpoczęłam staż na Uniwersytecie w Gandawie (Belgia) w grupie Profesora Filipa Du Prez. Zainteresowania naukowe tego ośrodka mają charakter interdyscyplinarny i w dużej mierze są ukierunkowane na otrzymywanie nowych materiałów polimerowych do zastosowań przemysłowych. Projekt badawczy realizowany przeze mnie dotyczył otrzymywania segmentowych sieci polimerowych jako prekursorowych materiałów do sensorów potencjometrycznych oraz membran nanofiltracyjnych. Rezultaty uzyskane podczas mojego rocznego pobytu były prezentowane na kilku konferencjach naukowych i dały podstawę do sformułowania polsko-belgijskiego projektu realizowanego już w Polsce, w późniejszym czasie, w ramach programu Współpracy z Zagranicą. O powodzeniu współpracy świadczy nie tylko publikacja podsumowująca wyniki badań ale również trwająca do dziś owocna kontynuacja wspólnych programów badawczych.

Po powrocie ze stażu zajęłam się badaniami kationowej polimeryzacji cyklicznych estrów (laktyd, kaprolakton) według tzw. mechanizmu Aktywowanego Monomeru. Ta tematyka badawcza jest interesująca i aktualna ze względu na fakt, iż biodegradowalne alifatyczne poliestry stanowią klasę polimerów, które znajdują trwałe miejsce wśród wielkocząsteczkowych tworzyw sztucznych o znaczeniu technologicznym. Nawarstwiające się problemy ekologiczne motywują do poszukiwania materiałów bardziej przyjaznych środowisku i niewymagających kosztownej utylizacji czy recyklingu. Jednym z proponowanych rozwiązań tego problemu jest włączenie odpadów o charakterze polimerowym w naturalny cykl krążenia materii bez stanowienia zagrożenia dla środowiska. Mogą to umożliwić właśnie alifatyczne poliestry, które w bioaktywnym środowisku ulegają rozkładowi w wyniku działania enzymatycznego mikroorganizmów takich jak bakterie lub grzyby. Szczególnie wieloletnie i wszechstronne laboratoryjne badania podstawowe dotyczące polimeryzacji laktydu powiązane z rosnącym praktycznym zastosowaniem polilaktydu w przemyśle, zagwarantowały mocną pozycję tego polimeru na liście kandydatów do tytułu tworzywa przyszłości. Obecne fronty badawcze koncentrują się między innymi na usprawnieniu istniejących technologii oraz na poszukiwaniu materiałów o polepszonych właściwościach, które pozwolą poszerzyć zastosowania polilaktydu na obszary biomedyczne.

Potwierdzeniem aktualności i znaczenia badanych przeze mnie zagadnień może być uzyskanie I nagrody za plakat „Cationic Polymerization of Lactide”, (M. Baško, P. Kubisa) na „19th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization” w Krakowie (2009) oraz zaproszenie przez organizatorów konferencji „International Symposium on Ionic Polymerization IP’11 (Akron, USA, 2011) do prezentacji wyników w panelu poświęconym młodym naukowcom.

1. Spis opublikowanych prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

[H-1]. “Cationic Copolymerization of Caprolactone and Lactide by an Activated Monomer Mechanism”

M. Baško, P. Kubisa

Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry; 44 (5), 7071-7081, (2006)- IF-3.11

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60%.

[H-2]. “Polyester Oligodiols by Cationic AM Copolymerization of Lactide and Caprolactone Initiated by Diols”

M. Baško, P. Kubisa

Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry; 45 (5), 3090-3097, (2007)- IF-3.11

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 70%.

[H-3]. „Mechanism of Propagation in the Cationic Polymerization of L,L –Lactide”

M. Baško*, P. Kubisa

Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry; 46, 7919-7923, (2008)- IF-3.11

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60%.

[H-4]. “Cationic Polymerization of L,L-Lactide”

M. Baško, P. Kubisa

Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry; 48, 2650-2658, (2010)- IF-3.11

Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 67 %.

[H-5]. “Synthesis of Functionalized Poly lactide by Cationic Activated Monomer Polymerization”

M. Baško, M. Bednarek

Reactive And Functional Polymers; 72, 213-220, (2012)- IF-2.53

Uczestniczyłam w opracowaniu koncepcji i planu pracy. Wykonałam większą część pracy eksperymentalnej przeprowadzając zaplanowane doświadczenia. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 60 %.

[H-6]. “ Activated Monomer Mechanism in the Cationic Polymerization of L,L-Lactide”

M. Baško*

Pure and Applied Chemistry; 84, (10), 2081-2088, (2012)- IF-3.39

Opracowałam tekst pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 100 %.

[H-7]. “Cationic Copolymerization of Racemic- β -Butyrolactone with L,L-Lactide: One-Pot Synthesis of Block Copolymers”

M. Baško*, A. Duda, S. Kaźmierski, P. Kubisa,

Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry; 51, 4873-4884, (2013)- IF-3.11

Uczestniczyłam w opracowaniu koncepcji i planu pracy. Wykonałam eksperymentalną część pracy przeprowadzając zaplanowane doświadczenia stosując technikę wysokiej próżni. Brałam aktywny udział w dyskusji dotyczącej otrzymanych wyników. Uczestniczyłam w opracowywaniu tekstu pod względem edycyjnym i merytorycznym przygotowując artykuł do druku. Mój udział w całości pracy szacuję na 65 %.

Kationowa (ko)polimeryzacja L,L-laktydu

2. Wprowadzenie

Przedstawiony cykl prac stanowiący rozprawę habilitacyjną dotyczy kationowej polimeryzacji L,L-laktydu i obejmuje zarówno aspekty badania mechanizmu tego procesu jak również praktycznego zastosowania do syntezy homopolimerów oraz kopolimerów polilaktydu (PLA).

Pomimo, że polimery laktydu znane są od wielu lat można zauważyć, że z biegiem czasu zainteresowanie nimi nie maleje a nawet stanowi oś coraz szerszych badań naukowych. Taki stan rzeczy wynika z kombinacji specyficznych właściwości polilaktydu oraz możliwości przetwarzania tego polimeru różnymi technikami co pozwala uzyskać szeroką gamę produktów znajdujących zastosowanie w różnorodnych dziedzinach życia.¹ Uważa się, że ze względu na możliwość otrzymywania laktydu w oparciu o odnawialne źródła surowcowe, PLA może stanowić w przyszłości alternatywę dla polimerów otrzymywanych z monomerów petrochemicznych.

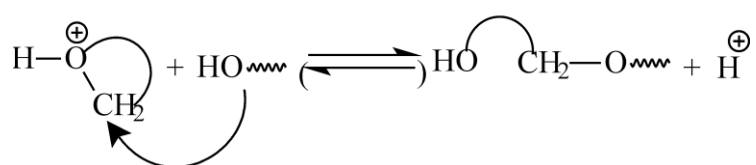
Obecne badania koncentrują się coraz częściej na modyfikowaniu właściwości polimerów otrzymanych na bazie laktydu aby stworzyć materiały o bardziej uniwersalnym charakterze. Prowadzone prace badawcze mają na celu uzyskanie PLA, o zadanych właściwościach fizykochemicznych porównywalnych lub lepszych od tradycyjnych tworzyw sztucznych. Szczególny nacisk kładziony jest na otrzymanie materiału, który będzie wykazywał kontrolowany charakter hydrofilowy, polepszone właściwości mechaniczne oraz umożliwiał sterowanie szybkością jego hydrolizy.

Modyfikację właściwości homopolimerów PLA osiąga się różnymi metodami: najczęściej przez kopolimeryzację z monomerem, który wprowadza żądane właściwości, jak również przez domieszkowanie czy też stereokompleksowanie.

Przemysłowa metoda pozwalająca otrzymać wielkocząsteczkowy PLA oparta jest na polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu według mechanizmu koordynacyjno-insercyjnego, który wymaga obecności metalicznego katalizatora.² Badania przeprowadzone na przestrzeni ostatnich lat pozwoliły na zdefiniowanie licznych układów polimeryzacyjnych prowadzących do PLA o kontrolowanych ciężarach cząsteczkowych i zdefiniowanej strukturze grup końcowych. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w układzie polimeryzacyjnym i dużą aktywność katalityczną najczęściej stosowane są związki cyny (oktanian cynawy).^{3,4} Jednakże, obecność nawet niewielkich ilości metali może wpływać negatywnie na właściwości polimeru. Ma to szczególne znaczenie w przypadkach specyficznych zastosowań np. w elektronice lub medycynie, gdzie śladowe ilości metalu mogą zakłócać działanie optoelektroniczne a w układzie biologicznym mogą wykazywać właściwości cytotoksyczne. Usuwanie niepożądanych komponentów z polimerów jest więc często konieczne i

złudne. Aby wyeliminować te ograniczenia podjęto poszukiwania układów inicjujących wolnych od metalicznych inicjatorów/katalizatorów. Również naciski na rozwój ekologicznie przyjaznych procesów doprowadził do opracowania systemów organokatalicznych opartych na karbenach, aminach czy fosfinach.⁵⁻⁷

Inną alternatywą dla polimeryzacji koordynacyjnej laktydu jest polimeryzacja kationowa. W odpowiednich warunkach proces ten może przebiegać w sposób kontrolowany według mechanizmu Aktywowanego Monomeru (z języka angielskiego: Activated Monomer - AM), z wyłączeniem niepożądanych reakcji ubocznych.⁸ Wzrost łańcucha w polimeryzacji według mechanizmu AM następuje w wyniku nukleofilowego ataku atomu tlenu grupy hydroksylowej na atom węgla w protonowanym (a więc aktywowanym) monomerze (Schemat 1).



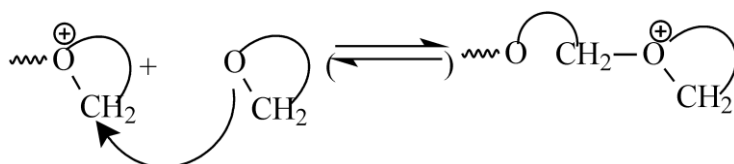
Schemat 1. Schemat wzrostu łańcucha polimerowego według mechanizmu Aktywowanego Monomeru.

W przedstawionym układzie propagacja zachodzi na końcu łańcucha zakończonego grupą hydroksylową poprzez addycję protonowanej cząsteczki monomeru. Związek zawierający grupy hydroksylowe (alkohol) pełni więc rolę inicjatora, natomiast kwas protonowy jest katalizatorem w tej reakcji. Mechanizm ten, opracowany został w Zakładzie Chemii Polimerów najpierw dla polimeryzacji cyklicznych eterów, a następnie rozszerzony na inne grupy monomerów: cykliczne acetale oraz cykliczne estry (laktony, węglany).⁹⁻²⁴

Kationowa polimeryzacja według mechanizmu AM zazwyczaj nie prowadzi do otrzymania polimerów o bardzo dużych ciężarach cząsteczkowych niemniej jednak oferuje interesujące możliwości syntetyczne. Ponieważ funkcyjna grupa inicjatora pozostaje w rosnącym łańcuchu polimerowym, proces może być zastosowany do syntezy reaktywnych oligomerów (makromonomerów), gdy wprowadzenie ściśle określonej, reaktywnej grupy końcowej jest bardzo istotne. Mechanizm AM pozwala również na uzyskanie telechelicznych (ko)polimerów zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, jeżeli w roli inicjatora będzie zastosowany małowcząsteczkowy diol. Należy podkreślić, że synteza umożliwiająca otrzymanie produktów o zadanej budowie (grup końcowych) prowadzona jest jednoetapowo, w łagodnych warunkach z wykorzystaniem łatwo dostępnych alkoholi i kwasów protonowych. Uzyskane sfunkcjonalizowane

oligomery najczęściej są blokami konstrukcyjnymi umożliwiającymi otrzymywanie bardziej złożonych struktur polimerowych.

W kationowej polimeryzacji monomerów heterocyklicznych mechanizm AM konkuruje zazwyczaj z mechanizmem Aktywnego Końca Łańcucha (z języka angielskiego: Active Chain End - ACE), w którym centra aktywne odpowiedzialne za propagację stanowią trzeciorzędowe jony oksoniowe znajdujące się na końcu rosnącego łańcucha polimerowego (Schemat 2).



Schemat 2. Schemat propagacji według mechanizmu Aktywnego Końca Łańcucha.

Typowo, aby zwiększyć udział mechanizmu AM należy zapewnić odpowiednie warunki aby stężenie nieprotonowanego monomeru było stosunkowo małe. Z drugiej strony aby uzyskać wysoki stopień polimeryzacji całkowite przereagowanie monomeru musi być duże. Dlatego też, aby spełnić wymagania warunkujące duży udział mechanizmu AM w polimeryzacji, najczęściej monomer wkraplany jest do układu polimeryzacyjnego z szybkością pozwalającą utrzymać jego chwilowe stężenie małe.

Do chwili podjęcia przeze mnie badań kationowa polimeryzacja laktydu była stosunkowo słabo rozpoznana. W latach 80-tych i 90-tych tylko dwie grupy badawcze opublikowały wstępne wyniki dotyczące kationowej polimeryzacji laktydu lecz dokładny opis mechanistyczny nie został podany.²⁵⁻²⁷ Nieco później, w serii prac dotyczących kationowej homo- i kopolimeryzacji laktydu prowadzonej w obecności alkoholu postulowano (ale nie udowodniono), że propagacja przebiega według mechanizmu AM.^{28,29} Pojawiło się więc pytanie, dlaczego mechanizm AM dominuje w warunkach kiedy monomer wprowadzony jest do układu polimeryzacyjnego od samego początku. W takim układzie stężenie monomeru jest dużo większe niż stężenie grup hydroksylowych koniecznych do propagacji w mechanizmie AM i teoretycznie możliwa jest propagacja poprzez mechanizm ACE. Zbiór prac przedstawionych w ramach rozprawy habilitacyjnej stanowi próbę wyjaśnienia tej kwestii, jak również ilustruje możliwości wykorzystania kationowej polimeryzacji laktydu do syntezy homo- kopolimerów o różnej architekturze łańcucha.

3. Badania mechanizmu kationowej polimeryzacji L,L-laktydu w roztworze

Badania kationowej polimeryzacji L,L-laktydu przeprowadzono w obecności typowych inicjatorów tzn. silnych kwasów protonowych i kwasów Lewisa [H-3]. Reakcje prowadzono w roztworze stosując chlorek metylenu (CH_2Cl_2) jako rozpuszczalnik, w temperaturze 25°C .

Zmiany stężenia monomeru rejestrowano na podstawie pomiarów skręcalności właściwej mieszaniny polimeryzacyjnej mierzonej polarymetrycznie. Zastosowana metoda pozwoliła określić konwersję oraz wyznaczyć szybkość polimeryzacji dla serii eksperymentów (Tabela 1).

Tabela 1. Parametry polimeryzacji laktydu w obecności typowych inicjatorów polimeryzacji kationowej. [H-3]

Inicjator	$[\text{I}]_0$ (mol/L)	R_p (s^{-1})	Konwersja (%)	Czas
HOSO_2CF_3	0.14	$4.4 \cdot 10^{-3}$	99	17 h
HOSO_2CF_3	0.06	$3.1 \cdot 10^{-3}$	99	20 h
HOSO_2CF_3	0.04	$2.6 \cdot 10^{-3}$	99	28 h
HOSO_2CF_3	0.02	$3.1 \cdot 10^{-4}$	99	8 dni
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$	0.1	$7.5 \cdot 10^{-7}$	99	30 dni
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3 + \text{GP 1.0/0.9}$	0.1	0	0	2 dni
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$	0.1	0	0	2 dni
CF_3COOH	0.1	0	0	2 dni
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	0.1	0	0	2 dni

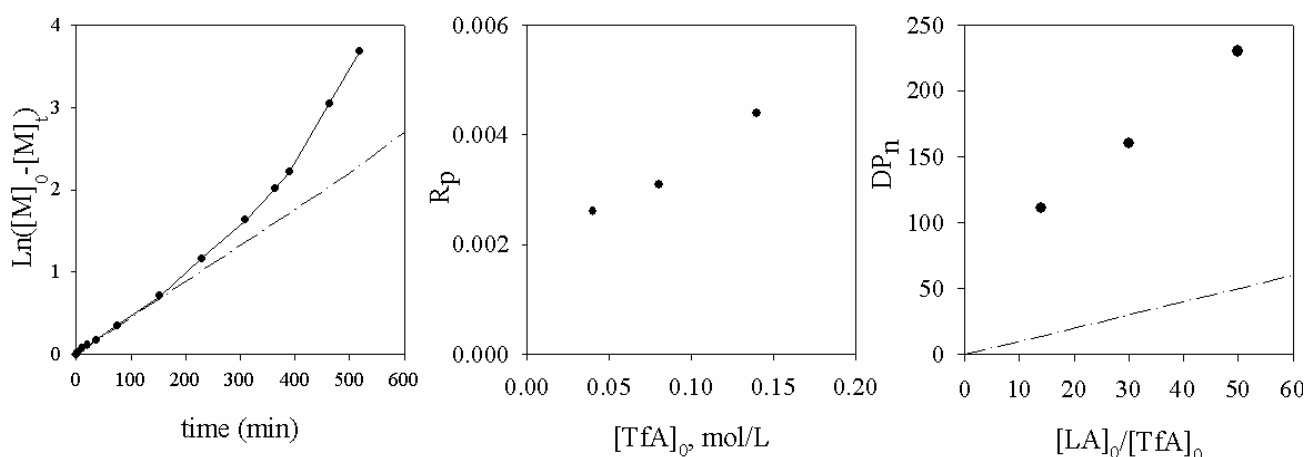
(Warunki: $[\text{LA}] = 2.0 \text{ mol/L}$, 25°C , CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnik)

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w badanych układach, polimeryzacja laktydu przebiega względnie szybko tylko w obecności silnego kwasu protonowego: kwasu trifluorometanosulfonowego (triflatowego, TfA). W przypadku zastosowania estru metylowego kwasu triflatowego zaobserwowano bardzo wolną polimeryzację wymagającą 30 dni dla osiągnięcia pełnej konwersji monomeru. Ponieważ w obecności „gąbki protonowej” (GP) nastąpiło całkowite zahamowanie procesu należy sądzić, że prawdziwym inicjatorem były śladowe ilości kwasu obecne (mimo oczyszczenia na drodze destylacji) w użytym estrze. Słabsze kwasy protonowe (trifluoroctowy) oraz inne inicjatory (takie jak bezwodnik triflatowy czy eterowy kompleks BF_3) nie inicjowały polimeryzacji laktydu w zastosowanych warunkach.

Z wcześniejszych prac wiadomo, że dla większości monomerów heterocyklicznych związki alkilujące lub acylujące jak również kwasy Lewisa są wydajnymi inicjatorami kationowej polimeryzacji przebiegającej z otwarciem pierścienia.³⁰ Tak więc kationowa polimeryzacja najczęściej badanego heterocyklicznego monomeru, tetrahydrofuranu, może być zainicjowana

zarówno przez kwas triflatowy jak również przez jego ester czy przez środki acylujące lub alkilujące. Wyniki otrzymane dla laktydu wskazały, że w podanych warunkach, inicjowanie polimeryzacji obserwuje się wyłącznie w obecności kwasów protonowych, ale nie w obecności kwasów Lewisa lub środków alkilujących.

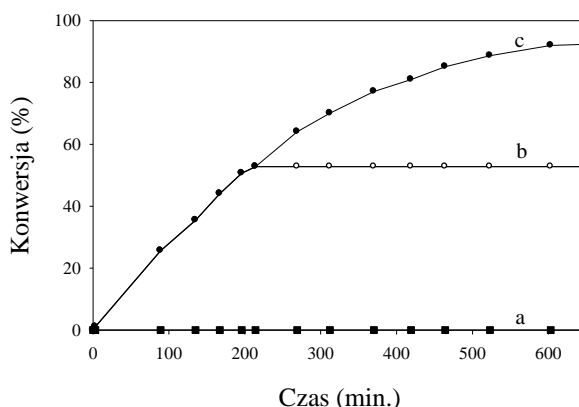
Dla kationowej polimeryzacji laktydu prowadzonej w obecności kwasu triflatowego wyznaczono zależności kinetyczne, zbadano zależność szybkości polimeryzacji od stężenia użytego kwasu oraz zależność wyznaczonego ciężaru cząsteczkowego od teoretycznego ciężaru cząsteczkowego (Rysunek 1).



Rysunek 1. Zależność $\ln ([M]_0/[M]_t)$ od czasu (a), szybkości polimeryzacji od stężenia kwasu triflatowego (b), porównania teoretycznego stopnia polimeryzacji z rzeczywistym (c), w kationowej polimeryzacji laktydu inicjowanej kwasem triflatowym.

Uzyskane zależności kinetyczne wskazały na wyraźne odchylenie od prostoliniowości co może oznaczać wzrost stałej szybkości propagacji lub wzrost stężenia centrów aktywnych w trakcie procesu. Wyznaczona zależność szybkości polimeryzacji laktydu od stężenia użytego inicjatora wykazała brak wprost proporcjonalnej zależności. Dodatkowo stwierdzono, że ciężary cząsteczkowe otrzymanych polimerów są dużo większe niż teoretyczne ciężary cząsteczkowe, wyznaczone ze stosunku stężenia monomeru do stężenia użytego kwasu. Przedstawione zależności nie były więc zgodne z założeniami schematu polimeryzacyjnego typowego dla mechanizmu Aktywnego Końca Łańcucha, w którym jedna cząsteczka kwasu inicjuje wzrost jednego łańcucha polimerowego.

Aby wyjaśnić rolę kwasu w procesie, kationową polimeryzację laktydu przeprowadzono w obecności gąbki protonowej - substancji, która wiąże protony obecne w układzie, nie oddziałuje natomiast z jonami oksoniowymi.



Rysunek 2. Zależność konwersji monomeru od czasu w kationowej polimeryzacji laktydu prowadzonej w: (a) obecności gąbki protonowej wprowadzonej od początku polimeryzacji, (b) obecności gąbki protonowej dodanej przy ok. 50% konwersji laktydu, (c) bez wprowadzania gąbki protonowej.

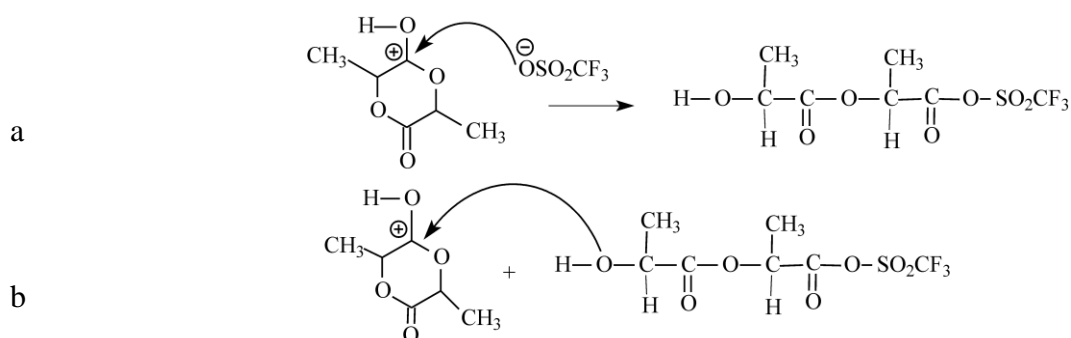
Zaobserwowano silną zależność przebiegu polimeryzacji od obecności gąbki protonowej w układzie polimeryzacyjnym co obrazuje Rysunek 2. W przypadku gdy GP wprowadzona była od początku procesu następowało całkowite zahamowanie polimeryzacji. W sytuacji, kiedy GP dodana była po czasie odpowiadającym około 50% konwersji, a więc na etapie, kiedy w polimeryzacji według mechanizmu ACE, cały kwas powinien być wykorzystany na wytworzenie trzeciorzędowych jonów oksoniowych, polimeryzacja również była zahamowana. Bez dodawania GP polimeryzacja przebiegała z dużą wydajnością (do 90% konwersji monomeru). Taka obserwacja, że GP hamuje wzrost łańcucha również na dość zaawansowanym etapie polimeryzacji wskazywała na to, że centrami aktywnymi w reakcji propagacji są protonowane cząsteczki monomeru (drugorzędowe jony oksoniowe) występujące przy wzroście według mechanizmu Aktywowanego Monomeru a nie trzeciorzędowe jony oksoniowe, tak jak jest to wymagane w mechanizmie Aktywnego Końca Łańcucha.

Struktura centrów aktywnych odpowiedzialnych za wzrost łańcucha polimerowego w kationowej polimeryzacji laktydu inicjowanej kwasem została zbadana w oparciu o opracowaną wcześniej w Zakładzie Chemii Polimerów metodę „pułapkowania” jonów związkami fosforu.³¹ Metoda ta polega na szybkim, ilościowym i nieodwracalnym przekształceniu centrów aktywnych w sole fosfoniowe i obserwacji uzyskanych produktów w widmach ³¹P-NMR. W badanym układzie polimeryzacyjnym drugorzędowe jony oksoniowe (protonowane struktury) w reakcji z trzeciorzędową fosfiną powinny doprowadzić do powstania trzeciorzędowych jonów fosfoniowych, podczas gdy trzeciorzędowe jony oksoniowe powinny zostać przekształcone w czwartorzędowe jony fosfoniowe. Sygnały pochodzące od obydwu typów jonów można obserwować w widmach ³¹P-NMR a tym samym określić udział poszczególnych struktur.

Tabela 2. Przesunięcia chemiczne sygnałów obecnych w widmach ^{31}P -NMR mieszaniny polimeryzacyjnej zakończonej znanym nadmiarem Ph_3P .

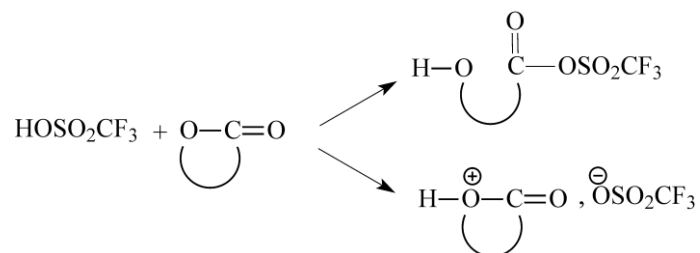
Struktura	Przesunięcie chemiczne związku modelowego	Sygnały obserwowane w mieszaninie polimeryzacyjnej
Ph_3P	-9 ppm	obecny
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}$	7 ppm	obecny
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{R}$	10 ppm	nieobecny

Przesunięcia chemiczne sygnałów pochodzących od poszczególnych struktur (wolnej fosfiny, protonowanej fosfiny i czwartorzędowej soli fosfoniowej) zostały ustalone w odpowiednich układach modelowych. Następnie analizie poddano widma ^{31}P -NMR uzyskane dla mieszaniny polimeryzacyjnej laktydu zakończonej znanym nadmiarem Ph_3P . W otrzymanych widmach stwierdzono obecność jedynie sygnałów od protonowanej fosfiny i wolnej fosfiny zastosowanej w nadmiarze. Uzyskany wynik wykazał, że w kationowej polimeryzacji laktydu w propagacji bierze udział wyłącznie protonowany monomer. To spostrzeżenie, w powiązaniu z obserwowanym wpływem gąbki protonowej doprowadziło do konkluzji, że kationowa polimeryzacja laktydu inicjowana kwasem protonowym przebiega według mechanizmu AM nawet bez wprowadzania małowcząsteczkowego alkoholu do układu reakcyjnego. Konieczne do tego typu propagacji grupy hydroksylowe zostają utworzone w wyniku otwarcia protonowanego pierścienia laktydu, jak to przedstawiono na Schemacie 3a. Z drugiej strony protonowanie pierścienia jest konieczne, aby mogło nastąpić włączenie monomeru w łańcuch polimeru (Schemat 3b).



Schemat 3. Powstawanie grup hydroksylowych oraz propagacja według mechanizmu AM w kationowej polimeryzacji laktydu.

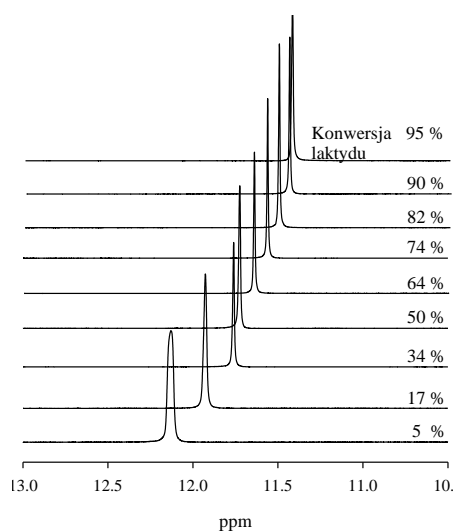
Tak więc kwas protonowy w kationowej polimeryzacji laktydu odgrywa podwójną rolę: prekursora inicjatora umożliwiając powstawanie w układzie grup hydroksylowych oraz katalizatora-umożliwiający wytworzenie aktywowanej cząsteczki monomeru (Schemat 4).



Schemat 4. Podwójna rola kwasu triflatowego w kationowej polimeryzacji laktydu.

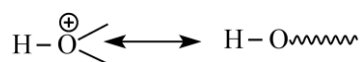
Udział protonu pochodzącego z kwasu w dwóch reakcjach jednocześnie może tłumaczyć przedstawione wcześniej obserwacje: krzywoliniowość wykresu kinetycznego, brak wprost proporcjonalnej zależności szybkości polimeryzacji od stężenia kwasu oraz brak zgodności teoretycznych i oznaczonych ciężarów cząsteczkowych.

Postulowany przebieg kationowej polimeryzacji laktydu według mechanizmu AM wymaga obecności w układzie grup hydroksylowych i protonowanego monomeru. Jeżeli grupy hydroksylowe i jony H⁺ są obecne w układzie to następuje szybka wymiana protonów, którą można zaobserwować przy pomocy techniki rezonansu magnetycznego. Analiza widm ¹H-NMR mieszaniny reakcyjnej wykonanych na różnych etapach polimeryzacji pozwoliła zidentyfikować sygnał o uśrednionym przesunięciu chemicznym pomiędzy przesunięciem chemicznym protonu w drugorzędowym jonie oksoniowym (H⁺-O<) i protonu w grupie hydroksylowej (HO-) [H-6].



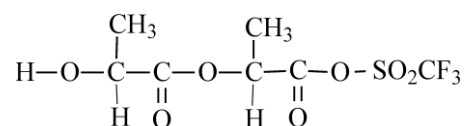
Rysunek 3. Zmiany przesunięcia chemicznego kwasowego protonu w widmach ¹H-NMR w trakcie kationowej homopolimeryzacji laktydu.

Mimo że precyzyjna analiza kinetyki polimeryzacji nie była możliwa to ta obserwacja potwierdziła, że zarówno protonowane struktury jak i grupy hydroksylowe są obecne w układzie a ich wzajemna proporcja jest zmienna w czasie. Należy tego oczekiwać ponieważ reakcja wymiany protonów (Schemat 5) jest odwracalna i położenie stanu równowagi może się zmieniać ze zmianą środowiska reakcji w wyniku przereagowania monomeru. Obserwowane w trakcie polimeryzacji przesunięcie sygnału w stronę wyższego pola wskazuje na to, że udział grup hydroksylowych rośnie.



Schemat 5. Schemat wymiany protonów między grupą hydroksylową a monomerem w kationowej polimeryzacji według mechanizmu AM.

Wyniki badań opisanych w pracach [H-3] oraz [H-6] pozwoliły ustalić mechanizm kationowej polimeryzacji laktydu. Stwierdzono, że kwas protonowy pełni złożoną rolę zarówno w inicjowaniu jak i w aktywowaniu monomeru. Część kwasu odpowiedzialna jest za utworzenie liniowego unimeru zakończonych z jednej strony grupą hydroksylową a z drugiej mieszanym bezwodnikiem.



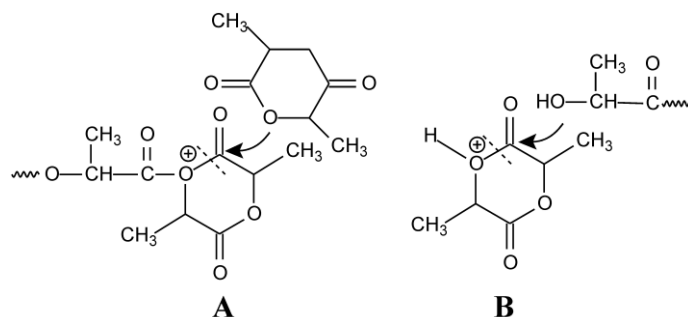
Schemat 6. Budowa produktu otwarcia pierścienia LA pod wpływem działania kwasu protonowego.

Część kwasu bierze udział w protonowaniu monomeru umożliwiając wzrost łańcucha według mechanizmu AM w wyniku ataku grupy hydroksylowej na aktywowany laktyd.

Pojawiło się pytanie dlaczego w kationowej polimeryzacji laktydu, w odróżnieniu do typowej kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia innych monomerów heterocyklicznych zawierających atom tlenu, propagacja według mechanizmu AM tak bardzo przeważa nad propagacją według mechanizmu ACE. Jednym z czynników decydującym o przewadze mechanizmu AM może być mała zasadowość (a w konsekwencji nukleofilowość) estrów w porównaniu do eterów i alkoholi.³² Ponieważ to, w jakim stopniu mechanizm AM konkuruje z mechanizmem ACE zależy od względnej nukleofilowości monomeru i grupy -OH, mała nukleofilowość laktydu powoduje, że reakcja protonowanego laktydu z grupą hydroksylową jest preferowana.

Innym czynnikiem wpływającym na mechanizm propagacji może być czynnik steryczny. Cząsteczka laktydu jest dość rozbudowana- zawiera cztery podstawniki: dwie grupy metylowe oraz dwa karbonylowe atomy węgla. W przypadku propagacji według mechanizmu ACE struktura

ewentualnego stanu przejściowego byłaby bardzo zatłoczona, jak to przedstawiono na Schemacie 7A. Stan przejściowy dla propagacji według mechanizmu AM wymagający zbliżenia się grupy hydroksylowej z końca łańcucha polimeru do cząsteczki aktywowanego laktydu jest znacznie ułatwiony ze względu na mniejszą zawadę przestrzenną, jak to pokazano na Schemacie 7B.



Schemat 7. Schemat przedstawiający stan przejściowy w reakcji propagacji zachodzącej według mechanizmu ACE (A) oraz AM (B).

Wyniki badań kationowej polimeryzacji laktydu inicjowanej kwasem triflatowym [H-3] wykazały, że propagacja według mechanizmu AM dominuje nawet w warunkach, gdy stężenie laktydu jest dużo większe niż stężenie grup hydroksylowych $[LA] \gg [HO-]$.

4. Kationowa polimeryzacja L,L-laktydu w stopie monomeru

Powodzenie uzyskane dla procesów prowadzonych w rozpuszczalniku zachęciło do dalszych badań kationowej polimeryzacji laktydu w warunkach maksymalnego stężenia monomeru czyli do przeprowadzenia reakcji w stopie monomeru.

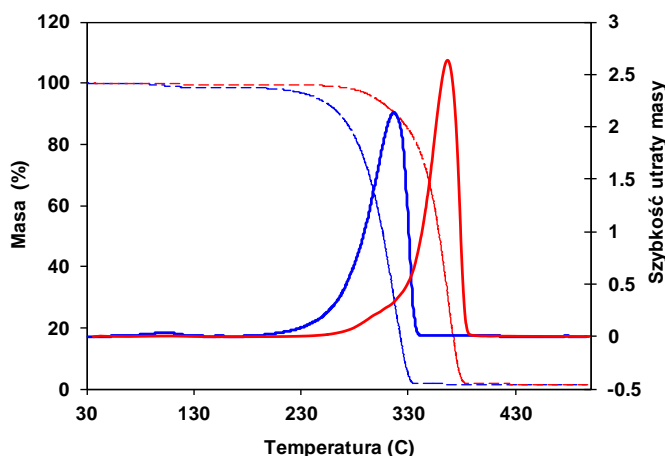
Ze względu na temperaturę topnienia laktydu (98 °C) polimeryzację w stopie należało prowadzić w temperaturach dużo wyższych niż polimeryzację w roztworze. Badania kationowej polimeryzacji laktydu w stopie monomeru prowadzono w zakresie temperatur 120-160 °C w obecności kwasu triflatowego [H-4]. W temperaturze 120 °C, przy stosunku laktydu do kwasu $[LA]/[CF_3SO_2OH] = 4.24 \cdot 10^2$ konwersję monomeru równą 92 % uzyskano po 8 godzinach. Analiza GPC wykonana na różnych etapach procesu wykazała, że w tych warunkach, tak jak to pokazano w Tabeli 3, ciężar cząsteczkowa polimeru nie wzrastała wraz z postępem polimeryzacji.

Tabela 3. Kationowa polimeryzacja L,L-laktydu w stopie monomeru inicjowana kwasem $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. (temp 120 °C.)

Czas, (min)	Konwersja, (%)	M_n GPC (PSt)	M_n MALLS	M_w/M_n
90	46	20 650	22 300	1.80
150	63	21 700	23 330	1.95
290	74	18 300	24 500	2.35
500	92	15 200	20 720	2.65

W serii eksperymentów przeprowadzonych przy stosunku $[\text{LA}]/[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}]$ utrzymanym w zakresie od $4 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^3$ odpowiadającym ciężarom cząsteczkowym $6 \cdot 10^4$ do $1.4 \cdot 10^5$ uzyskano polimery o ciężarach cząsteczkowych od $1.5 \cdot 10^4$ do $2.5 \cdot 10^4$, a więc niezależnie od zastosowanych warunków, znacząco mniejszych od teoretycznych ciężarów cząsteczkowych. Dodatkowo, we wszystkich chromatogramach GPC występował „ogon” w zakresie charakterystycznym dla małych ciężarów cząsteczkowych. Wyniki uzyskane z analizy GPC wskazywały więc na obecność w układzie reakcji ubocznych, hamujących wzrost łańcucha polimerowego.

W dalszym etapie, produkty otrzymane w kationowej polimeryzacji laktydu prowadzonej w bloku poddano analizie TGA (rezultaty przedstawia Rysunek 4). Stwierdzono, że pomimo względnie małych ciężarów cząsteczkowych (ok. $2 \cdot 10^4$) polimery laktydu uzyskane w opisywanym procesie wykazują dużo większą odporność termiczną niż liniowe analogi o zbliżonych ciężarach cząsteczkowych otrzymane w typowej polimeryzacji koordynacyjnej prowadzonej w obecności oktanianu cyny.

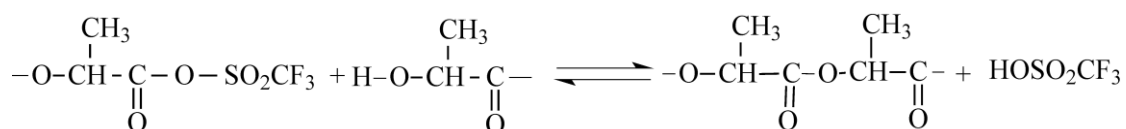


Rysunek 4. Porównanie krzywych TGA (całkowej i różniczkowej) dla polilaktydu otrzymanego w polimeryzacji koordynacyjnej ($M_n = 4 \cdot 10^4$, kolor niebieski) oraz dla polilaktydu otrzymanego w polimeryzacji kationowej inicjowanej kwasem $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($M_n = 2.5 \cdot 10^4$, kolor czerwony).

Z wcześniejszych badań było wiadomo, że odporność termiczna PLA zależy od struktury grup końcowych, architektury makrocząsteczki oraz ciężaru cząsteczkowego.³³⁻³⁶ Przykładowo dla PLA otrzymanego w układzie inicjującym Sn(Oct)₂/BuOH (czyli zakończonego grupami Bu(O)CO- oraz -OH) położenie maksimum pików w analizie TGA w zależności od ciężaru cząsteczkowego zmienia się od 320 °C przy $M_n \sim 6.5 \cdot 10^4$ do 368 °C przy $M_n \sim 6.5 \cdot 10^5$. Jest to wynikiem większego udziału grup końcowych w polimerach o mniejszych ciężarach cząsteczkowych. Po przekształceniu grupy hydroksylowej w estrową (w z reakcji chlorkiem oktylu) maksimum pików rozkładu występuje przy maksimum 370 °C bez względu na ciężar cząsteczkowy PLA.³⁵

Obserwowana, wysoka temperatura rozkładu (maksimum pików na krzywej TGA ~ 365 °C) PLA otrzymanego w kationowej polimeryzacji o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym była więc nieoczekiwana i wskazywała, że uzyskano trwałość termiczną zbliżoną do górnego limitu charakterystycznego dla łańcuchów PLA, w których udział grup końcowych jest bardzo mały (tak jak dla wielkocząsteczkowych polimerów) lub polimerów z efektywnie zablokowanymi grupami końcowymi.

W badanym układzie łańcuchy PLA powinny być zakończone grupami hydroksylowymi oraz grupami mieszanego bezwodnika (-OH oraz -C(O)SO₂CF₃) i trudno sobie wyobrazić reakcję, która doprowadziłaby do ich przekształcenia w wyjątkowo trwałe grupy końcowe zdolne do skutecznego zahamowania degradacji termicznej. Możliwa jest natomiast reakcja grup -OH z mieszanym bezwodnikiem prowadząca do utworzenia wiązania estrowego oraz uwolnienia kwasu triflatowego (Schemat 8).



Schemat 8. Reakcja grup końcowych w kationowej polimeryzacji L,L-laktydu inicjowanej kwasem CF₃SO₂OH.

Międzycząsteczkowa reakcja grup końcowych prowadziłaby do łączenia się łańcuchów i odpowiadałaby za wzrost ciężaru cząsteczkowego, podczas gdy wewnątrzcząsteczkowa reakcja prowadziłaby do powstawania cyklicznych makrocząsteczek. Ponieważ wyznaczone ciężary cząsteczkowe otrzymanego PLA są niewielkie (w zakresie 20 000) należy przypuszczać, że obserwowana wysoka odporność termiczna produktu jest efektem dużego udziału makrocząsteczek o budowie cyklicznej.

Hipoteza cyklicznej struktury PLA została zweryfikowana poprzez zbadanie stabilności hydrolitycznej polimerów laktydu otrzymanych kationowo. Porównanie szybkości hydrolizy PLA otrzymanego w polimeryzacji kationowej z szybkością hydrolizy liniowego PLA otrzymanego koordynacyjnie o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym wykazało, że ten pierwszy hydrolizuje znacznie wolniej od tego drugiego (rysunek 2 w publikacji H-4). Ponieważ proces hydrolizy rozpoczyna się od grup końcowych łańcucha PLA niewielka szybkość hydrolizy polimeru otrzymanego w procesie kationowym świadczy o znacznie mniejszym udziale grup końcowych pomimo zbliżonych ciężarów cząsteczkowych.

Te obserwacje potwierdziły odmienną strukturę PLA otrzymanego w procesie kationowym od liniowego PLA uzyskanego w typowym układzie ROH/oktanian cyny.

Wyniki badań kationowej polimeryzacji laktydu prowadzonej w stopie monomeru [H-4], w obecności kwasu triflatowego wskazały na możliwość otrzymania PLA o ciekawych właściwościach fizyko-chemicznych, jednakże w tych warunkach kontrola ciężarów cząsteczkowych uzyskanych polimerów była utrudniona ze względu na reakcje uboczne. Proces nie może być więc wykorzystany do otrzymywania PLA o stopniach polimeryzacji określonych przez stosunek monomeru do inicjatora. Z tego względu interesujące było zbadanie przebiegu kationowej polimeryzacji laktydu w obecności małowcząsteczkowego alkoholu, który pełniłby rolę inicjatora, natomiast kwas protonowy służyłby wyłącznie jako katalizator do protonowania monomeru.

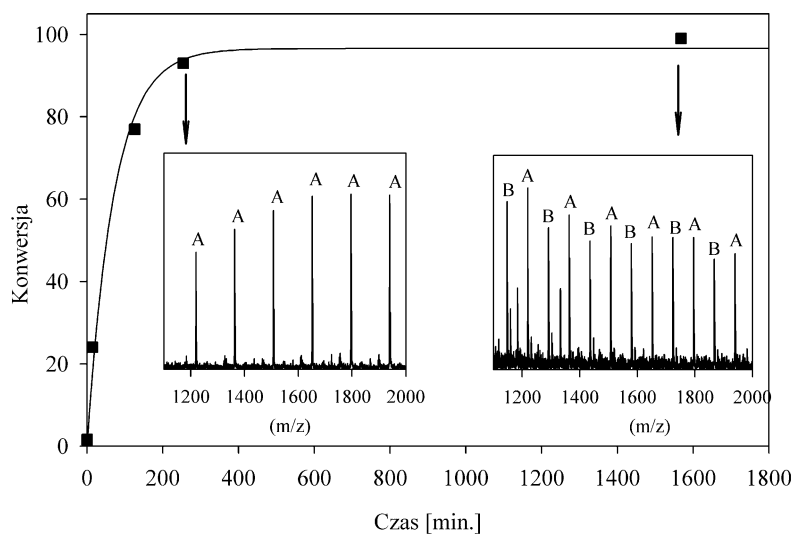
5. Kationowa polimeryzacja L,L-laktydu w roztworze, w obecności alkoholu

Badania kationowej homopolimeryzacji laktydu w obecności izopropanolu oraz kwasu triflatowego, przeprowadzono w temperaturze 35 °C, stosując chlorek metylenu jako rozpuszczalnik [H-1].

W celu ustalenia struktury otrzymanych produktów zastosowano niewielkie proporcje monomeru do alkoholu umożliwiające syntezę polimerów o małych ciężarach cząsteczkowych. W celach porównawczych, równolegle, przeprowadzono kationową polimeryzację innego cyklicznego estru – ϵ -kaprolaktanu, którego polimeryzacja z zastosowaniem mechanizmu koordynującego jest bardzo dobrze zbadana. Na podstawie analizy chromatogramów GPC otrzymanych produktów stwierdzono, że zarówno homopolimeryzacja laktydu jak i kaprolaktanu, w zastosowanych warunkach, prowadzi praktycznie do całkowitej konwersji monomerów. W efekcie otrzymano homopolimery o kontrolowanych ciężarach cząsteczkowych, określonych przez stosunek użytego inicjatora\alkoholu do monomeru i względnie wąskim rozrzucie ciężarów cząsteczkowych ($\bar{M}_{PLA}= 1.4$, $\bar{M}_{PCL}=1.1$).

Budowa uzyskanych homopolimerów została potwierdzona w oparciu o analizę widm MALDI-TOF. Ponieważ formalnie można przyjąć, że w mechanizmie AM łańcuch polimerowy powstaje w wyniku włączania cząsteczek monomeru pomiędzy wiązanie RO-H w alkoholu, który pełni rolę inicjatora, na każdym etapie polimeryzacji obecne są makrocząsteczki zawierające grupy końcowe pochodzące od inicjatora.

W widmie MALDI-TOF homopolimeru laktydu zaobserwowano serię sygnałów od makrocząsteczek posiadających oczekiwane grupy końcowe: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ oraz $-\text{OH}$ pochodzące od użytego alkoholu. Dodatkowo, obecne były sygnały od nieparzystych sekwencji kwasu mlekowego, które zostały wytworzone w wyniku reakcji transestryfikacji. Widma MALDI-TOF wykonane na różnych etapach polimeryzacji laktydu pozwoliły monitorować postęp reakcji transestryfikacji i stwierdzić, że w badanym układzie reakcje transestryfikacji są względnie wolne w porównaniu do reakcji propagacji. Możliwe jest zatem zakończenie polimeryzacji przy dużej konwersji monomeru bez widocznego udziału reakcji ubocznych. Niemniej jednak, jeżeli mieszanina polimeryzacyjna przetrzymywana jest dłużej udział reakcji transestryfikacji rośnie (Rysunek 5).



Rysunek 5. Widma MALDI-TOF polilaktydu otrzymanego na różnych etapach kationowej polimeryzacji.

W widmie MALDI-TOF polikaprolaktanu zarejestrowano jedną populację sygnałów pochodzących od makrocząsteczek zawierających wyłącznie grupy końcowe wprowadzone przez inicjator.

Wyniki uzyskane dla kationowej homopolimeryzacji laktydu przebiegającej w obecności izopropanolu jako inicjatora i kwasu triflatowego jednoznacznie wskazały na możliwość syntezy homopolimerów w kontrolowanym procesie według mechanizmu AM, w którym ciężary cząsteczkowe polimerów określone są przez stosunek stężenia monomeru do stężenia użytego alkoholu. W polimeryzacji nie obserwowano produktów reakcji cyklizacji ze względu na inną

budowę grup końcowych. Struktura końca łańcucha otrzymanego polilaktydu określona była przez budowę zastosowanego alkoholu.

Mimo, że polimeryzacja według mechanizmu AM generalnie przebiega zgodnie ze schematem polimeryzacji żyjącej to jej kinetyczny opis jest dużo bardziej złożony niż dla konwencjonalnej polimeryzacji żyjącej. W mechanizmie AM propagacja następuje w wyniku reakcji pomiędzy protonowanym monomerem a grupą hydroksylową, tak jak to pokazano na Schemacie 1. Szybkość polimeryzacji (a więc szybkość zużywania się monomeru) nie jest wprost powiązana ze stężeniem monomeru ale zależy od stężenia jego protonowanej formy.⁸

$$-d[M]/dt = k[H-M^+][HO^-]$$

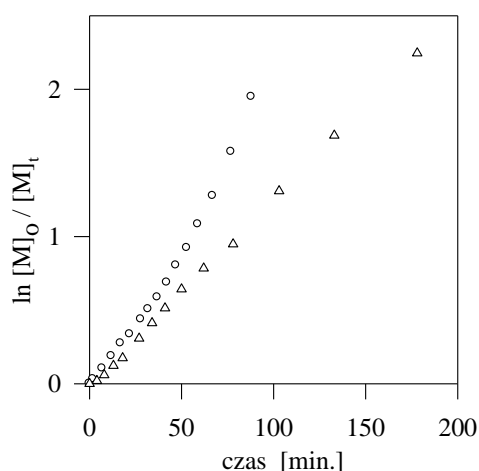
Kwas protonuje monomer, jednostki polimerowe oraz grupy hydroksylowe. Udział protonowanego monomeru określony jest złożoną zależnością wiążącą odpowiednie stałe równowagi protonowania monomeru, jednostek polimeru oraz grupy hydroksylowej, co opisuje równanie przedstawione poniżej.

$$[H-M^+] = \frac{[H^+][M]}{[M] + [P] K_P/K_M + [HO^-] K_{HO^-}/K_M}$$

Gdzie $[H^+]$ - całkowite stężenie kwasu, $[P]$ - stężenie jednostek polimeru, $[OH^-]$ - stężenie grup hydroksylowych

K_M , K_P , K_{HO^-} - odpowiednie stałe równowagi protonowania monomeru, jednostek polimeru oraz grup hydroksylowych.

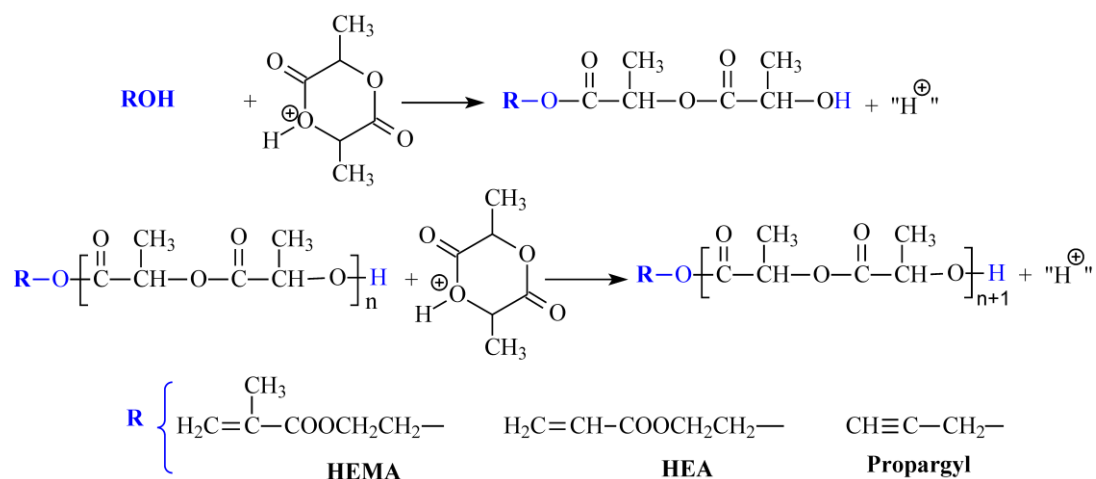
Stałe równowagi są funkcją zasadowości. Ostatecznie stężenie protonowanego monomeru jest wprost proporcjonalne do stężenia monomeru, jeśli zasadowość monomeru jest taka sama jak zasadowość jednostek w łańcuchu polimeru. W takim przypadku wykres zależności kinetycznej $\ln([M]_0/[M]_t)$ od czasu powinien mieć charakter prostoliniowy. W innym przypadku powinno występować odstępstwo od prostoliniowości: przy czym zakrzywienie ku górze obserwuje się w przypadku jeśli zasadowość monomeru jest dużo większa niż zasadowość jednostki powtarzalnej w łańcuchu polimeru a zakrzywienie ku dołowi w układzie przeciwnym. Uzyskany wykres zależności kinetycznej dla kationowej polimeryzacji laktydu przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Kinetyka kationowej homopolimeryzacji L,L-laktydu i ϵ -kaprolaktonu (L,L-laktyd – Δ , ϵ -kaprolakton- o).

Wykres kinetyczny dla kationowej polimeryzacji laktydu jest prostoliniowy podczas gdy dla polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu obserwuje się lekkie zakrzywienie linii ku górze. Taka zależność wskazuje, że zasadowość monomerycznego laktydu jest zbliżona do zasadowości jednostki w polimerze podczas gdy dla ϵ -kaprolaktonu zasadowość monomeru jest większa niż zasadowość jednostki powtarzalnej w polimerze. Przeprowadzone badania kinetyczne wykazały, że w zastosowanych warunkach szybkość homopolimeryzacji ϵ -kaprolaktonu jest nieco wyższa niż szybkość homopolimeryzacji laktydu.

Przedstawione wyniki wskazują, że kationowa polimeryzacja LA prowadzona w obecności alkoholu jako inicjatora i kwasu protonowego jako katalizatora umożliwia syntezę oligomerów PLA o żądanych ciężarach cząsteczkowych i architekturze łańcucha. Ponieważ struktura zastosowanego inicjatora zachowana jest w grupie końcowej polimeru mechanizm kationowej polimeryzacji laktydu otwiera drogę do funkcjonalizacji jeżeli w roli inicjatora wystąpi alkohol posiadający obok grupy hydroksylowej inną reaktywną grupę funkcyjną. Możliwość wprowadzenia reaktywnych/funkcyjnych grup końcowych do struktury PLA sprawdzono prowadząc kationową polimeryzację laktydu w obecności alkoholi zawierających nienasycone grupy: akrylowe, metakrylowe i propargylowe. Grupy te są trwałe wobec katalizatorów kwasowych (w przeciwieństwie do katalizatorów o charakterze zasadowym) co sprawia, że zostają one w pełni zachowane. Przebieg polimeryzacji przedstawia Schemat 9.



Schemat 9. Schemat syntezy makromonomerów PLA w kationowej polimeryzacji według mechanizmu AM.

Na podstawie analiz GPC oraz widm $^1\text{H-NMR}$ stwierdzono, że inicjowanie kationowej polimeryzacji laktydu przebiega z dobrą wydajnością i prowadzi do otrzymania produktów o kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym i strukturze. W rezultacie, zastosowana metoda umożliwiła syntezę oligomerów laktydu zawierających reaktywną, nienasyconą grupę z jednej strony łańcucha i grupę hydroksylową z drugiego końca.

Tabela 6. Kationowa homopolimeryzacja L,L-laktydu inicjowana funkcyjnymi alkoholami i katalizowana $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Inicjator	[LA] ₀ (mol/L)	[I] ₀ (mol/L)	Czas (h)	Konwersja (%)	M _n		
					Teor.	$^1\text{H NMR}$	M _w /M _n
HEMA	1.8	0.20	3	96	1 380	1 340	1.7
HEMA	3.5	0.20	24	98	2 480	2 350	1.5
HEMA	3.5	0.10	72	99	5 120	5 280	1.3
HEMA*	1.8	0.10	19	95	2 590	2 630	2.0
HEA	3.5	0.20	3	97	2 440	1 920	1.7
Propargyl-OH	4.0	0.12	28	95	4 750	4 370	1.3
Propargyl-OH	4.0	0.19	5	92	2 760	2 310	1.2

Warunki: CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnik, temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$, $[-\text{OH}]/[\text{TfA}] = 2.5$

Reakcje trans estryfikacji, które są typowe dla polimeryzacji cyklicznych estrów mogą być łatwo wyeliminowane przez odpowiednie dobranie właściwego czasu reakcji.

Należy podkreślić, że żądaną funkcjonalizację PLA uzyskano na drodze jednoetapowej syntezy przeprowadzonej w łagodnych warunkach, w oparciu o łatwo dostępne odczynniki.

Reaktywność otrzymanych makromonomerów PLA zakończonych grupami akrylowymi i metakrylowymi potwierdzono w rodnikowej kopolimeryzacji z akrylanem t-butyłu uzyskując odpowiednie kopolimery szczepione. PLA zawierający wiązania potrójne na końcu łańcucha poddano reakcji sprzęgania z modelowym azydkiem na drodze cykloaddycji Huisgena (reakcja typu „klik”) co wykazało użyteczność tych grup w dalszych reakcjach umożliwiających postpolimeryzacyjną modyfikację polimeru.

Ten fragment badań, przedstawiony w pracy [H-5], potwierdził możliwość zastosowania kationowej polimeryzacji LA według mechanizmu AM do syntezy reaktywnych oligomerów laktydu (makromonomerów), które zdolne są do kopolimeryzacji rodnikowej.

6. Kationowa kopolimeryzacja L,L-laktydu w roztworze, w obecności alkoholu

6.1 Kopolimeryzacja L,L-laktydu z ϵ -kaprolaktonem

Jedną z metod modyfikacji właściwości polimerów jest wprowadzenie jednostek innego monomeru w procesie kopolimeryzacji. W kontekście prowadzonych badań interesujące było zbadanie możliwości otrzymywania kopolimerów L,L-laktydu na drodze kationowej kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia z udziałem innych cyklicznych estrów. Do badań wytypowano dwa komonomery różniące się rozmiarem pierścienia: ϵ -kaprolakton (siedmioczłonowy pierścień) oraz β -butyrolakton (czteroczłonowy pierścień).

Kationową kopolimeryzację laktydu i ϵ -kaprolaktonu przeprowadzono w obecności alkoholu izopropylowego i kwasu triflatowego, w warunkach zbadanych wcześniej dla homopolimeryzacji tych komonomerów [H-1]. Na podstawie serii eksperymentów przy różnym składzie mieszaniny reakcyjnej stwierdzono, że w zastosowanych warunkach kopolimeryzacja L,L-laktydu z ϵ -kaprolaktonem przebiega z osiągnięciem praktycznie całkowitej konwersji a ciężary cząsteczkowe produktów mogą być kontrolowane przez stosunek stężeń komonomerów do inicjatora. Wyniki polimeryzacji ilustruje Tabela 4.

Tabela 4. Kationowa kopolimeryzacja L,L-laktydu i ϵ -kaprolaktanu inicjowana $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ i katalizowana $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

[LA]/[CL]	Konwersja (%)	M_n			M_w/M_n
		Obl. ^a	GPC ^b	NMR ^c	
0.5/2.5	>95	4 700	4 780	3 700	1.22
1.0/2.0	>95	5 000	5 900	4 020	1.21
1.6/1.0	>95	5 100	5 120	3 400	1.24

Warunki: CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnik, temperatura 35 °C, $[-\text{OH}]/[\text{TfA}] = 2.5$

a- $M_n = ([M]_0 - [M]_t) / [I]$

b- Wartości wyznaczone na podstawie detekcji MALLS

c- Wartości wyznaczone na podstawie porównania intensywności sygnałów pochodzących od jednostek powtarzalnych w łańcuchu głównym i grup końcowych $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$

Aby określić szybkość wbudowywania się komonomerów w łańcuch kopolimeru w kopolimeryzacji kationowej przeprowadzono badania kinetyczne. Uzyskane wyniki wskazały na nieco szybsze włączanie się laktydu w łańcuch kopolimeru niż ϵ -kaprolaktanu.

Na podstawie analizy widm $^{13}\text{C-NMR}$ określono również mikrostrukturę uzyskanych kopolimerów laktydu i ϵ -kaprolaktanu. W zakresie charakterystycznym dla karbonylowego atomu węgla sygnały od poszczególnych sekwencji były dobrze rozdzielone, co umożliwiło analizę rozkładu sekwencji na poziomie triad. Stwierdzono, że przy badanym składzie w otrzymanym kopolimerze obserwuje się tendencje do przemienności. Oznacza to, że udział reakcji transestryfikacji jest niewielki, ponieważ przy znaczącym udziale tych reakcji otrzymuje się produkt wykazujący bezładny rozkład jednostek komonomerów. Dodatkowym dowodem na mały udział reakcji transestryfikacji na tym etapie kopolimeryzacji była nieobecność sygnałów pochodzących od sekwencji zawierających pojedynczą jednostkę kwasu mlekowego, która mogłaby się tworzyć wyłącznie w efekcie transestryfikacji. Ponieważ laktyd jest wbudowywany preferencyjnie w kopolimer, w końcowym etapie procesu mieszanina reakcyjna jest wzbogacona w ϵ -kaprolaktan. Prowadzi to, po osiągnięciu pełnej konwersji komonomerów do kopolimerów zakończonych wyłącznie sekwencjami ϵ -kaprolaktanu z pierwszorzędowymi grupami hydroksylowymi.

6.2 Kationowa kopolimeryzacja L,L-laktydu z β -butyrolaktonem

Kopolimeryzację laktydu i β -butyrolaktanu (BL) przeprowadzono również w obecności alkoholu izopropylowego i kwasu triflatowego [H-7].

Tabela 6. Kationowa kopolimeryzacja laktydu i β -butyrolaktonu inicjowana $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ i katalizowana $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

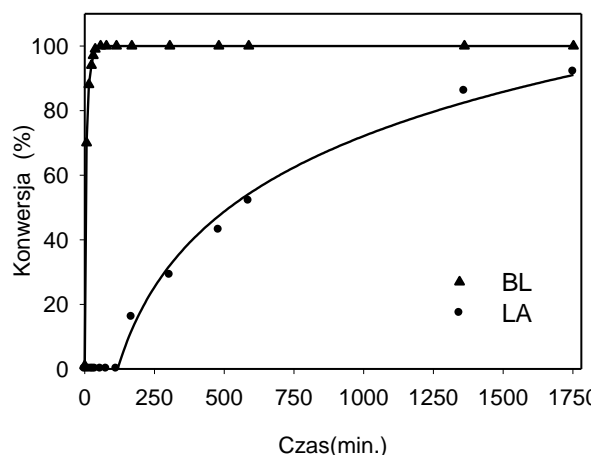
$[\text{BL}]_0/[\text{LA}]_0$	Czas	Konwersja BL (%)	Konwersja LA (%)	M_n teor.	M_n GPC	M_w/M_n
1.8/0.75	175 min.	~100	<3	1550	1915 (1150)*	1.3
	460 min.	~100	48	2010	2210 (1330)	1.4
	27 h	~100	97	2300	3100 (1860)	1.5
1.8/1.8	60 min	~100	0	1550	1800 (1080)	1.5
	320 min.	~100	29	2300	3700 (2220)	1.2
	29 h	~100	95	3900	5700 (3420)	1.2
1.3/2.6	5 dni	~100	96	4700	4800 (2880)	1.7

Warunki: CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnik, temperatura 25 °C, $[-\text{OH}]/[\text{TfA}] = 2.5$

*- w nawiasie podano ciężar cząsteczkowy po uwzględnieniu współczynnika przeliczeniowego stosowanego dla PLA równego 0.6

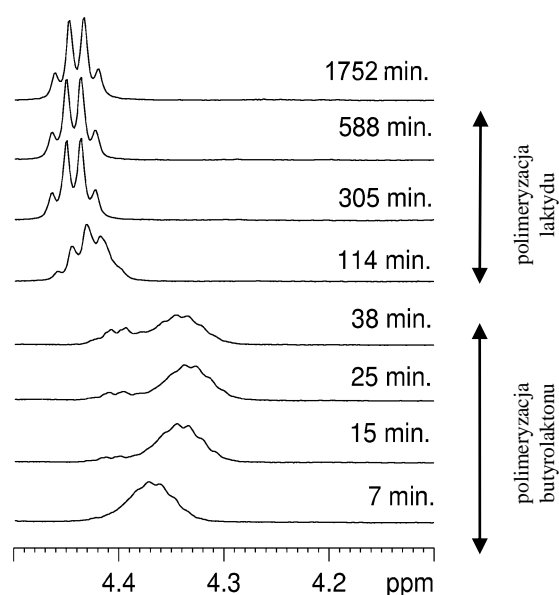
W zastosowanych warunkach przy różnym udziale komonomerów uzyskano prawie ilościowe przereagowanie mieszaniny kopolimeryzacyjnej umożliwiające otrzymanie produktów o różnych ciężarach cząsteczkowych (w zakresie 1000-3400) i różnych składach (Tabela 6).

Przeprowadzone badania kinetyczne pozwoliły zaobserwować, że butyrolakton jest włączany w strukturę polimeru preferencyjnie a dopiero po praktycznie całkowitym wyczerpaniu tego monomeru zaczyna kopolimeryzować laktyd (Rysunek 7).



Rysunek 7. Zależność konwersji komonomerów od czasu w kationowej kopolimeryzacji według Aktywowanego Monomeru (β -butyrolakton – trójkąty, laktyd- kółka).

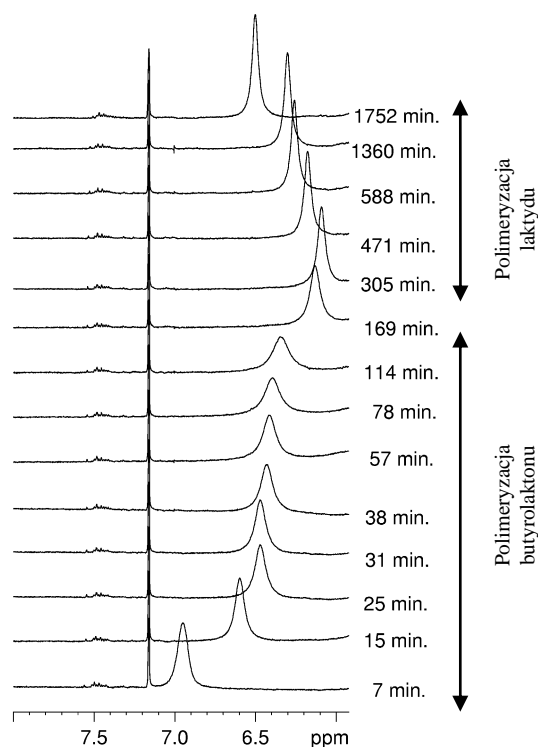
Oznacza to że, w pierwszym etapie następuje utworzenie polibutyrolaktonu (PBL), który działa jako makroinicjator dla laktydu. Tak więc pomimo inicjowania mieszaniny komonomerów proces przebiega w sposób sekwencyjny prowadząc do uzyskania kopolimeru blokowego. Sekwencyjny przebieg kopolimeryzacji został potwierdzony niezależnie różnymi metodami. Dowód, że PBL działa jako makroinicjator polimeryzacji laktydu pochodził z analizy struktury grup końcowych obecnych w układzie reakcyjnym na poszczególnych etapach procesu. W początkowej fazie polimeryzacji w widmach $^1\text{H-NMR}$ obserwowane były jedynie sygnały od grup końcowych PBL. Dopiero po całkowitym przereagowaniu butyrolaktonu i przy zaniku tych grup pojawiły się nowe sygnały od grup końcowych pochodzących od PLA, co ilustruje Rysunek 8.



Rysunek 8. Zmiany sygnałów od grup końcowych obserwowane w widmach $^1\text{H-NMR}$ podczas kationowej kopolimeryzacji L,L-laktydu z β -butyrolaktonem.

Blokowa struktura otrzymanego kopolimeru była odzwierciedlona w widmach $^{13}\text{C-NMR}$ produktów uzyskanych na różnych etapach procesu oraz w przebiegu analizy TGA .

W badaniach tego procesu uzyskano interesujące potwierdzenie, że aktywnymi centrami polimeryzacji są drugorzędowe jony oksoniowe. Kopolimeryzacja BL z LA przebiega w dwóch stadiach – pierwszym polimeryzuje BL a drugim LA. Odpowiednio do tego, zmiany środowiska reakcji nie są ciągłe. Znajduje to odbicie w zależności przesunięcia chemicznego kwasowego protonu od stopnia przereagowania mieszaniny kopolimeryzacyjnej (Rysunek 9).



Rysunek 9. Zmiany przesunięcia chemicznego kwasowego protonu w widmach $^1\text{H-NMR}$ w trakcie kationowej kopolimeryzacji laktydu z β -butyrolaktonem.

W początkowym stadium kopolimeryzacji, na etapie homopolimeryzacji butyrolaktonu zaobserwowano zmianę przesunięcia chemicznego kwasowego protonu od wartości 6.95 ppm do 6.10 ppm. Następnie w stadium w którym polimeryzuje laktyd ponownie następuje zmiana przesunięcia chemicznego- sygnał przesuwa się w stronę wyższych wartości. Oznacza to, że w obu stadiach aktywnym centrum jest protonowany monomer a zmiany przesunięcia chemicznego tego protonu są odbiciem zmian w składzie mieszaniny reakcyjnej.

Wyniki badań kationowej kopolimeryzacji laktydu z butyrolaktonem inicjowanej alkoholem monohydroksylowym i katalizowanej kwasem triflatowym, przedstawione szczegółowo w publikacji [H-7], pozwoliły stwierdzić, że mechanizm AM w opisanych warunkach może otwierać wygodną, jednoetapową drogę do syntezy kopolimerów blokowych zakończonych z jednej strony grupą hydroksylową.

6.3 Synteza telechelicznych kopolimerów L,L-laktydu

Badania kationowej homo- i kopolimeryzacji L,L-laktydu przeprowadzone w obecności alkoholu monohydroksylowego umożliwiły syntezę homopolimerów i kopolimerów o łańcuchu zakończonym z jednej strony grupą hydroksylową. Zastosowanie diolu w roli inicjatora kationowej

kopolimeryzacji laktydu według Mechanizmu AM pozwoliło uzyskać kopolimery laktydu posiadające grupy hydroksylowe z obu stron łańcucha [H-2, H-7].

W kopolimeryzacji L,L-laktydu z ϵ -kaprolaktonem inicjowanej glikolem etylenowym, w zależności od warunków, otrzymano polimeryczne diole o ciężarach cząsteczkowych w zakresie 2 500-10 000 (Tabela 5). Zawartość laktydu była regulowana poprzez dobór składu mieszaniny kopolimeryzacyjnej a ciężary cząsteczkowe zdefiniowane przez stosunek stężeń komonomerów do użytego diolu. Nieco poszerzony rozrzut ciężarów cząsteczkowych otrzymanych kopolimerów wskazywał na udział reakcji transestryfikacji znacząco rosnący wraz z udziałem laktydu w wyjściowej mieszaninie kopolimeryzacyjnej.

Tabela 5. Kationowa kopolimeryzacja L,L-laktydu i ϵ -kaprolaktonu inicjowana HOCH₂CH₂OH i katalizowana CF₃SO₃H.

[LA]	[CL] _o	[HOCH ₂ CH ₂ OH]	Konwersja	M _n teor.	M _n ^a GPC	M _n ^b LS	M _w /M _n
0.8	2.2	0.03	> 99%	11 000	23 000	10 000	1.3
1.5	1.5	0.2	> 99%	1 900	7 200	2 500	1.4
2.4	0.8	0.2	> 99%	2 100	8 000	4 500	1.5

Warunki: CH₂Cl₂ jako rozpuszczalnik, temperatura 35 °C, [-OH]/[TfA]= 2.5

a) Wartości wyznaczone na podstawie kalibracji na polistyren

b) Detekcja MALLS

Ponieważ głównym celem pracy było określenie warunków pozwalających na wydajną syntezę oligodioli zastosowany czas reakcji był względnie długi w celu zapewnienia ilościowej konwersji komonomerów. Jak wykazano wcześniej, wraz z dłuższym czasem polimeryzacji zaznacza się coraz większy udział reakcji transestryfikacji. Efektem reakcji transestryfikacji jest nie tylko poszerzenie rozrzutu ciężarów cząsteczkowych, ale również wymiana segmentalna prowadząca do zmiany pierwotnej mikrostruktury kopolimeru, będącej efektem różnych szybkości kopolimeryzacji komonomerów. W rezultacie wymiany segmentalnej następuje również zmiana proporcji grup końcowych. W celu ilościowego oznaczenia grup końcowych (-LA-OH oraz -CL-OH) przeprowadzono ich silylowanie znanym nadmiarem bis(trimetylosililo)acetamidu (BSA) i wykonano widma ²⁹Si-NMR. Wykorzystując znany nadmiar odczynnika silylującego jako wewnętrzny standard oznaczono zarówno rodzaj grup końcowych jak również wyznaczono ich molowe udziały. Analiza widm ²⁹Si-NMR wykazała duży udział grup hydroksylowych w sąsiedztwie pojedynczej jednostki kwasu mlekowego, która może powstać w wyniku reakcji transestryfikacji.

Kationowa kopolimeryzacja L,L-laktydu z drugim wytypowanym cyklicznym estrem, β -butyrolaktonem, przeprowadzona w obecności butandiolu również pozwoliła otrzymać kopolimer telecheliczny [H-7]. Na podstawie analizy widm $^1\text{H-NMR}$ wykonanych na różnych etapach procesu potwierdzono, że polimeryzacja przebiega dwuetapowo, podobnie jak przy inicjowaniu izopropanolem. W pierwszym etapie zachodziła szybka polimeryzacja butyrolaktonu a następnie wolna polimeryzacja laktydu, co w konsekwencji powinno doprowadzić do otrzymania kopolimeru triblokowego typu ABA zakończonego grupami hydroksylowymi: $\text{HO-[LA]}_a\text{-[BL]}_b\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-[BL]}_c\text{-[LA]}_d\text{-OH}$. Bardziej szczegółowa analiza grup końcowych wykazała że populacja o oczekiwanej strukturze ABA stanowiła 93%.

Podsumowanie

Cykl prac omówionych w rozprawie habilitacyjnej zawiera opis przebiegu kationowej polimeryzacji L,L-laktydu oraz przedstawia możliwości zastosowania tego procesu do otrzymywania homo- i kopolimerów o różnej strukturze

Na wstępie przedstawiono wyniki badań mechanizmu kationowej homopolimeryzacji L,L-laktydu prowadzonej w roztworze. Wykazano, że efektywnymi inicjatorami są silne kwasy protonowe natomiast kwasy Lewisa nie inicjują polimeryzacji. Stwierdzono, że kwas protonowy odgrywa podwójną rolę: jako prekursora inicjatora (poprzez otwarcie protonowanego laktydu i wytworzenie grup hydroksylowych) oraz katalizatora aktywującego monomer poprzez protonowanie pierścienia. W takim układzie propagacja biegnie według mechanizmu AM jako reakcja protonowanego monomeru z hydroksylową grupą końcową rosnącej makrocząsteczki. Ponieważ tylko część kwasu protonowego uczestniczy w wytworzeniu grup hydroksylowych nie ma prostej zależności między stężeniem kwasu a liczbą zainicjowanych cząsteczek. W związku z tym polimeryzacja jest słabo kontrolowana.

W podobny sposób przebiega polimeryzacja inicjowana kwasem w stopie monomeru, którą należy prowadzić w znacznie wyższych temperaturach, powyżej temperatury topnienia monomeru. Otrzymane polimery mają umiarkowane ciężary cząsteczkowe. Jednym z ograniczeń może być wewnątrzcząsteczkowa reakcja pomiędzy grupami końcowymi prowadząca do powstawania cyklicznych makrocząsteczek. Znaczny udział cyklicznego polimeru w produktach polimeryzacji wykazano poprzez obserwację zwiększonej trwałości termicznej i zmniejszonej szybkości hydrolizy polimerów laktydu otrzymanych w kationowej polimeryzacji.

Kationowa polimeryzacja L,L-laktydu nabiera cech polimeryzacji kontrolowanej wówczas, kiedy prowadzi się ją w obecności związków zawierających grupę hydroksylową (alkoholi, dioli). W takich procesach otrzymuje się polimery o ciężarach cząsteczkowych wyznaczonych stosunkiem stężeń monomeru i grup hydroksylowych. Ponieważ grupy końcowe pochodzą z zastosowanego alkoholu (R-... i ...-OH) wprowadzenie odpowiedniej grupy funkcyjnej do alkoholu pozwala na syntezę różnych, reaktywnych oligomerów (makromonomerów). Otrzymano w ten sposób reaktywne oligomery PLA z grupami akrylowymi, metakrylowymi oraz propargylowymi. Natomiast zastosowanie diolu jako inicjatora umożliwiło syntezę oligomerów zakończonych z obu stron grupami hydroksylowymi.

Wykazano, że mechanizm AM działa również w kationowej kopolimeryzacji L,L-laktydu z innymi cyklicznymi estrami. Przebieg kopolimeryzacji zależy od reaktywności i rodzaju pierścienia komonomeru. W kopolimeryzacji z siedmioczłonowym ϵ -kapolaktonem komonomery wbudowują

się ze zbliżonymi szybkościami. Produkt jest kopolimerem wykazującym tendencję do przemienności. Stwierdzono natomiast, że kopolimeryzacja L,L-laktydu z bardziej reaktywnym czterocłonowym β -butyrolaktonem biegnie w dwóch stadiach: w pierwszym etapie pomimo obecności laktydu polimeryzuje β -butyrolakton a dopiero po jego wyczerpaniu, w drugim stadium polimeryzuje laktyd. Taki przebieg procesu prowadzi do otrzymania kopolimeru blokowego. Badania procesu kopolimeryzacji dostarczyły dodatkowych dowodów potwierdzających przebieg propagacji według mechanizmu AM.

Przedstawiony cykl prac systematyzuje wiedzę dotyczącą kationowej polimeryzacji laktydu podając wyjaśnienie powodów, dla których w polimeryzacji dominuje mechanizm Aktywowanego Monomeru oraz pokazuje syntetyczne możliwości tej wciąż mało poznanej metody polimeryzacji.



Literatura

1. Vink E. T. H.; Rabago K. R.; Glassner, D. A.; Gruber P. R. *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003) 403–419.
2. Slomkowski, S.; Penczek, S.; Duda, A. *Polym. Adv. Technol.* (2014), 25, 436–447.
3. Mecerreyes, D.; Jerome, R.; Dubois, P. *Adv. Polym. Sci.* (1998), 147, 1–59.
4. Duda, A.; Penczek, S.; In *Biopolymers: Polyesters II—Properties and Chemical Synthesis*; A. Steinbuchel, Y. Doi, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, (2002); Vol. 3b, Chapter 12, 371–430.
5. Coulembier, O.; Mespouille, L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M.; Dubois, P. *Macromolecules* (2006), 39, 4001–4008.
6. Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, G. G.; Hedrick, J. L. *Chem Rev* (2007), 107, 5813–5840.
7. Jaffredo, C. G.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. *Macromol. Rapid Commun.* (2012), 33, 1938–1944.
8. Penczek, S.; Kubisa, P. *Progr Polym Sci* (1999), 24, 1409–1437.
9. Wojtania, M.; Kubisa, P.; Penczek, S. *Makromol Chem Macromol Symp* 1986, 6, 201.
10. Lagarde, F.; Reibel, L.; Franta, E. *Makromol Chem* 1992, 193, 1087.
11. Yagci, Y.; Schnabel, W. *Angew Makromol Chem* 1999, 270, 38.
12. Ostrauskaite, J.; Biuka, G.; Grazulevicius, J. V.; Stanisauskaite, A. *Eur Polym J* 2000, 36, 2499.
13. Crivello, J. V.; Ortiz, R. A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, 40, 2298.
15. Fujiwara, T.; Makal, U.; Wynne, K. J. *Macromolecules* 2003, 36, 9383.
16. Franta, E.; Kubisa, P.; Refai, J.; Ould Kada, S.; Reibel, L. *Macromol Chem Macromol Symp* 1988, 13, 127.
17. Pan, C. Y.; Liu, Y.; Liu, W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1998, 36, 2899.
18. Okamoto, Y. *Makromol Chem Macromol Symp* 1991, 42, 117.
19. Rozenberg, B. A. *Makromol Chem Macromol Symp* 1992, 60, 177.
20. Shibasaki, Y.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromol Rapid Commun* 1999, 20, 532.
21. Shibasaki, Y.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules* 2000, 33, 3590.
22. Lou, X. D.; Detrembleur, C.; Jerome, R. *Macromolecules* 2002, 35, 1190.
23. Endo, T.; Shibasaki, Y.; Sanda, F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, 40, 2190.
24. Kim, M. S.; Seo, K. S.; Khang, G.; Lee, H. B. *Macromol Rapid Commun* 2005, 26, 643.
25. Kricheldorf, H. R.; Dunsing, R. *Makromol Chem* 1986, 187, 1611–1625.
26. Kricheldorf, H. R.; Kreiser, I. R. *Makromol Chem* 1987, 188, 1861–1873.

27. Rangel, I.; Ricard, M.; Ricard, A. *Macromol Chem Phys* 1994, 195, 3095–3101.
28. Kunioka, M.; Wang, Y.; Onozawa, S. Y. *Macromol Symp* 2005, 224, 167.
29. Bourissou, D.; Martin-Vaca, B.; Dumitrescu, A.; Graullier, M.; Lacombe, F. *Macromolecules* 2005, 38, 9993–9998.
30. Penczek, S.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, K. *Adv Polym Sci* 1980, 37, 15–38.
31. Brzezińska, K.; Chwiałkowska, W.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, K.; Penczek, S. *Makromol Chem* 1977, 178, 2491–2494.
32. Arnett, E. M. In *Progress in Physical Organic Chemistry*; Cohen, S. G.; Streitwieser, A. J.; Taft, R. W., Eds.; Interscience: New York, 1963; Vol. 1, 325–326.
33. Jamshidi, K.; Hyon, S.-H.; Ikada Y. *Polymer* 1988, 29, 2229–2234.
34. Lee, S. H.; Kim, S. H.; Han, Y. K.; Kim, Y. H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2001, 39, 973–985.
35. Libiszowski, J.; Kowalski, A.; Biela, T.; Duda, A. *Polimery (Warsaw)* 2004, 49, 690-697.
36. Fan, Y. J.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Tokiwa, Y.; Mendo, T. *Polym Degrad Stab* 2004, 86, 197–208.

