

## Streszczenie

Opracowano metodę kontrolowanej kopolimeryzacji laktydów z sześciocłonowymi węglanami alifatycznymi, która umożliwiła syntezę kopolimerów laktyd/cykliczny węglan o zadanej z góry mikrostrukturze i założonych masach molowych, ostatecznie dając dostęp do szerokiej gamy biodegradowalnych i biozgodnych materiałów wielkocząsteczkowych o zróżnicowanych właściwościach termo-mechanicznych.

Na wstępie wykazano, że homopolimeryzacji węglanu trimetylenowego (TMC) inicjowanej  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  – typową pochodną anionowo-koordynacyjną nieuchronnie towarzyszą reakcje przeniesienia na makrocząsteczkę, prowadzące do zwiększenia dyspersji powstającego poli(TMC), dysproporcjonowania grup końcowych poli(TMC) oraz powstawania niepożądanego frakcji oligomerów cyklicznych. Zastąpienie w cząsteczce inicjatora dwóch grup izopropoksylowych rozbudowanym przestrzennie dwuzębnym chiralnym ligandem (*S*)-(+)- lub (*R*)-(-)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylbis-(nitrylometylidyno)]-difenolanowym ( $\text{SBO}_2$ ) spowodowało, iż w polimeryzacji inicjowanej  $\text{SBO}_2\text{Al-O}i\text{Pr}$  spowodowało praktycznie ilościowe wyeliminowanie ubocznej reakcji transestryfikacji.

Ze względu na brak wiarygodnych danych dotyczących zależności stężenia równowagowego od temperatury w polimeryzacji TMC i węglanu 2,2'-dimetylotrimetylenowego (DTC) oznaczono standardową entalpię i entropię polimeryzacji tych monomerów. Zbadano również kinetykę homopolimeryzacji TMC i DTC inicjowanych  $\text{SBO}_2\text{Al-O}i\text{Pr}$  oraz wyznaczono odpowiednie stałe szybkości elementarnych reakcji propagacji.

Wyeliminowanie transestryfikacji w kopolimeryzacji cyklicznych węglanów alifatycznych z L,L-laktydem (LA) pozwoliło na opracowanie kontrolowanej syntezy kopolimerów blokowych TMC lub DTC i LA. Otrzymano po raz pierwszy kopolimery diblokowe oraz triblokowe w procesach sekwencyjnej kopolimeryzacji z wykorzystaniem żyjącego polilaktydu (PLA\*) jako makroinicjatora polimeryzacji cyklicznego węglanu. Wykazano ponadto, że bloki PLA i poliwęglanowe połączone są krótkim fragmentem kopolimeru gradientowego, którego powstawanie wynika z obecności nieprzereagowanego komonomerów w stężeniu równowagowym. Na podstawie wyników prac przeprowadzonych w innych laboratoriach dotychczas panowała powszechna opinia, że PLA\* nie jest w ogóle zdolny do inicjowania polimeryzacji cyklicznych węglanów alifatycznych lub, że kopolimeryzacja jest niezwykle wolna i produktami są kopolimery o statystycznej lub beładnej mikrostrukturze.

Wynikiem badań kopolimeryzacji jednoczesnej L,L-LA i TMC było wykazanie po raz pierwszy bezpośredniego wpływu konfiguracji chiralnego inicjatora w kopolimeryzacji achiralnego cyklicznego węglanu z chiralnym L,L-LA na mikrostrukturę kopolimeru. Analizy długości sekwencji poszczególnych jednostek powtarzalnych w funkcji stopnia przereagowania komonomerów oraz widm  $^{13}\text{C}$ -NMR w zakresie absorpcji karbonylowych atomów węgla wskazywały na powstawanie kopolimerów o mikrostrukturach poli(L,L-*stat*-TMC) oraz poli(TMC-*grad*-L,L-LA)-*b*-poli(L,L-LA) w kopolimeryzacjach inicjowanych, odpowiednio, (*S*)-(+)-( $\text{SBO}_2$ )Al-O*iPr* i (*R*)-(-)-( $\text{SBO}_2$ )Al-O*iPr*.

Wykazano więc, że zastosowanie rozbudowanego przestrzennie chiralnego inicjatora w kopolimeryzacji cyklicznych węglanów alifatycznych z laktydem umożliwia precyzyjną syntezę szerokiej gamy kopolimerów - od blokowych do prawie beładnych.