

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA**  
**WYDZIAŁ CHEMICZNY**

**Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Kundys pt. „Biodegradowalne blokowe kopolimery laktydu o strukturze liniowej i gwiazdzistej”.**

Promotor: Prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Promotor pomocniczy: Dr inż. Andrzej Plichta

Celem prezentowanej pracy była synteza liniowych i gwiazdzistych (ko)polimerów blokowych zawierających segmenty polilaktydu (PLA). Produkty te otrzymano w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia *L*-laktydu w obecności oligomerów lub czynników rozgałęziających, które w obecności katalizatora generowały centra aktywne inicjujące polimeryzację laktydu. Syntezy prowadzono metodą polimeryzacji w masie w temperaturze 170-200°C w aparaturze szklanej lub w modelowej aparaturze metalowej stanowiącej miniaturę reaktora stosowanego w przemysłowych procesach polimeryzacji laktydu. W większości badanych układów jako katalizator stosowano 2-etyloheksanianian cyny (II). W pierwszym etapie pracy wykazano, że w obecności tego katalizatora można skutecznie dobudowywać bloki polilaktydu do szerokiej gamy oligoestrów i oligoestrowęglań otrzymywanych w procesach polikondensacji glikolu etylenowego, 1,3-propanodiolu, 1,4-butanodiolu z estrami metylowymi kwasu adypinowego, tereftalowego i węglowego. Reakcje polimeryzacji laktydu zachodziły z wysoką konwersją monomeru, a finalne produkty charakteryzowały się średnimi wagowo masami molowymi rzędu 50-200 kg/mol w zależności od struktury użytych reagentów i sposobu prowadzenia procesu. reakcji. Na podstawie badań chromatograficznych (metodą GPC) i spektroskopowych (<sup>1</sup>H NMR oraz MALDI ToF) otrzymanych produktów wykazano, że proces syntezy nie jest w pełni selektywny i oprócz kopolimerów blokowych powstaje także pewna ilość liniowych oraz cyklicznych homopolimerów laktydu. Strukturę fazową tych mieszanin zbadano metodą kalorymetryczną (DSC). Wykazano, że segmenty polilaktydu są zdolne do krystalizacji, a udział fazy krystalicznej zależy w istotny sposób od historii termicznej próbek. W fazie amorficznej segmenty polilaktydu tworzą jednorodne roztwory z pochodnymi kwasu adypinowego i węglowego, natomiast praktycznie nie mieszają się z blokami, w których występują reszty kwasu tereftalowego. Wprowadzenie do struktury polilaktydu nawet niewielkiej ilości (rzędu 5-10% wag ) odpowiednio dobranych dodatkowych segmentów pozwala znacznie zwiększyć jego elastyczność, a niekiedy także odporność na zrywanie i uderzenia. Ponadto segmenty te przyspieszają proces enzymatycznej biodegradacji PLLA, co

stwarza możliwość wykorzystania otrzymanych materiałów w systemach kontrolowanego uwalniania leków. Najwyższy wzrost szybkości biodegradacji obserwowano dla materiałów z wbudowanymi pochodnymi kwasu adypinowego. Późniejsze bardziej szczegółowe badania przeprowadzone dla polimerów z wbudowanym poli(adypinianem butylenu) miały na celu sprawdzić czy do ich syntezy można użyć jako katalizatory acetyloacetoniany Li, Mg, Ca, Zn, Fe oraz Zr, które według danych literaturowych charakteryzują się znacznie mniejszą toksycznością niż stosowany powszechnie 2-etyloheksanian cyny (II). Okazało się, że rodzaj użytego metalu ma istotny wpływ nie tylko na wydajność procesu i masy molowe produktów, ale także na proces racemizacji segmentów polilaktydu i związaną z tym ich zdolnością do krystalizacji i biodegradacji. Udział procesów racemizacji zwiększa się wraz ze wzrostem elektroujemności metalu stanowiącego centrum katalityczne. Z punktu widzenia praktycznego najbardziej atrakcyjne wydaje się użycie pochodnych cyrkonu i cynku, których aktywność jest praktycznie taka sama lub nieznacznie mniejsza niż katalizatorów cynowych.

W ostatnim etapie pracy podjęto próbę otrzymania rozgałęzionych form PLA na drodze polimeryzacji *L*-LA w obecności czynników rozgałęziających zawierających w swojej strukturze od 3 do 25 grup hydroksylowych. Tego typu modyfikacja miała na celu otrzymanie pochodnych, które można wykorzystać do obniżania lepkości klasycznych liniowych odmian polilaktydu. Jako czynniki rozgałęziające użyto: trimetylolopropan, glicerol, pentaerytryt, dipentaerytryt, *myo*-inozytol oraz hiperrozgałęziony poliglicerol zawierający średnio 8, 13, 18 i 25 grup hydroksylowych. W tym wypadku proces także nie był w pełni selektywny i oprócz polimerów rozgałęzionych powstawały także cząsteczki o budowie liniowej i cyklicznej. Najbardziej efektywnym czynnikiem rozgałęziającym okazał się dipentaerytryt, w obecności którego można było otrzymywać materiały o wagowo średnich masach molowych przekraczających 200 kg/mol i współczynniku dyspersyjności poniżej 2. Wstępne obserwacje wskazują, że polimery te mają wyraźnie lepsze właściwości mechaniczne niż dostępne na rynku odmiany polilaktydu. Istotnym problemem w tych procesach jest słaba rozpuszczalność większości czynników rozgałęziających w monomerze, kłopotliwa procedura ich osuszania, a w niektórych wypadkach także niewielka reaktywność II rzędowych grup hydroksylowych. Wykazałam, że problemy te można stosunkowo łatwo rozwiązać poprzez reakcję związków rozgałęziających z węglanem etylenu w obecności węglanu potasu jako katalizatora. Taka modyfikacja prowadzi do wprowadzenia do struktury koinicjatora, pewnej ilości merów oksyetylenowych i węglanowych, które nadają produktom bardziej hydrofobowy charakter. Ponadto w wyniku reakcji dochodzi do wytworzenia grup końcowych, w których grupy hydroksylowe połączone są wyłącznie z grupami metylenowymi i dzięki temu mogą być

skutecznie wykorzystane do łączenia z segmentami polilaktydu. Badania prowadzone techniką GPC oraz analiza parametrów reologicznych w mini-wyłaczarce laboratoryjnej jednoznacznie wykazały, że otrzymane makrocząsteczki o budowie rozgałęzionej charakteryzują się wyraźnie niższą lepkością niż liniowe polimery laktydu o podobnej masie molowej, co może być wykorzystywane przy optymalizacji właściwości użytkowych PLA.