

Piotr Jelonek

**BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI
BIODEGRADOWALNYCH KOPOLIESTRÓW
OPARTYCH NA ϵ -KAPROLAKTONIE
I LAKTYDZIE**

Autoreferat pracy doktorskiej
wykonanej pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Jana Łukaszczyka
w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów
Politechniki Śląskiej

Gliwice 2011

CEL PRACY

Celem pracy było zsyntezowanie i scharakteryzowanie biodegradowalnych i potencjalnie biokompatybilnych kopoliestrów blokowych o strukturze gwiazdzistej, zawierających w cząsteczkach łańcuchy o zróżnicowanych właściwościach (docelowo poli(ϵ -kapolaktonowe (PCL) i polilaktydowe (PLA)). Kopolimery tego typu – wykazujące obecność dwóch niemieszających się faz (fazy miękkiej (PCL) i fazy twardej (PLA)) – pozwalają oczekiwać wystąpienia efektu pamięci kształtu, co w połączeniu ze wspomnianą biokompatybilnością i biodegradowalnością daje nadzieję otrzymania bioresorbowalnego materiału polimerowego z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych.

Celem dodatkowym było zsyntezowanie i scharakteryzowanie polimerów amfifilowych z udziałem PCL oraz łańcuchów polioksyetylenowych, których cząsteczki mogłyby zostać wykorzystane np. w micelarnych systemach kontrolowanego uwalniania leku.

1. WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci prowadzone są badania nad otrzymywaniem biodegradowalnych biomateriałów, których zadaniem byłoby wzmocnienie lub tymczasowe przejście funkcji mechanicznych uszkodzonych tkanek. Materiały takie, ulegając w organizmie powolnej resorpcji, umożliwiłyby odtworzenie w ich miejsce zdrowej tkanki [1]. Wybrane spośród poliestrów alifatycznych, w tym PCL, poli(węglan trimetylenu) (PTMC), PLA, poliglikolid (PGA) i inne, ze względu na wykazywaną biozgodność i biodegradowalność wydają się być doskonałymi polimerami do tego typu zastosowań [2, 3, 4]. Dodatkową zaletą wymienionych poliestrów jest możliwość otrzymywania ich na drodze kontrolowanej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) cyklicznych estrów, w szczególności prowadzonej w obecności katalizatorów koordynacyjnych [5, 6, 7]. Pozwalają one bowiem decydować o elementach budowy makrocząsteczek bezpośrednio wpływających na właściwości syntezowanych polimerów. Do elementów tych należą m.in.: wielkość makrocząsteczek (masa molowa i dyspersyjność), ich topologia, konfiguracja ewentualnych centrów chiralnych łańcucha, sposób uporządkowania jednostek merycznych w kopolimerach oraz obecność określonych grup końcowych [7, 8, 9, 10]. ROP koordynacyjna jest więc użytecznym „narzędziem” umożliwiającym modelowanie właściwości otrzymywanych materiałów, co ma ogromne znaczenie w przypadku ich specyficznych zastosowań, takich jak np. zastosowania biomedyczne.

Przedstawione w pracy badania stanowią próbę opracowania nowego biomateriału opartego na rozgałęzionych, blokowych kopoliestrach alifatycznych otrzymywanych na drodze wspomnianej koordynacyjnej ROP cyklicznych estrów. Założona gwiazdzista struktura kopolimeru, na którym oparty ma być docelowy biomateriał, pozwala oczekiwać jego dobrych właściwości przetwórczych (mniejsza lepkość stopu w porównaniu z analogami liniowymi [11, 12]). Obecność w nim segmentów wykazujących zróżnicowane właściwości (segmentów sztywnych – PLA oraz elastycznych – PCL) pozwala natomiast oczekiwać efektu pamięci kształtu (SME), mogącego bez wątpienia znaleźć wiele praktycznych zastosowań w medycynie. Czynnikiem zwiększającym (poprawiającym) ów efekt jest obecność w materiale polimerowym dodatkowych oddziaływań, których zdolne są dostarczyć np. stereokompleksy utworzone z udziałem bloków PLA, co tłumaczy wybór laktydu (LA) jako jednego ze stosowanych w badaniach komonomerów. Z kolei użycie w nich jako drugiego komonomeru ϵ -kapolaktonu (CL) podyktowane było m.in. wynikami przeprowadzonych wcześniej polireakcji z udziałem innego cyklicznego estru – TMC. Otrzymane w nich poliwęglany charakteryzowały się niewielkimi masami molowymi oraz słabymi właściwościami mechanicznymi, co zdecydowanie ogranicza możliwość praktycznego zastosowania biomateriałów z udziałem tego typu polimerów.

Dalsza część pracy poświęcona jest także badaniom nad otrzymywaniem i charakterystyką liniowych polimerów amfifilowych z udziałem bloków PCL oraz bloków polioksyetylenowych, otrzymywanych na drodze sprzęgania odpowiednich związków mono- i dihydroksylowych diizocyjanianami. Polimerów, które mogłyby zostać w przyszłości wykorzystane do tworzenia układów micelarnych użytecznych np. w systemach uwalniania leku – DDS.

Opisywane prace wykonano w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach oraz przy współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Badania wykonano w ramach czterech projektów badawczych BW oraz projektu badawczego promotorskiego:

1. BW-413/RCh4/2005/2 „Badania nad syntezą liniowego poli(węglanu trimetyleny) o zdefiniowanych grupach końcowych”,
2. BW-440/RCh4/2006/3 „Badania nad syntezą liniowych kopolimerów blokowych węglanu trimetyleny i ϵ -kaprolaktonu”,
3. BW-437/RCh4/2007/3 „Badania nad syntezą rozgałęzionych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu i laktydy”,
4. BW-461/RCh4/2008 „Badania nad syntezą gwiazdzistych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu i laktydy”,
5. N N209 143836 „Synteza i charakterystyka nowych biodegradowalnych gwiazdzistych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu i laktydu, do celów biomedycznych”.

Wyniki badań przedstawione zostały w czterech oryginalnych artykułach naukowych opublikowanych w czasopismach o cyrkulacji krajowej i międzynarodowej:

1. J. Łukaszczyk, P. Jelonek, B. Trzebicka, „Synteza blokowych kopolimerów węglan trimetyleny/ ϵ -kaprolakton na drodze sprzęgania diizocyjanianami odpowiednich poliestrodioli”, *Polimery* 2008, **53**, 433,
2. J. Łukaszczyk, P. Jelonek, „Synteza amfifilowych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu typu ABA”, *Polimery* 2009, **54**, 189,
3. J. Łukaszczyk, P. Jelonek, B. Trzebicka, „Synthesis and characterization of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)s”, *Polish Journal of Applied Chemistry* 2009, **53**, 147,
4. J. Łukaszczyk, P. Jelonek, B. Trzebicka, A. Domb, „Stereocomplexes formation from enantiomeric star-shaped block copolymers of ϵ -caprolactone and lactide”, *e-Polymers* 2010, **073**.

Prezentowane również były na konferencjach naukowych:

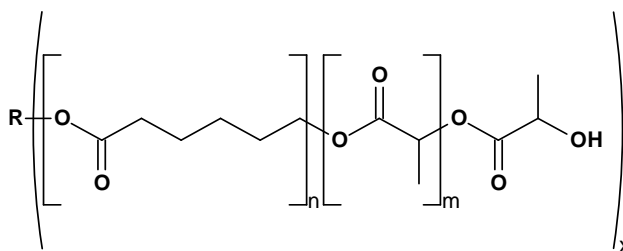
1. 6th International Polymer Seminar, Gliwice 2005, „Synthesis of linear poly(trimethylene carbonate) with defined end-groups”, poster, *materiały konferencyjne* str. 9,
2. European Graduate College Workshop, Praga 2005, “Synthesis and characterization of block copolymers of trimethylene carbonate and glycidol”, komunikat ustny,
3. 49 Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006, „Synteza kopolimerów blokowych węglanu trimetylenu i ϵ -kaprolaktonu metodą sprzęgania odpowiednich poliostrodioli”, poster, *materiały konferencyjne* str. 124,
4. European Graduate College Workshop, Karpacz 2007, “Synthesis of block polyetheresters of polyglycidol for potential medical applications”, komunikat ustny,
5. Pomerania-Plast, Kołobrzeg 2007, „Synteza blokowych kopolimerów węglanu trimetylenu i ϵ -kaprolaktonu na drodze sprzęgania odpowiednich poliostrodioli”, poster, *materiały konferencyjne* str. 145,
6. Pomerania-Plast, Kołobrzeg 2007, „Synteza triblokowych polieteroestrów z ϵ -kaprolaktonu”, poster, *materiały konferencyjne* str. 147,
7. 50 Zjazd PTChem i SITPChem, Toruń 2007, „Synteza amfifilowych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu typu ABA”, komunikat ustny, *materiały konferencyjne* str. 121,
8. 51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole 2008, „Synteza gwiazdzistych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu i laktydu”, komunikat ustny, *materiały konferencyjne* str. 69,
9. 7th International Polymer Seminar, Gliwice 2008, „Synthesis and characterization of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)s”, poster, *materiały konferencyjne* str. 46,
10. 7th International Polymer Seminar, Gliwice 2008, „Synthesis of star-shaped block copolymers of ϵ -caprolactone and lactide”, poster, *materiały konferencyjne* str. 46,
11. V Scientific-Technical Conference, Lwów 2009, „Synthesis of star-shaped block copolymers of ϵ -caprolactone and D- or L- lactide”, poster, *materiały konferencyjne* str. 247,
12. V Scientific-Technical Conference, Lwów 2009, „Formation of stereocomplexes from star-shaped copolymers of ϵ -caprolactone and lactide”, poster, *materiały konferencyjne* str. 246,
13. 53 Zjazd PTChem i SITPChem, Gliwice 2010, „Badania nad otrzymywaniem stereokompleksów z gwiazdzistych kopolimerów blokowych ϵ -kaprolaktonu i laktydu”, komunikat ustny, *materiały konferencyjne* str. 117.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Planowane badania obejmowały syntezę homo- i kopoliestrów o różnej strukturze, masie molowej oraz – w przypadku kopolimerów – udziale poszczególnych bloków, które w założeniu zbudowane być miały z CL oraz LA, w tym DL-, D- lub L-laktydu. Użycie w badaniach chiralnych form LA dawało możliwość tworzenia stereokompleksów z udziałem bloków PLA o przeciwnej konfiguracji, a tym samym modyfikacji właściwości fazy twardej otrzymywanych materiałów polimerowych. To z kolei nie pozostałoby bez znaczenia dla oczekiwanego efektu pamięci kształtu (SME).

3.1. Synteza rozgałęzionych homo- i kopoliestrów ϵ -kaprolaktonu (CL) o założonej liczbie i długości ramion

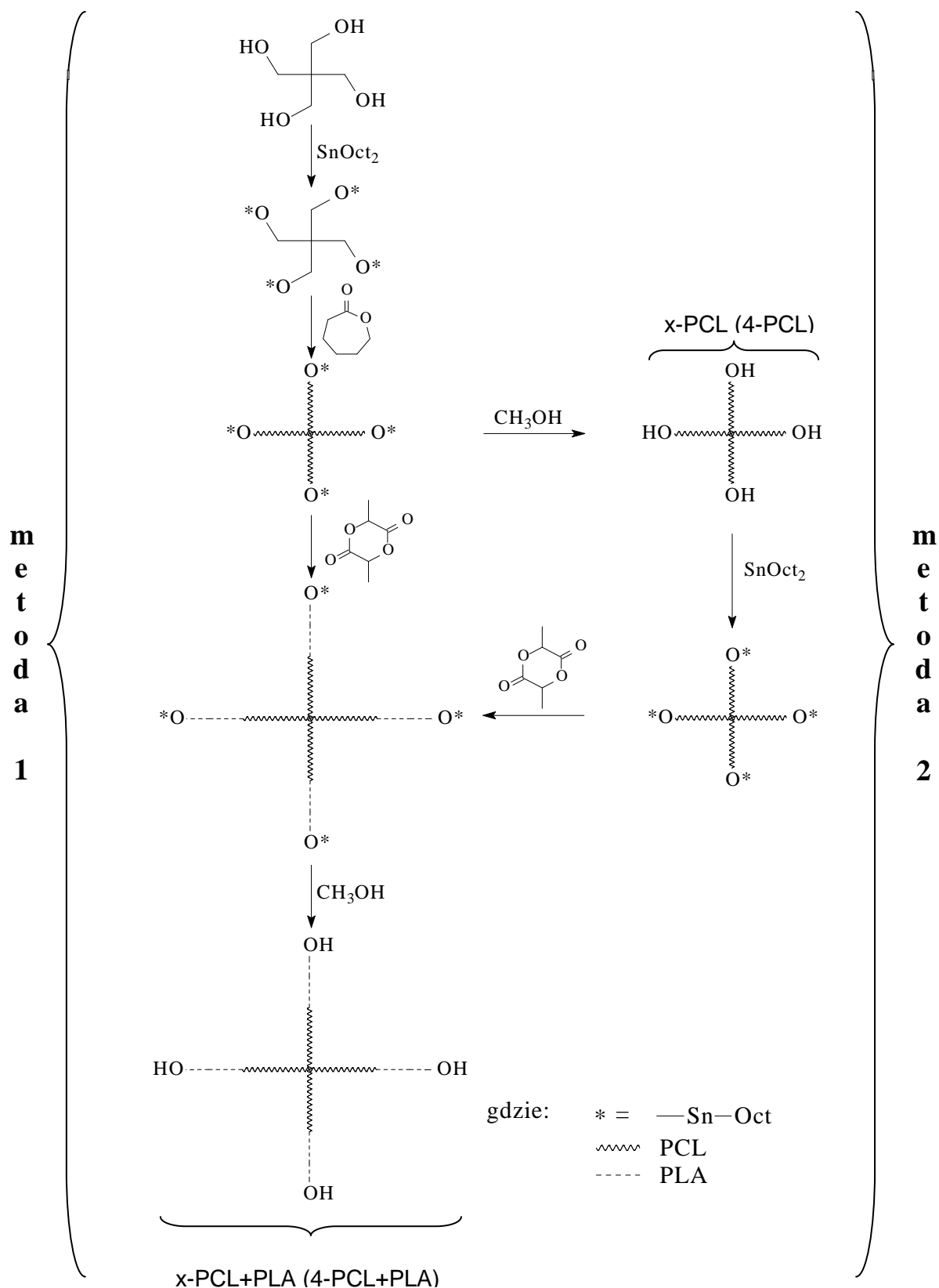
Wraz z decyzją o zastosowaniu w planowanych syntezach CL oraz LA ukształtowała się również koncepcja przyszłego poliestrowego biomateriału, jako opartego na gwiazdzistych blokowych kopoliestrach CL oraz LA (rys.1). Gwiazdzista struktura kopolimeru pozwala oczekiwać jego dobrych właściwości przetwórczych, natomiast obecność segmentów wykazujących zróżnicowane właściwości (PLA i PCL), pozwala oczekiwać efektu SME, dodatkowo wzmocnionego polilaktydowymi stereokompleksami.



Rys.1. Założona struktura kopolimeru CL i LA.

Ukształtowaniu się koncepcji docelowego biomateriału towarzyszył wybór drogi jego uzyskiwania. W ramach badań zaplanowano otrzymywanie założonych kopolimerów w koordynacyjno-insercyjnej ROP laktonów katalizowanej 2-etyloheksanianem cyny (SnOct_2) i inicjowanej alkoholami. W przypadku syntez kopolimerów alkohole te, to pentaerytryt (PTOL) i dipentaerytryt (DPTOL), w dodatkowych syntezach homopoliestrów CL również gliceryna (GL) oraz eter monometylowy poli(glikolu etylenowego) MTEG.

W pracy zaplanowano m.in. zbadanie dwóch sposobów prowadzenia kopolimeryzacji: bez wydzielania (**metoda 1**) i z wydzielaniem produktu pośredniego (**metoda 2**). Różnicę pomiędzy obiema metodami zobrazowano na rysunku 2.



Rys.2. Schemat przykładowej syntezy 4-ramiennej gwiazdźistego kopolimeru CL i LA otrzymanego dwiema metodami – bez i z wydzielaniem produktu pośredniego x-PCL, gdzie x – liczba ramion polimerowej gwiazdy.

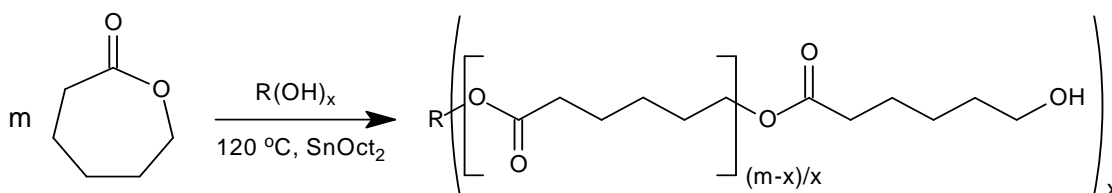
Ponadto zaplanowano także zbadanie wpływu parametrów procesów na ich przebieg. Do parametrów tych należą np.:

- stosunek molowy monomeru do inicjatora (M : I) - odpowiadający założonej masie molowej polimeru,
- stosunek molowy inicjatora do użytego katalizatora (I : K) – wynikający z stałego stosunku monomeru do katalizatora (M : K = *const*),
- czas reakcji.

Celem tej części badań było określenie możliwości kontroli w syntezie gwiazdzistych poliestrów z udziałem CL, czyli rzeczywistego wpływu na strukturę, średnią masę molową oraz rodzaj grup końcowych poliestru.

3.1.1. Synteza poli(ϵ -kapolaktonu) o założonej liczbie ramion (x-PCL)

Gwiazdziste kaprolaktonowe poliestry o założonej liczbie i długości ramion (x-PCL) otrzymano zarówno w „samodzielnych” polimeryzacjach, jak również jako produkty pierwszego z dwóch etapów w syntezach gwiazdzistych kopolimerów blokowego CL i LA. W każdym z tych przypadków polimeryzacja była koordynacyjno-insercyjną ROP CL, katalizowaną SnOct₂ i inicjowaną alkoholem (GL, PTOL, DPTOL) (rys.3).

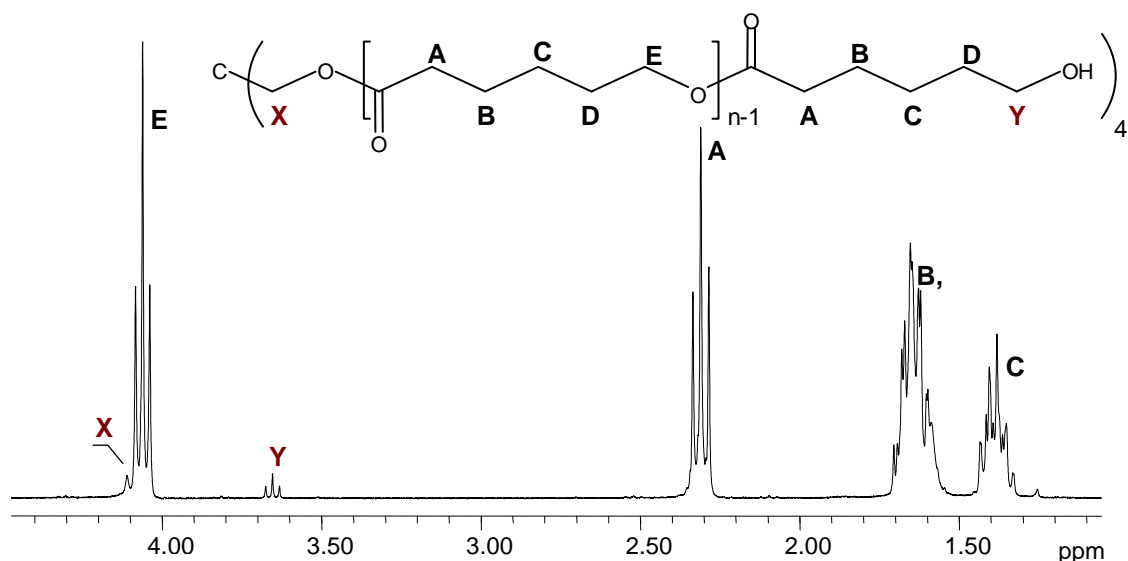


Rys.3. Schemat ROP CL katalizowanej SnOct₂, gdzie R(OH)_x to MTEG (x=1); GL (x=3); PTOL (x = 4); DPTOL (x = 6).

W każdym z tych przypadków otrzymane homopolimery rozpuszczano w CH₂Cl₂ i wytrącano MeOH, następnie osuszano pod próżnią, po czym badano z użyciem technik: NMR, IR, DSC, GPC. Wyznaczono również ich lepkości graniczne $[\eta]$. Celem porównania wybranych właściwości x-PCL z ich liniowymi analogami wykonano również syntezy poliestrów liniowych (1-PCL) na drodze analogicznych polireakcji inicjowanych alkoholem monohydroksylowym – MTEG.

Badanie budowy x-PCL w oparciu o analizę widm ¹H NMR

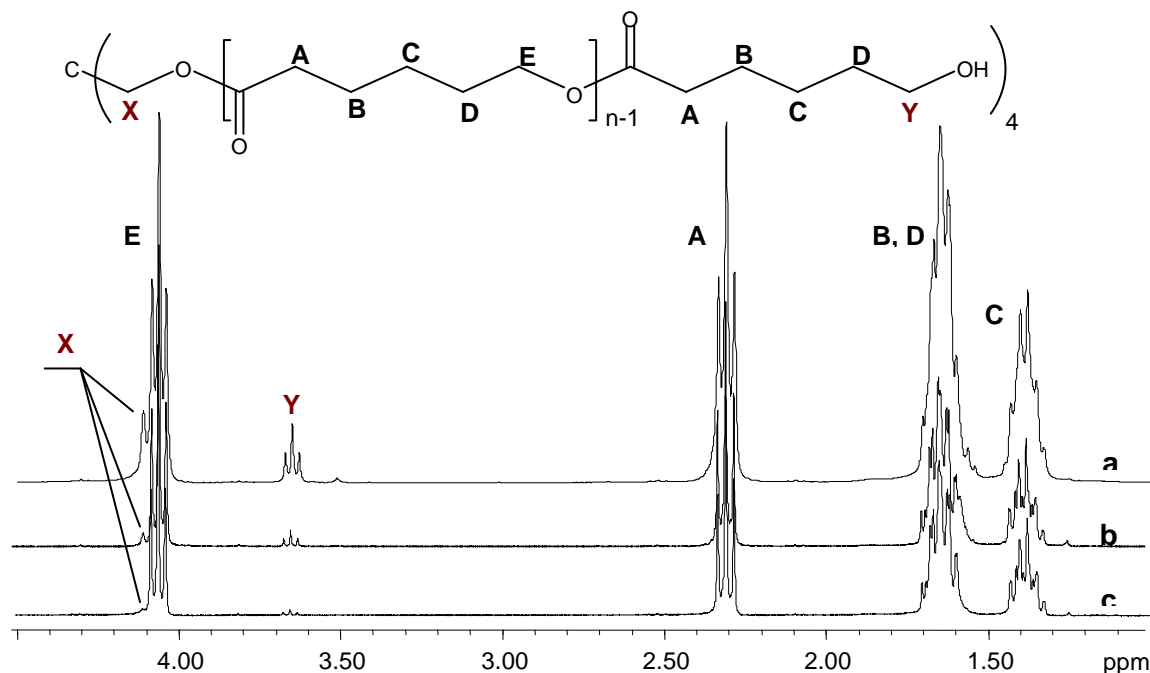
Strukturę molekularną x-PCL ustalono m.in. w oparciu o zarejestrowane widma protonowego rezonansu magnetycznego. Potwierdziły one oczekiwaną budowę zsyntetyzowanych poliestrów. Przykładem jest tu przedstawione na rys. 4 widmo 4-ramiennego x-PCL (4-PCL).

Rys.4. Widmo ^1H NMR 4-PCL₂.

Można na nim zidentyfikować grupy sygnałów o dużej intensywności, pochodzące od protonów jednostek CL, w tym dwa tryplety o przesunięciach chemicznych $\delta = 4,05$ ppm (**E**) i $\delta = 2,30$ (**A**), związane z grupami metylenowymi znajdującymi się po obu stronach ugrupowania estrowego, czyli odpowiednio $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})-$ i $-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_2-$ oraz dwa multiplety w zakresie $\delta = 1,60 - 1,70$ ppm (**B,D**) i $\delta = 1,35 - 1,45$ ppm (**C**), odpowiadające grupom metylenowym niesąsiadującym bezpośrednio z ugrupowaniem estrowym. Widoczne są również sygnały o znacznie mniejszej intensywności: singlet o przesunięciu chemicznym $\delta = 4,10$ ppm (**X**), pochodzący od protonów grupy $-\text{CH}_2\text{O}-$ rdzenia gwiazdy oraz tryplet o przesunięciu $\delta = 3,65$ ppm (**Y**), charakterystyczny dla grup metylenowych przy hydroksylowej grupie końcowej: $-\text{CH}_2-\text{OH}$. Na uwagę zasługuje fakt, iż intensywności tych dwóch sygnałów są równe. Potwierdza to uzyskanie założonej struktury gwiazdzistej, gdyż świadczy o zainicjowaniu wzrostu czterech ramion polimerowej gwiazdy z hydroksylowymi grupami końcowymi przez cztery grupy hydroksylowe w cząsteczce inicjatora (PTOL). Dodatkowym dowodem uzasadniającym ten wniosek, jest brak na widmie sygnału przy $\delta = 4,84$ ppm, pochodzącego od grup metylenowych w wolnym PTOLu. W przypadku 3- i 6-ramiennych x-PCL, otrzymanych w polimeryzacjach inicjowanych odpowiednio GL (3-PCL) oraz DPTOL (6-PCL), widma ^1H NMR były podobne do widm zarejestrowanych dla 4-PCL. Znaleźć można na nich analogiczne sygnały jednostek CL (rys.26, sygnały **A**, **B**, **C**, **D**, **E**), oraz pik o przesunięciu $\delta = 3,65$ ppm, charakterystyczny dla grup metylenowych przy końcowych grupach $-\text{OH}$ ramion gwiazdy. Dodatkowo na widmach tych obecne są sygnały pochodzące od wbudowanych w poliestry inicjatorów. I tak – na widmach 3-PCL zidentyfikować można sygnały protonów rdzenia glicerynowego sąsiadujących z powstałymi ugrupowaniami estrowymi, to jest metinowych o przesunięciu chemicznym $\delta = 5,30$ ppm oraz metylenowych (diastereotopowych) o przesunięciach

$\delta = 4,15$ i $\delta = 4,30$ ppm. Z kolei na widmach 6-PCL znaleźć można sygnały protonów rdzenia dipentaerytrytowego, w tym sygnał przy $\delta = 4,10$ ppm, odpowiadający protonom grup $-\text{CH}_2-$ związanych z grupami estrowymi (analogiczny do sygnału **X** na rys.4) oraz sygnał grup metylenowych przy „centralnym” tlenie eterowym wbudowanego DPTOLu ($\delta = 3,80$ ppm). Z kolei na analizowanych widmach – zarówno dla 3-PCL, jak i 6-PCL – brak jest sygnałów odpowiadających protonom ugrupowań sąsiadujących z ewentualnymi nieprzereagowanymi grupami $-\text{OH}$ użytych inicjatorów, co dowodzi iż w przeprowadzonych polimeryzacjach wszystkie grupy hydroksylowe inicjatorów były aktywne (inicjowały polireakcje).

Porównując widma wykonane dla otrzymanych x-PCL można zauważyć, że wraz ze wzrostem stosunku wziętych do reakcji monomeru i inicjatora ($[\text{M}] : [\text{I}]$), maleje względna intensywność sygnałów protonów metylenowych przy grupach końcowych $-\text{OH}$ ramion (**Y**) oraz rdzenia (**X**) gwiazdy. Zostało to zilustrowane na przykładzie wybranych, ponownie 4-ramiennych, x-PCL (rys.5).



Rys.5. Widmo ^1H NMR a) 4-PCL₁; b) 4-PCL₂; c) 4-PCL₇.

Taki stan rzeczy wynika z faktu, że wraz ze wzrostem początkowego stosunku $[\text{CL}] : [\text{PTOL}]$, a tym samym planowanej masy molowej powstającego polimeru, maleje udział grup końcowych i rdzenia gwiazdy, a co za tym idzie – zmniejszeniu ulegają intensywności sygnałów protonów tych grup. Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, iż stosowana metoda syntezy umożliwi kontrolę mas molowych uzyskiwanych poliesterów.

W celu dokładniejszego określenia możliwości kontroli w syntezie homopolimeru x-PCL, w tym wpływu początkowego składu mieszaniny reakcyjnej na uzyskaną masę molową polimerów, na podstawie zarejestrowanych widm ^1H NMR obliczono liczbowo średnie masy molowe otrzymanych homopolimerów ($M_{n, \text{NMR x-PCL}}$). Wartości $M_{n, \text{NMR x-PCL}}$

porównano z teoretycznymi masami molowymi ($M_{n \text{ teor } x\text{-PCL}}$), obliczonymi ze składu początkowego mieszaniny reakcyjnej w oparciu o stosunek molowy monomeru do inicjatora. Wybrane wyniki dokonanych obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki wybranych syntez gwiazdzistych homopolimerów $x\text{-PCL}$.

Symbol polimeru	CL : I [mol/mol]	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor $x\text{-PCL}^a$	$M_n \cdot 10^{-3}$ NMR $x\text{-PCL}^b$	n_{teor}^a	n^b
3-PCL ₁ *	43,0	5,0	8,1	14,3	23,4
3-PCL ₂ *	86,8	10,0	11,6	28,9	33,6
3-PCL ₃ *	130,6	15,0	16,1	43,5	46,7
3-PCL ₄ *	218,2	25,0	26,1	72,7	75,9
3-PCL ₅ *	305,8	35,0	35,2	101,9	102,5
4-PCL ₁ **	34,2	4,0	4,3	8,6	9,4
4-PCL ₂ **	68,9	8,0	9,0	17,2	19,5
4-PCL ₃ **	86,4	10,0	9,9	21,6	21,6
4-PCL ₄ **	103,9	12,0	11,6	26,0	25,1
4-PCL ₅ **	121,5	14,0	14,1	30,7	30,9
4-PCL ₆ **	156,5	18,0	18,8	39,1	41,2
4-PCL ₇ **	174,0	20,0	19,2	43,5	41,7
4-PCL ₈ **	191,5	22,0	21,2	47,9	46,5
4-PCL ₉ **	244,1	28,0	21,8	61,0	47,5
4-PCL ₁₀ **	366,8	42,0	31,9	91,7	69,6
4-PCL ₁₁ **	437,3	50,0	39,1	109,3	85,4
6-PCL ₁ ***	41,6	5,0	9,2	6,9	13,1
6-PCL ₂ ***	85,4	10,0	14,3	14,2	20,9
6-PCL ₃ ***	129,2	15,0	16,0	21,5	23,4
6-PCL ₄ ***	216,8	25,0	28,3	36,5	41,3
6-PCL ₅ ***	304,7	35,0	40,9	51,1	59,7

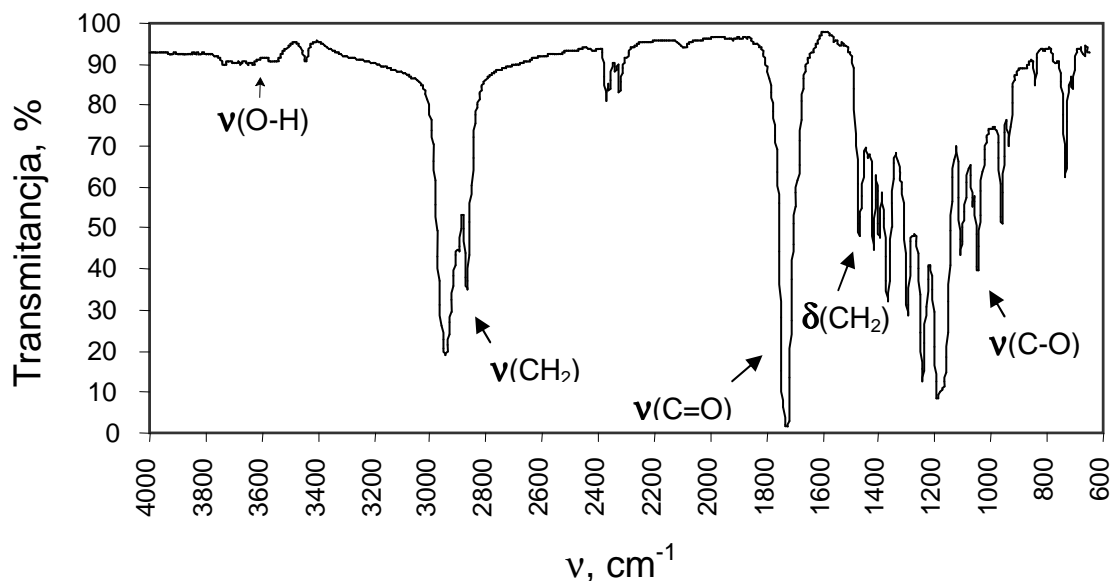
*I = GL; **I = PTOL; ***I = DPTOL; ^a obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^b obliczone na podstawie widma ¹H NMR $x\text{-PCL}$.

Analizując stabelaryzowane wartości zauważyć można stosunkowo dobrą zgodność rzeczywistych mas molowych wyznaczonych na podstawie widm ¹H NMR z masami teoretycznymi. Jest ona dobra szczególnie dla syntez prowadzonych z użyciem PTOL, w tym dla $M_{n \text{ teor } x\text{-PCL}}$ leżących w przedziale 10000 do 22000. Powyżej tej ostatniej wartości zgodność ta wyraźnie maleje, co świadczy o pogarszającej się kontroli procesu. W przypadku poliestrów otrzymanych w reakcjach inicjowanych DPTOLEm oraz GL zgodności $M_{n \text{ teor } x\text{-PCL}}$ i $M_{n \text{ NMR } x\text{-PCL}}$ były nieco gorsze. Prawidłowością było, iż $M_{n \text{ NMR } x\text{-PCL}}$ gwiazd 3- i 6-ramiennych były większe aniżeli założone teoretycznie, przy czym w przypadku 3-PCL różnice te malały wraz z wzrostem założonej M_n i dla $M_{n \text{ teor } x\text{-PCL}} = 35000$ wartość obu mas molowych (praktycznie otrzymanej i oczekiwanej) były bardzo zbliżone (tabela 1).

Niewielkie różnice pomiędzy $M_{n \text{ teor } x\text{-PCL}}$, a $M_{n \text{ NMR } x\text{-PCL}}$ spowodowane mogą być niedokładnością w szacowaniu mas molowych w oparciu o analizę $^1\text{H NMR}$. Wynika to m.in. z faktu, że intensywność sygnału protonów grup końcowych (**Y**) jest bardzo niewielka, w porównaniu z intensywnością sygnałów protonów jednostki powtarzalnej (**A**), z których to intensywności wartości $M_{n \text{ NMR } x\text{-PCL}}$ były liczone. Jeśli dodać do tego dokładność samej metody NMR, to biorąc pod uwagę powyższe stwierdzić można, iż kontrola mas molowych syntetyzowanych $x\text{-PCL}$ była dobra, przy czym najlepsza dla 4-PCL przy $10000 \leq M_{n \text{ teor } x\text{-PCL}} \leq 22000 \text{ g/mol}$.

Badanie budowy x-PCL w oparciu o analizę widm IR

Budowę $x\text{-PCL}$ potwierdzono również z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni. Otrzymane z jej użyciem widma 3-, 4- i 6-ramiennych PCL wyglądały podobnie. Na rysunku 6 przedstawiono przykładowe widmo FT-IR wybranego homopolimeru. Opisano na nim pasma charakterystyczne dla ugrupowań tworzących badane poliestry.



Rys.6. Widmo FT-IR 4-PCL₅.

Przy 1730 cm^{-1} znaleźć można na nim wąskie, silne pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej ($\nu(\text{C}=\text{O})$). W obszarze $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ obserwuje się drgania rozciągające wiązań C-H w grupach metylenowych ramion polikaprolaktonowych oraz rdzeni gwiazd. Na analizowanym widmie widoczne są także pasma charakterystyczne drgań rozciągających końcowych grup hydroksylowych ($\nu(\text{O-H})$) oraz wiązań C-O w ugrupowaniach estrowych ($\nu(\text{C-O})$). W obszarze 1400 cm^{-1} znaleźć można również pasma drgań deformacyjnych wspomnianych grup metylenowych ($\delta(\text{CH}_2)$). Obecność wymienionych charakterystycznych pasm na widmach IR zsyntezowanych homopolimerów potwierdza ich oczekiwaną budowę.

Badanie wpływu struktury cząsteczkowej polimerów x-PCL na ich lepkość graniczną $[\eta]$

W celu zobrazowania wpływu architektury makrocząsteczek zsyntezowanych poliestrów na lepkości ich roztworów dokonano pomiaru granicznych liczb lepkościowych $[\eta]$ dla wybranych x-PCL oraz dla ich liniowych odpowiedników o zbliżonej masie molowej. $[\eta]$ oznaczono zarówno metodą klasyczną – z użyciem wiskozymetru Ubbelohde'a, jak również w toku analizy chromatograficznej (SEC-MALLS) wykonanej z użyciem chromatografu wyposażonego w detektor wiskozymetryczny.

Wyniki obliczeń przeprowadzonych na podstawie oznaczeń dokonanych z użyciem wiskozymetru Ubbelohde'a dla wybranych liniowych i 4-ramiennych PCL zamieszczono w tabeli 2. Przedstawione w niej rezultaty potwierdzają oczekiwane zmniejszenie granicznej liczby lepkościowej polimerów o gwiazdzistej budowie, w stosunku do lepkości wyznaczonej dla ich liniowych analogów o porównywalnej masie molowej.

Tabela 2. Porównanie lepkości granicznej 4-PCL i ich liniowych odpowiedników (1-PCL) o zbliżonej masie molowej.

LINIOWY PCL			GWIAZDZISTY PCL		
Symbol polimeru	$M_n \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ [dm ³ /g]	Symbol polimeru	$M_n \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ [dm ³ /g]
1-PCL ₁ *	2,0 ^a	13,2	4-PCL ₂₈	2,2 ^c	6,62
1-PCL ₂ *	10,0 ^a	19,3	4-PCL ₃	9,9 ^c	11,82
1-PCL ₃ **	34,7 ^b	48,2	4-PCL ₁₀	31,9 ^c	39,15

*produkt handlowy; **polimer uzyskany w polimeryzacji koordynacyjno-isnerycyjnej inicjowanej MTEG i katalizowanej SnOct₂; ^a nominalna masa molowa podana przez dostawcę; ^b wyznaczona metodą SEC / THF, 30 °C; ^c obliczona na podstawie ¹H NMR.

Potwierdza to również wykres sporządzony na podstawie tabeli 3, zawierającej wartości $[\eta]$ wybranych x-PCL, otrzymane w toku analizy chromatograficznej (rys.7).

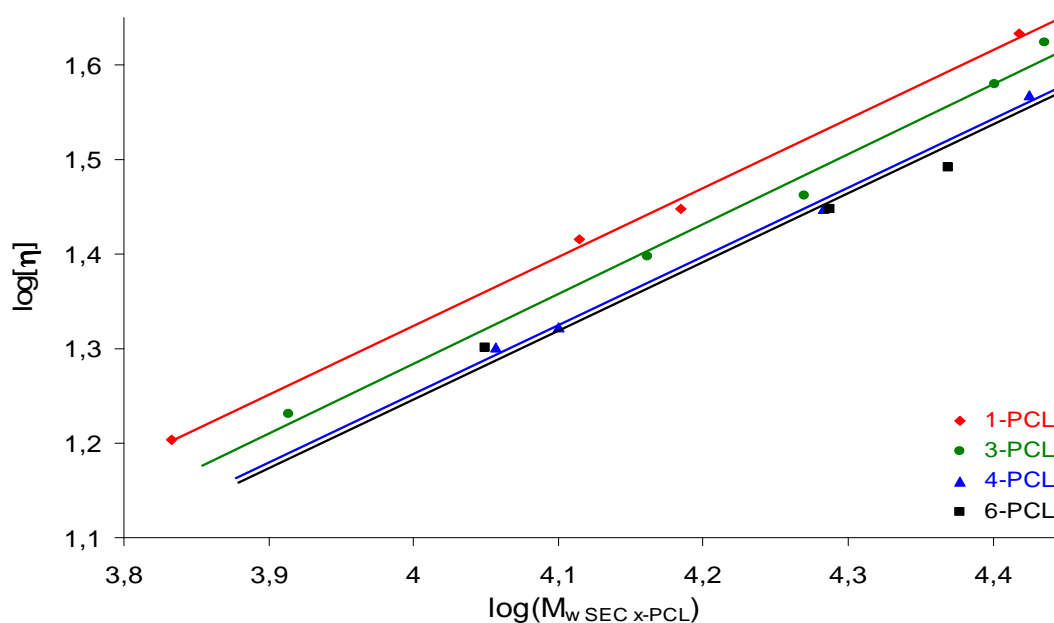
Tabela 3. Wybrane właściwości zsyntezowanych x-PCL.

Symbol polimeru	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor x-PCL ^a	$M_w \cdot 10^{-3}$ SEC x-PCL ^b	M_w / M_n ^b	$[\eta]$ ^b [dm ³ /g]	T_m ^c [°C]
1-PCL ₄ *	5	6,8	1,20	16	56
1-PCL ₅ *	10	13,0	1,26	26	56
1-PCL ₆ *	15	15,3	1,28	28	57
1-PCL ₇ *	25	26,2	1,42	43	58
3-PCL ₁	5	8,2	1,15	17	50
3-PCL ₂	10	14,5	1,19	25	53
3-PCL ₃	15	18,6	1,17	29	54
3-PCL ₄	25	25,2	1,27	38	54
3-PCL ₅	35	27,3	1,27	42	55

4-PCL3	10	11,4	1,11	20	50
4-PCL4	12	12,6	1,12	21	51
4-PCL7	20	19,2	1,22	28	54
4-PCL9	28	26,6	1,14	37	54
6-PCL ₂	10	11,2	1,17	20	50
6-PCL ₄	25	19,4	1,17	28	52
6-PCL ₅	35	23,4	1,33	31	53
6-PCL ₆	75	57,5	1,43	65	57

* polimer uzyskany w polimeryzacji koordynacyjno-insercyjnej inicjowanej MTEG i katalizowanej SnOct₂;
^a obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^b wyznaczone z użyciem SEC-MALLS (THF, 30 °C); ^c DSC, drugi bieg ogrzewania.

Przedstawione wyniki wskazują na zależność lepkości granicznej od masy molowej oraz struktury makrocząsteczek.



S

Rys.7. Logarytmiczny wykres zależności $[\eta]$ od M_w SEC x-PCL dla wybranych x-PCL.

Zarówno z wartości stabelaryzowanych, jak i sporządzonego wykresu odczytać można, iż $[\eta]$ rośnie wraz ze wzrostem masy molowej x-PCL, maleje natomiast ze wzrostem liczby ich ramion. Uzasadnienia takiego stanu należy szukać w mniejszej objętości hydrodynamicznej kłębka polimerowego cząsteczek gwiazdzystych, w porównaniu z ich liniowymi odpowiednikami o zbliżonej masie molowej. Objętość ta rośnie z długością, a maleje z wzrostem liczby ramion polimerowej gwiazdy. Przedstawione wyniki są więc kolejnym dowodem otrzymania makrocząsteczek x-PCL (3-, 4-, 6-PCL) o założonej gwiazdzystej strukturze.

Krótkiego komentarza wymagają zamieszczone w tabeli 3 wyniki analizy chromatograficznej SEC-MALLS. Wyznaczone tą metodą masy molowe (M_w SEC x-PCL) to tzw. masy molowe rzeczywiste – absolutne (niezbędny do ich określenia indeks

dn/dc wyznaczono w osobnych pomiarach). Analiza chromatogramów SEC-MALLS potwierdziła m.in., że otrzymane gwiaździste homopoliestry x-PCL charakteryzują się wąskimi rozkładami mas molowych, o czym świadczy ich niskia dyspersyjność (M_w / M_n) oraz monomodalny charakter sygnałów (pików). Zaobserwowano ponadto, iż wraz z wzrostem liczby ramion x-PCL wyznaczone masy molowe przyjmują wartości nieco mniejsze aniżeli teoretycznie założone oraz obliczone M_n NMR x-PCL. Jest to widoczne przede wszystkim dla poliesterów o $M_{n\text{ teor x-PCL}} \geq 20000$, w tym w szczególności dla 6-PCL. Tłumaczyć to można ponownie objętością hydrodynamiczną, która maleje wraz z wzrostem liczby ramion polimerowej gwiazdy i pomimo zastosowania metody teoretycznie pozwalającej określić masy molowe rzeczywiste, nie pozostaje bez wpływu na wynik pomiarów, czyli M_w SEC x-PCL. Inną przyczyną może być również gorsza kontrola procesu dla poliesterów o teoretycznych masach molowych powyżej 20000 g/mol, co zostało opisane przy omawianiu wyników przedstawionych w tabeli 4.

Analiza termiczna x-PCL

Wykonane z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) badania właściwości termicznych x-PCL pozwoliły stwierdzić obecność w nich fazy krystalicznej, której temperatury topnienia (T_m) wykazują analogiczną zależność od budowy badanych makrocząsteczek, co przeanalizowane wcześniej wartości $[\eta]$. T_m rośnie więc wraz ze wzrostem masy molowej x-PCL, maleje natomiast ze wzrostem liczby ramion polimerowych gwiazd (tabela 3). Zależność ta jest kolejnym świadectwem otrzymania poliesterów o oczekiwanej rozgałęzionej strukturze.

Na zarejestrowanych termogramach nie są widoczne temperatury zeszklenia x-PCL, których oczekiwane wartości (ok. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ [13]) prawdopodobnie znajdują się poniżej zakresu pomiarowego aparatu.

Podsumowanie

- Zastosowanie w koordynacyjno-insercyjnej polimeryzacji CL inicjatorów o różnej liczbie grup funkcyjnych, takich jak MTEG, GL, PTOL i DPTOL, pozwoliło otrzymać poliestry o zróżnicowanej strukturze molekularnej, odpowiednio: liniowe, 3-, 4- i 6-ramienne.
- Masy molowe zsyntezowanych x-PCL zależą od stosunku molowego użytego monomeru do inicjatora (CL : I).
- Dobrą kontrolę mas molowych x-PCL uzyskano dla $M_{n\text{ teor x-PCL}}$ leżących w przedziale 10000 do 22000, przy czym najlepszą dla syntez inicjowanych PTOLEM.
- Analiza termiczna wykazała obecność fazy krystalicznej we wszystkich zsyntezowanych homopoliestrach.

- Wyznaczone wartości granicznych liczb lepkościowych oraz T_m badanych polimerów potwierdziły oczekiwaną zależność tych wielkości od budowy makrocząsteczek, przy czym zarówno $[\eta]$, jak i T_m rosną wraz z wzrostem mas molowych x-PCL, a przy określonej masie molowej maleją ze wzrostem liczby ramion polimerowych gwiazd.

3.1.2. Synteza gwiaździstych kopoliestrów blokowych ϵ -kapolaktonu (CL) i laktydu (LA)

Gwiaździste blokowe kopoliestry CL i LA (x-PCL-PLA) otrzymano na drodze sekwencyjnych ROP katalizowanych SnOct_2 i inicjowanych wielohydroksylowymi alkoholami, takimi jak PTOL oraz DPTOL. Syntezy te, prowadzone dwoma metodami (bez i z wydzielaniem produktu pośredniego x-PCL), były dwuetapowymi procesami przebiegającymi według schematu przedstawionego na rys. 2. Po każdym z etapów powstałe w nim produkty poddawano analizie z wykorzystaniem m.in. technik NMR, IR, SEC oraz DSC. W oparciu o uzyskane wyniki określono budowę, wybrane właściwości oraz możliwość kontroli w syntezach x-PCL-PLA o założonej liczbie i długości ramion.

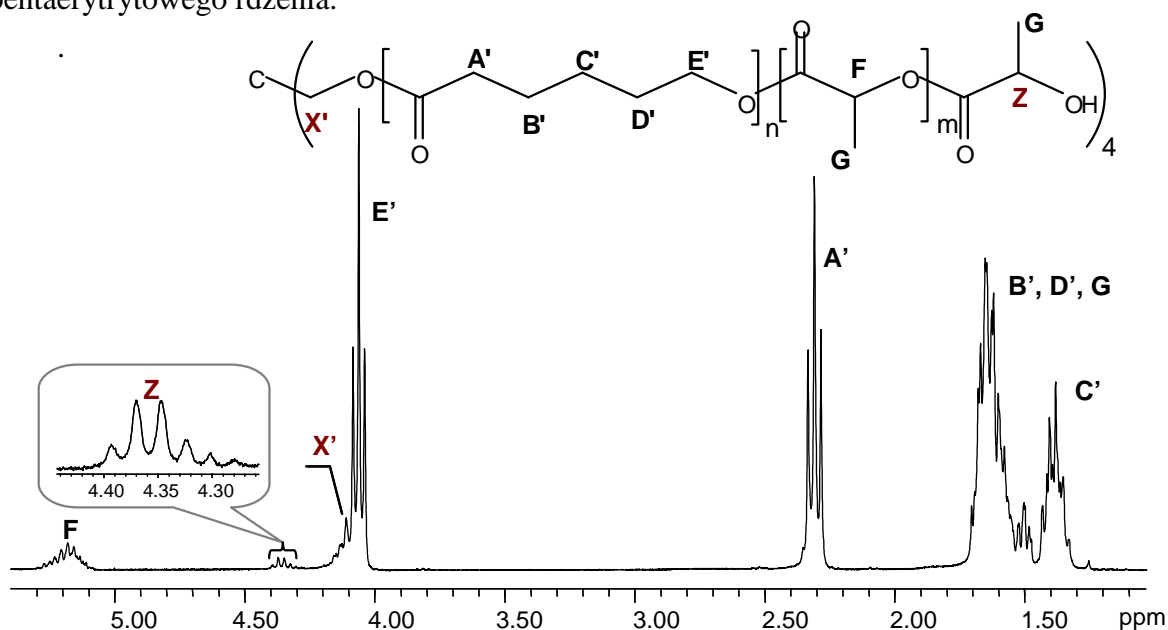
Zsyntetyzowane kopoliestry badano w sposób analogiczny do opisanego w podrozdziale 3.1.1 dla homopolimerów x-PCL, z których część stanowiły prekursorzy dla późniejszych x-PCL-PLA.

Badanie budowy x-PCL-PLA w oparciu o analizę widm NMR

Otrzymane 4- i 6-ramienne kopolimery były białymi ciałami stałymi o podobnej charakterystyce rozpuszczalnościowej jak x-PCL. Rozpuszczały się dobrze w THF i rozpuszczalnikach chlorowanych (CH_2Cl_2 , CH_3Cl), nie rozpuszczały się natomiast m.in. w H_2O i alkoholach. W celu potwierdzenia ich budowy zarejestrowano protonowe oraz węglowe widma NMR kopolimerów, stosując jako rozpuszczalnik deuterowany CHCl_3 .

Analiza widm ^1H NMR produktów uzyskanych tak pierwszą, jak i drugą metodą dała podobne rezultaty, potwierdzając ich oczekiwaną strukturę. Na widmach tych znaleźć można sygnały charakterystyczne dla protonów łańcuchów PCL (sygnały **A'**, **B'**, **C'**, **D'**, **E'**; rys.8) Ponadto zidentyfikować można na nich również sygnały protonów jednostek LA, pośród nich – nakładający się częściowo z sygnałami **B'**, **D'** – sygnał protonów grup metylowych ($\delta = 1,45 - 1,60$ ppm) (**G**), oraz sygnał protonów grup metinowych przy $\delta = 5,10 - 5,30$ ppm (**F**). Widoczny jest także sygnał o przesunięciu chemicznym $\delta = 4,25 - 4,35$ ppm (**Z**), pochodzący od protonów metinowych sąsiadujących z końcową grupą hydroksylową $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ oraz singlet o przesunięciu $\delta = 4,10$ ppm (**X'**), pochodzący od sąsiadujących z ugrupowaniem estrowym metylenowych protonów rdzenia gwiazdy ($-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})-$) (rys.8). W przypadku 6-ramiennych x-PCL-PLA, na widmach ^1H , w „okolicy” $\delta = 3,80$ ppm, obecne

są dodatkowo sygnały grup metylenowych przy „centralnym” tlenie eterowym dipentaerytrytowego rdzenia.



Rys.8. Widmo ^1H NMR 4-PCL-PLA₁₂.

Na wszystkich zarejestrowanych widmach ^1H NMR kopolimerów brak jest natomiast sygnałów przy $\delta \approx 3,65$ ppm, związanych z protonami metylenowymi końcowych grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ gwiazdzistych homopoliestrów x-PCL. Wskazuje to na całkowite ich przereagowanie, a co z tym idzie – przyłączenie LA do wszystkich kaprolaktonowych ramion rosnących gwiazd, co przemawia za uzyskaniem założonej gwiazdzistej struktury blokowej kopolimerów

Analizy węglowego rezonansu magnetycznego kopoliestrów również potwierdziły ich oczekiwaną budowę. Na zarejestrowanych widmach ^{13}C NMR znaleźć można bowiem sygnały charakterystyczne dla atomów węgla łańcuchów polimerowych zbudowanych z jednostek CL ($\delta = 24,80$ ppm (c); 25,75 ppm (e); 28,60 ppm (d); 34,30 ppm (a); 64,35 ppm (e); 173,70 ppm (h)) oraz LA ($\delta = 16,90$ ppm (g); 69,20 ppm (f); 169,55 – 169,80 ppm (i)) (rys.9). Na uwagę zasługuje fakt, że o ile w przypadku użycia w syntezach formy racemicznej LA (DLLA) na widmach ^{13}C NMR widoczny jest „nieregularny” sygnał węgla karbonylowych jednostek LA (i) (rys.9), o tyle dla polimerów zsyntezowanych z użyciem L-laktydu (LLA) lub D-laktydu (DLA) sygnał ten jest ostrym, symetrycznym singletem (rys.10). Spowodowane jest to odczuwaniem przez laktydowe węgle karbonylowe otoczenia różnych centrów chiralnych, czego nie ma w przypadku stereochemicznie jednorodnych łańcuchów polilaktydowych (PLLA, PDLA). Dokładna analiza widm ^{13}C NMR pozwala stwierdzić, że dla x-PCL-PLA otrzymanych z użyciem DLLA polilaktydowe łańcuchy są „dominująco” izotaktyczne (całkowity brak na zarejestrowanych widmach sekwencji ss w strukturze sygnału i, gdzie s oznacza sąsiedztwo dwóch stereochemicznie różnych laktydowych centrów chiralnych) (rys.9).

W oparciu o opisaną wcześniej analizę protonowego rezonansu magnetycznego kopoliestrów x-PCL-PLA i ich – otrzymanych w pierwszym etapie syntezy – prekursorów x-PCL, obliczono masowy udział części polilaktydowej (%PLA_{NMR}) oraz liczbowo średnie masy molowe kopolimerów ($M_{n, NMR, x-PCL-PLA}$). Wielkości te porównano z ich wartościami teoretycznymi, obliczonymi na podstawie składu mieszanin reakcyjnych. Wyniki dokonanych obliczeń dla wybranych kopoliestrów zestawiono w tabeli 4 (metoda 1) i tabeli 5 (metoda 2).

Analizując te wartości zauważyć można, iż stosunkowo dobrą kontrolę w syntezie 4-ramiennych kopoliestrów otrzymano dla teoretycznych mas molowych ($M_{n, teor, x-PCL-PLA}$) w zakresie około 25000 do 45000, przy czym najlepszą dla procesów, w których czas trwania drugiego etapu wynosił 48 h. Próby przeprowadzone z zastosowaniem czasów krótszych wykazały zbyt mały stopień przyłączenia części PLA, tym samym zbyt dużą różnicę pomiędzy %PLA_{teor}, a %PLA_{NMR}. Dodać należy, iż przedstawione wyniki dla %PLA_{teor} równego 60 % i 50 %, to najlepsze z uzyskanych. Opisują one syntezę o stosunkowo najlepszej kontroli, co nie znaczy doskonałej. Największe problemy występowały w przypadku syntez 4-PCL-PLA z użyciem DLA (szczególnie tych prowadzonych metodą 2. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy była łatwość sublimacji DLA z mieszaniny reakcyjnej, co niejednokrotnie skutecznie osłabiało kontrolę procesu. W przypadku syntez 6-ramiennych x-PCL-PLA sytuacja wyglądała analogicznie do opisanej dla ich 4-ramiennych analogów. Stosunkowo najlepszą zgodność mas molowych teoretycznie założonych z praktycznie otrzymanymi uzyskano dla przedziału około 20000 do 45000, przy czym – podobnie jak w przypadku omówionych wcześniej polikaprolaktonowych prekursorów – zgodność ta była gorsza dla gwiazd 6-ramiennych. Świadczy to o słabszej kontroli w syntezach 6-PCL-PLA, aniżeli 4-PCL-PLA. Przyglądając się stabelaryzowanym wartościom stwierdzić można również, że o ile w przypadku 4-PCL-PLA otrzymane masy molowe w większości były niższe od założonych teoretycznie, o tyle w przypadku 6-PCL-PLA odchylenie wartości następowało w drugą stronę i niezależnie od zastosowanej metody otrzymywania, przeważająca część 6-ramiennych kopoliestrów wykazywała większe wartości $M_{n, NMR, x-PCL-PLA}$, aniżeli $M_{n, teor, x-PCL-PLA}$.

Odnosząc się do sposobu prowadzenia syntezy – to jest bez i z wydzielaniem produktu pośredniego – analizując przedstawione wartości zauważyć można, że tak pierwsza, jak i druga metoda pozwala na otrzymanie gwiazdzistych kopolimerów x-PCL-PLA z satysfakcjonującą kontrolą dla opisanych przedziałów mas molowych (około 20000 do 45000). Stan taki pozwalałby wnioskować, iż metoda 1, jako mniej pracochłonna, jest metodą bardziej efektywną. Jednakże z punktu widzenia docelowych stereokompleksów z udziałem zsyntetyzowanych kopolimerów, biorąc pod uwagę koncepcję „współrdzeniowego” równoległego nakładania się polimerowych gwiazd [16], metoda 2, pozwalająca otrzymać kopoliestry o dobrze zdefiniowanej części polikaprolaktonowej, pochodzącej od zsyntezowanych wcześniej prekursorów x-PCL, wydaje się być bardziej korzystną.

Tabela 4. Wyniki wybranych syntez *x*-PCL-PLA otrzymanych bez wydzielania produktu pośredniego (*metoda 1*).

Symbol polimeru	Użyty LA	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor <i>x</i> -PCL-PLA ^a	$M_n \cdot 10^{-3}$ NMR <i>x</i> -PCL-PLA ^b	%PLA teor ^a	%PLA NMR ^b	T _{m1} ^c [°C]	T _{m2} ^c [°C]	Wydajność [%]	
4-PCL-PLA ₁₂ *	DLLA	25,0	14,0	60	32	50	–	30	
4-PCL-PLA ₁₃ *		35,0	18,8		36	54	–	37	
4-PCL-PLA ₁₄ *		45,0	33,7		44	59	–	52	
4-PCL-PLA ₁₅ *		55,0	44,3		51	64	–	58	
4-PCL-PLLA ₁₆ *	LLA	25,0	17,8		29	54	–	40	
4-PCL-PDLA ₁₇ *	DLA	25,0	18,2		32	54	–	41	
4-PCL-PLA ₃ **	DLLA	25,0	21,5		54	53	–	50	
4-PCL-PLA ₅ **		35,0	37,1		62	56	–	63	
4-PCL-PLA ₆ **		45,0	42,7		56	59	–	73	
4-PCL-PLA ₈ **		55,0	44,2		52	63	–	52	
4-PCL-PLLA₁₈**	LLA	25,0	19,6		50	50	117	57	
4-PCL-PLLA₁₉**		35,0	28,2		55	48	146	79	
4-PCL-PDLA ₂₀ **	DLA	25,0	19,3		56	–	121	72	
4-PCL-PDLA ₂₁ **		35,0	29,5		64	–	133	80	
6-PCL-PLLA ₇ **	LLA	20,0	21,8		50	45	51	107	89
6-PCL-PLLA ₃ **		30,0	36,2			56	53	113	46
6-PCL-PDLA ₂ **	DLA	20,0	31,1	54		50	113	78	
6-PCL-PDLA ₉ **		30,0	37,5	39		59	114	65	

II Etap syntezy *120 °C, 24 h; **120 °C, 48 h; ^a obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^b obliczone na podstawie widm ¹H NMR polimerów; ^c DSC, pierwszy bieg ogrzewania (T_{m1}, T_{m2} odpowiednio T_m fazy PCL i fazy PLA).

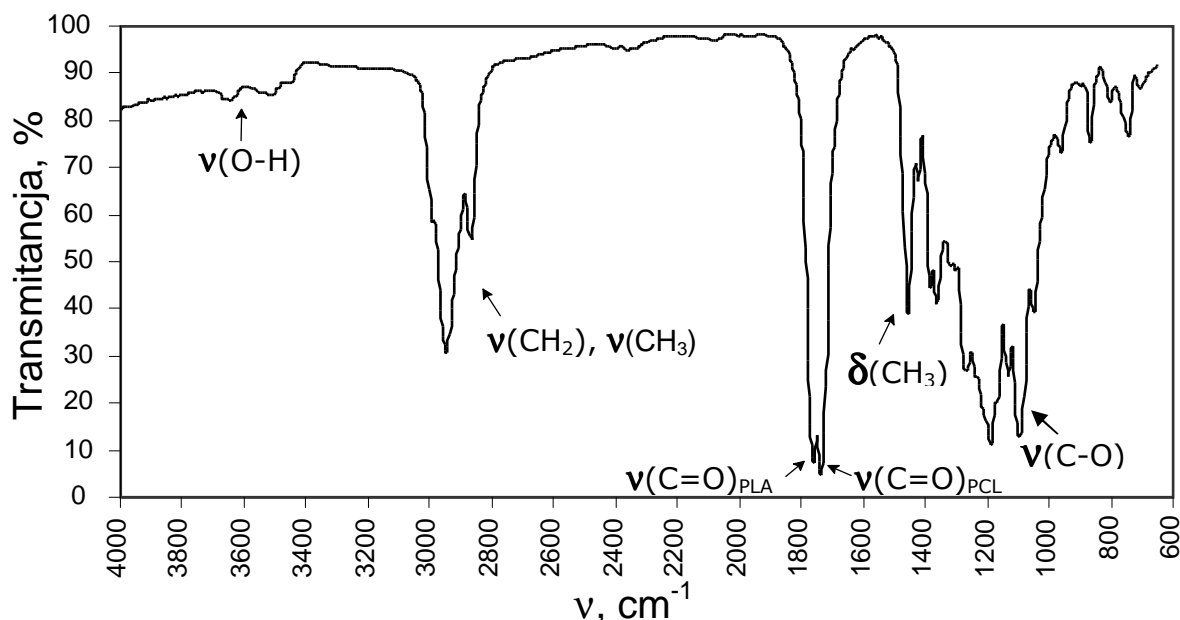
Tabela 5. Wyniki wybranych syntez *x*-PCL-PLA otrzymanych z wydzielaniem produktu pośredniego (*metoda 2*).

Symbol polimeru	Użyty LA	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor <i>x</i> -PCL-PLA ^a	$M_n \cdot 10^{-3}$ NMR <i>x</i> -PCL-PLA ^b	%PLA NMR ^b	T_{m1} ^c [°C]	T_{m2} ^c [°C]	Wydajność [%]
4-PCL-PLA ₁	DLLA	8,6	9,5	55	51	–	42
4-PCL-PLA ₂		18,0	15,8	43	53	–	57
4-PCL-PLA ₄		23,2	21,8	47	57	–	54
4-PCL-PLA ₂₂		32,6	30,7	47	59	–	63
4-PCL-PLA ₂₃		59,6	49,9	40	62	–	57
4-PCL-PLA ₂₄	LLA	32,6	35,6	56	–	123	60
4-PCL-PLA₂₅		59,6	58,0	55	51	148	65
4-PCL-PLA ₂₆	DLA	32,6	26,3	38	58	–	48
4-PCL-PLA ₂₇		59,6	48,2	38	58	–	53
6-PCL-PLLA ₁₁	LLA	30,4	38,0	60	56	144	no
6-PCL-PLLA ₁₃		46,7	45,9	49	57	140	no
6-PCL-PLLA ₅		82,0	110,8	63	59	162	no
6-PCL-PDLA ₁₂	DLA	30,4	30,0	49	49	130	no
6-PCL-PDLA ₁₄		46,7	48,7	52	56	125	no
6-PCL-PDLA ₅ ·		82,0	107,5	62	57	156	no

II Etap syntezy *120 °C, 48 h, %PLA_{teor} = 50 %; ^a obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^b obliczone na podstawie widm ¹H NMR polimerów; ^c DSC, pierwszy bieg ogrzewania (T_{m1} , T_{m2} odpowiednio T_m fazy PCL i fazy PLA); no – nie oznaczono.

Badanie budowy x-PCL-PLA w oparciu o analizę widm IR

Budowę x-PCL-PLA, analizowaną z użyciem spektroskopii NMR, potwierdzono również z zastosowaniem spektroskopii IR. Otrzymane z jej użyciem widma 4- i 6-ramiennych kopolimerów zsyntezowanych tak pierwszą, jak i drugą metodą, wyglądały podobnie do widm homopoliestrowych prekursorów x-PCL (rys.11). Jediną obserwowaną różnicą pomiędzy widmami FT-IR x-PCL i x-PCL-PLA jest zmiana w paśmie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy karbonylowej ($\nu(\text{C}=\text{O})$). W przypadku x-PCL widoczne jest pojedyncze, mocne pasmo przy ok. 1700 cm^{-1} (rys.6), dla x-PCL-PLA natomiast w obszarze tym obserwuje się dwa pasma absorpcyjne. Jedno pasmo, przy ok. 1760 cm^{-1} – charakterystyczne dla grupy karbonylowej jednostek konstytucyjnych łańcuchów PLA, drugie – w obszarze ok. 1730 cm^{-1} – pochodzące od grupy karbonylowej jednostek CL (rys.11).



Rys.11. Widmo FT-IR 4-PCL-PLA₅.

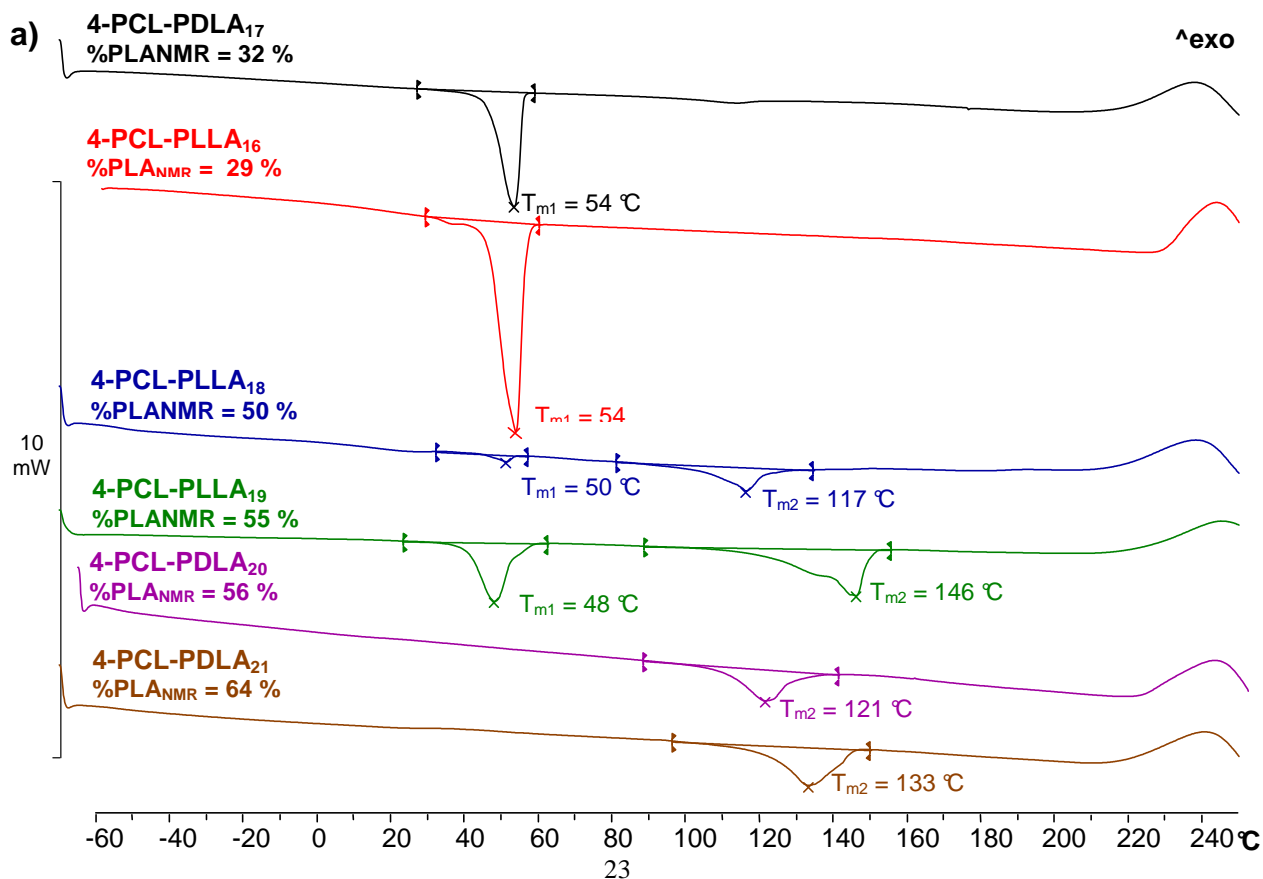
Zaobserwowana różnica potwierdza zajście procesu kopolimeryzacji i otrzymanie kopolimerów blokowych, czego dowodem jest omówiona obecność dwóch (nie jednego uśrednionego) pasm absorpcyjnych na widmach FT-IR x-PCL-PLA.

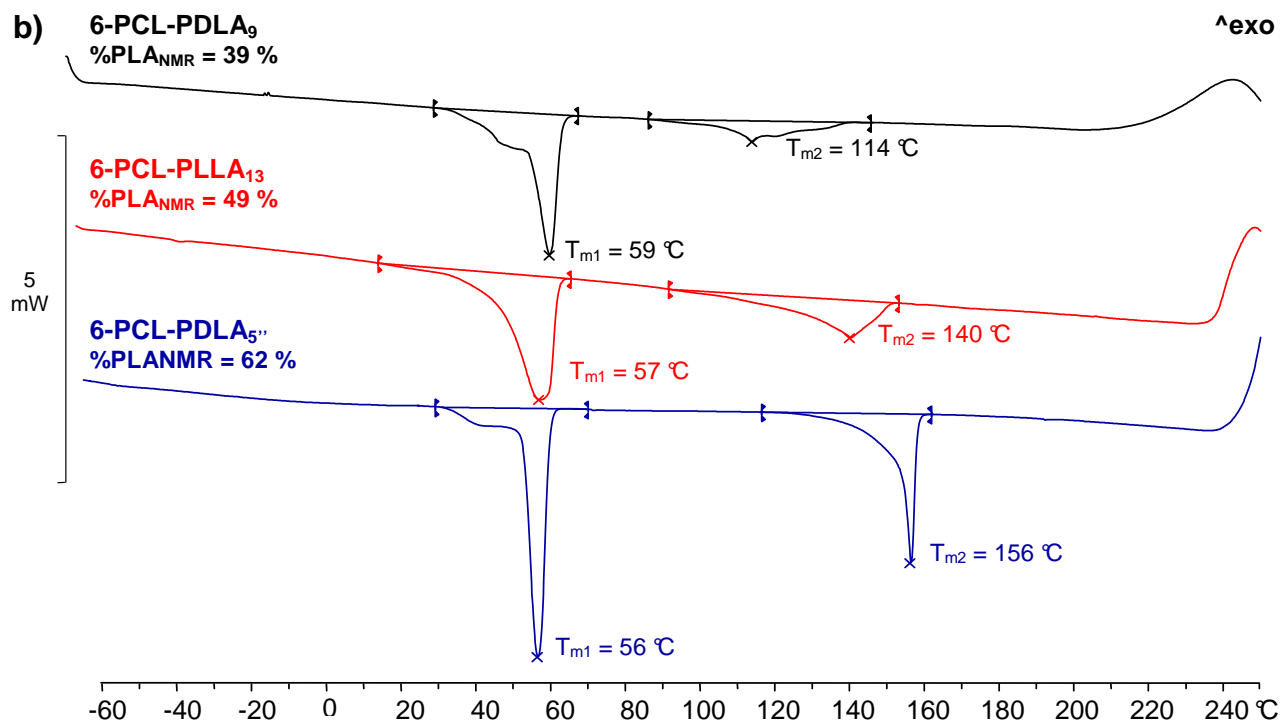
Analiza termiczna x-PCL-PLA

Badania właściwości termicznych zsyntezowanych kopoliestrów, wykonane z zastosowaniem techniki DSC, wykazały obecność jednej lub dwóch temperatur charakterystycznych w analizowanym zakresie temperaturowym (-50 do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na zarejestrowanych termogramach x-PCL-PLA zaobserwować można – zależnie od budowy

(struktury oraz składu monomerowego kopolimerów) – temperaturę topnienia części PCL (T_{m1}) i/lub części PLA (T_{m2}). Praktycznie nie zaobserwowano natomiast żadnej z możliwych temperatur zeszklenia, przy czym oczekiwana T_g fazy polikaprolaktonowej, której wartość literaturowa wynosi ok. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ [1], prawdopodobnie znajduje się poniżej zakresu pomiarowego aparatu. Z kolei T_g części PLA, która zależnie od taktyczności łańcuchów waha się w przedziale $50\text{ do }55\text{ }^\circ\text{C}$ [1] przypuszczalnie nakładała się z T_{m1} , nie będąc widoczną jako oddzielna temperatura charakterystyczna w każdym z przypadków, gdy na termogramie polimeru widoczna jest T_{m1} .

Odczytane z zarejestrowanych termogramów wartości T_{m1} i T_{m2} zestawiono w tabelach 4 i 5, wraz z wartościami teoretycznymi mas molowych i zawartości PLA w poliestrze oraz obliczonymi w oparciu o widma $^1\text{H NMR}$. Analizując stabilizowane dane zauważyć można, iż dla 6-ramiennych blokowych kopolimerów CL i LLA lub DLA, niezależnie od składu ilościowego makrocząsteczek na zarejestrowanych termogramach widoczne są zawsze dwie T_m (T_{m1} i T_{m2}). Nieco inaczej sprawa wygląda w przypadku makromolekuł 4-ramiennych. O ile w sytuacji użycia do ich syntez DLLA obecna jest tylko i wyłącznie T_{m1} , o tyle gdy stosowane były optycznie czynne formy LA (DLA, LLA) obecność jednej lub dwóch T_m uzależniona jest od składu otrzymanego polimeru. Kopoliestry zawierające do 50 % fazy PLA wykazują jedynie T_{m1} , te zawierające od 50 do 55 % PLA posiadają zarówno T_{m1} , jak i T_{m2} . Gdy zawartość PLA w poliestrze przekracza 55 %, na termogramach widoczna jest jedynie T_{m2} . Opisana zależność zobrażona została na rysunku 12, przedstawiając termogramy wybranych 4- i 6-ramiennych x-PCL-PLA o różnej zawartości części PLA.





Rys.12. Termogramy DSC wybranych (a) 4- i (b) 6-ramiennych *x*-PCL-PLA, o różnej zawartości fazy PLA, otrzymanych z użyciem optycznie czynnych LA.

Dalsza analiza zebranych w tabelach 4 i 5 wartości, pozwala dostrzec kolejną zależność T_m od budowy badanych makrocząstek. Analogicznie, jak w *x*-PCL, T_m kopolimerów rosną wraz ze wzrostem ich mas molowych – co widać stosunkowo dobrze na przykładzie *x*-PCL-PLA otrzymanych z użyciem DLLA. Tendencja ta nie jest jednak tak jednoznaczna, jak w przypadku *x*-PCL. Prawdopodobnie wynika to z faktu iż na wartości T_m (T_{m1} i T_{m2}) duży wpływ, obok struktury makromolekuł, ma również ich skład monomerowy. Skutkuje to także znacznie mniej wyraźnym aniżeli oczekiwane, obniżeniem wartości temperatur charakterystycznych dla gwiazd o większej liczbie ramion (6-PCL-PLA). Co więcej, z porównania wartości T_{m2} 6-PCL-PLA otrzymanych pierwszą (tabela 4) i drugą (tabela 5) metodą wynika, iż w przypadku tej ostatniej, wartości T_m fazy PLA są wyraźnie wyższe od wartości T_{m2} kopolimerów 6-PCL-PLA otrzymanych metodą 1.

Krótkiego komentarza wymaga w tym miejscu przyjęta zawartość fazy PLA w zsyntezowanych kopolimerach ($\%PLA_{teor} = 60\%$, w późniejszych syntezach $\%PLA_{teor} = 50\%$). Wynikała ona zarówno z omówionej wcześniej, względnie najlepszej kontroli przeprowadzonych procesów ale również z chęci uzyskania kopolimerów wykazujących obecność dwóch T_m (T_{m1} i T_{m2}). W świetle przedstawionych wyników, o ile skład ilościowy nie ma większego znaczenia dla 6-PCL-PLA, o tyle w przypadku 4-PCL-PLA obecność zarówno T_{m1} , jak i T_{m2} wykazywały jedynie materiały o zawartości fazy laktydowej w granicach 50 do 55 % wag., co zadecydowało ostatecznie o przyjęciu wartości $\%PLA_{teor} = 50\%$.

Podsumowanie

- Zastosowanie w sekwencyjnej, koordynacyjno-insercyjnej polimeryzacji CL i LA inicjatorów o różnej liczbie grup funkcyjnych (PTOL i DPTOL), pozwoliło otrzymać 4- i 6-ramienne gwiazdziste kopolimery blokowe, których budowę potwierdziły wykonane analizy spektroskopowe NMR oraz IR.
- Stosunkowo dobrą kontrolę w syntezie 4-ramiennych x-PCL-PLA otrzymano dla M_n teor x-PCL-PLA w zakresie ~ 25000 do 45000 g/mol, przy czym najlepszą dla procesów, w których czas trwania drugiego etapu wynosił 48 h, a założona %PLA_{teor} wynosiła 60 % lub 50 %. W syntezie 6-PCL-PLA najlepszą kontrolę uzyskano dla przedziału mas molowych ~ 20000 do 45000, jednak była ona gorsza aniżeli w przypadku syntez 4-PCL-PLA.
- Otrzymane masy molowe zsyntetyzowanych 4-PCL-PLA w większości były niższe od założonych teoretycznie, w przypadku 6-PCL-PLA przeważająca część kopoliestrów wykazywała z kolei większe wartości M_n NMR x-PCL-PLA, aniżeli M_n teor x-PCL-PLA.
- Analiza termiczna DSC wykazała obecność fazy krystalicznej we wszystkich zsyntezowanych kopoliestrach. Na zarejestrowanych termogramach x-PCL-PLA zaobserwowano – zależnie od budowy kopolimerów – jedną lub dwie temperatury charakterystyczne – T_{m1} i T_{m2} , pochodzące od odpowiednio: segmentów PCL i PLA.
- T_m kopolimerów rosną wraz ze wzrostem ich mas molowych, tendencja ta nie jest jednak tak jednoznaczna, jak w przypadku homopoliestrowych prekursorów x-PCL, co prawdopodobnie związane jest z wpływem na wartości T_m (T_{m1} i T_{m2}) zarówno struktury, jak i składu makromolekuł. Skutkuje to także znacznie mniej wyraźnym aniżeli oczekiwane, obniżeniem wartości temperatur charakterystycznych dla gwiazd o większej liczbie ramion (6-PCL-PLA).
- Synteza gwiazdzistych kopolimerów CL i LA metodą 1 okazała się być łatwiejsza w wykonaniu, jednak z punktu widzenia docelowych stereokompleksów z udziałem zsyntetyzowanych kopolimerów metoda 2, pozwalająca otrzymać kopoliestry o dobrze zdefiniowanej części polikaproalaktonowej, wydaje się być bardziej korzystną.

3.2. Synteza liniowego polilaktydu (l-PDLA i l-PLLA)

Liniowe izotaktyczne PLA (l-PLA), zsyntetyzowane w polimeryzacji DLA lub LLA katalizowanej SnOct_2 i inicjowanej MTEG, były białymi ciałami stałymi o podobnej charakterystyce rozpuszczalnościowej jak x-PCL oraz x-PCL-PLA. Rozpuszczały się w THF i rozpuszczalnikach chlorowanych (CH_2Cl_2 , CH_3Cl), nie rozpuszczały natomiast w H_2O i alkoholach. Charakteryzowano je, poddając analizie z użyciem technik: NMR oraz DSC. Widma ^1H NMR potwierdziły oczekiwaną budowę otrzymanych poliestrów. Można na nich zidentyfikować sygnały pochodzące od protonów łańcucha PLA, pośród nich sygnał protonów grup metylowych ($\delta = 1,58$ ppm) oraz sygnał protonów grup metinowych ($\delta = 5,15$ ppm). Widoczny jest także sygnał w zakresie $\delta = 4,25 - 4,40$ ppm, pochodzący od protonu metinowego sąsiadującego z końcową grupą hydroksylową $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. Na zarejestrowanych widmach znaleźć można również sygnały leżące w zakresie $\delta = 3,37 - 3,70$ ppm, pochodzące od protonów należących do grup końcowych, związanych z użytym w syntezie inicjatorem (MTEG).

W oparciu o analizę widm ^1H NMR l-PDLA i l-PLLA obliczono liczbowo średnie masy molowe poliestrów ($M_{n \text{ NMR l-PLA}}$). Wielkości te oraz wyniki analiz termicznych DSC zestawiono w tabeli 6, w której znalazły się również wartości teoretycznie założonych mas molowych syntetyzowanych polimerów ($M_{n \text{ teor l-PLA}}$).

Tabela 6. Wybrane właściwości l-PDLA i l-PLLA.

Symbol polimeru	k_{teor}^a	k^b	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor l-PLA ^a	$M_n \cdot 10^{-3}$ NMR l-PLA ^b	T_g^c [°C]	T_m^c [°C]	Wydajność [%]
l-PLLA	69,4	45,7	5,0	3,3	55	177	54
l-PDLA		46,1		3,3	54	175	48

[LA] : [I] = 35; k – średnia liczba jednostek laktydowych w poliestrze; ^a obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^b obliczone na podstawie widm ^1H NMR polimerów; ^c DSC, pierwszy bieg ogrzewania.

Wyliczone wartości $M_{n \text{ NMR l-PLA}}$ okazały się być w obu przypadkach (l-PDLA i l-PLLA) niższe od teoretycznie oczekiwanych ($M_{n \text{ teor l-PLA}}$). W obu przypadkach jednak bardzo zbliżone do siebie, co pozwoliło wykorzystać uzyskane l-PLA do badań nad otrzymywaniem docelowych stereo kompleksów tworzonych z udziałem izotaktycznych łańcuchów polilaktydowych.

3.3. Otrzymywanie stereokompleksów

Obecność w stereokompleksach oddziaływań takich jak wiązania wodorowe, wzmacnia fazę polilaktydową poprzez zmniejszenie możliwości przesuwania się łańcuchów PLA względem siebie w trakcie deformacji materiału. Przypuszczalnie powinno mieć to korzystny wpływ np. na oczekiwany SME poliestrowych kompozycji, zwiększając ich stopień odzyskiwania kształtu.

W celu znalezienia optymalnych warunków stereokompleksacji przeprowadzono próby kompleksowania zsyntezowanych i zbadanych wcześniej homo- i kopoliestrów zawierających izotaktyczne łańcuchy PLA trzema metodami:

- metoda **I** (roztworowo - strąceniowa), w której sporządzano roztwory w acetonitrylu (ACN) polimerów o podobnej budowie (analogicznej strukturze, zbliżonej masie molowej i podobnym składzie) zawierających polilaktydowe bloki o przeciwnej konfiguracji (stężenie polimeru 1 g/dl). Otrzymane roztwory łączono w stosunku objętościowym 1:1, po czym całość mieszano w temperaturze 40 lub 60 °C przez okres 7 dni. Po tym czasie powstały osad odsączano, przemywano ACN oraz MeOH, a następnie suszono pod próżnią do stałej masy.
- metoda **II** (roztworowa), w której sporządzano roztwory w CH₂Cl₂ polimerów o podobnej budowie (analogicznej strukturze, zbliżonej masie molowej i podobnym składzie) zawierających polilaktydowe bloki o przeciwnej konfiguracji (stężenie polimeru 1 g/dl). Otrzymane roztwory łączono w stosunku objętościowym 1:1, po czym całość mieszano w temp. pokojowej przez okres 7 dni. Po tym czasie z mieszaniny odparowywano rozpuszczalnik, a otrzymany produkt suszono pod próżnią do stałej masy.
- metoda **III** (roztworowo - wytrąceniowa), w której sporządzano roztwory w CH₂Cl₂ polimerów o podobnej budowie (analogicznej strukturze, zbliżonej masie molowej i podobnym składzie) zawierających polilaktydowe bloki o przeciwnej konfiguracji (stężenie polimeru 1 g/dl). Otrzymane roztwory łączono w stosunku objętościowym 1:1, po czym całość mieszano w warunkach pokojowych przez okres 7 dni. Po tym czasie produkt wytrącono metanolem, a następnie suszono pod próżnią do stałej masy.

Taki dobór metod związany był m.in. z poszukiwaniem rozwiązań, pozwalających na efektywne oddzielenie otrzymanego stereokompleksu od „niezwiązanych” makromolekuł, bez konieczności dodatkowego oczyszczania kompozycji. Z kolei w wyborze rozpuszczalnika, kryterium brany pod uwagę była łatwość jego usuwania z układu. Stosowany natomiast w każdej metodzie czas procesu (7 dni), związany był z metodą I i stanowił okres, dla którego wydzielenie się materiału polimerowego (stereokompleksu) było

najefektowniejsze – dalsze jego wydłużanie nie dawało znaczącej poprawy efektów. Czas ten został zastosowany we wszystkich trzech metodach, co pozwoliło na późniejsze porównywanie ich rezultatów.

W tabeli 7 zestawiono symbole wyjściowych polimerów użytych w procesach otrzymywania docelowych stereokompleksów oraz ich podstawowe właściwości, w tym masy molowe i zawartość fazy PLA. W tabeli zamieszczono również informacje o tworzeniu stereokompleksów oraz ich symbole. Pozytywny efekt procesu oznaczono symbolem *stereo_i*, gdzie „*i*” to liczba porządkowa procesu, natomiast wynik negatywny symbolem „–”. W miejscu tym wyjaśnić należy, iż przez słowo „pozytywny” w omawianych przypadkach rozumie się obecność stereokompleksu (potwierdzoną z użyciem analizy DSC) w: samoistnie wytrącającym się osadzie (metoda I); polimerowym filmie otrzymanym po odparowaniu rozpuszczalnika (metoda II), osadzie wytrąconym z układu metanolem (metoda III).

Już sama analiza danych zamieszczonych tabeli 7 pozwala stwierdzić, że w odniesieniu do stosowanych wyjściowych x-PCL-PLA, metoda I może być wykorzystywana jedynie dla makrocząsteczek 4-ramiennych. W przypadku kopoliestrów 6-ramiennych o masie molowej nie przekraczającej 50000 g/mol nie obserwowano strącania się osadu polimerowej kompozycji. Natomiast kopoliestry o wyższych M_n (6-PCL-PLLA₅, 6-PCL-PLLA₅′) nie uległy całkowitemu rozpuszczeniu w temperaturze 40 °C, co uniemożliwiło przeprowadzenie w niej procesów stereokompleksacji. Z kolei w 60 °C samostrącania nie obserwowano, co świadczyć może np. o niepowstawaniu stereokompleksu.

Tabela 7. Zestawienie podstawowych właściwości wyjściowych poliestrów oraz informacji o tworzeniu stereokompleksów z ich udziałem.

Symbol Polimeru	$M_n \cdot 10^{-3}$ NMR*	%PLA NMR*	Metoda I		Metoda II	Metoda III
			40 °C	60 °C		
1-PLLA	3,3	100	stereo ₁	stereo ₂	stereo ₃	stereo ₄
1-PDLA	3,3	100				
4-PCL-PLLA ₁₈	19,6	50	stereo ₅	stereo ₆	stereo ₇	stereo ₈
4-PCL-PDLA ₂₀	19,3	56				
4-PCL-PLLA ₁₉	28,2	55	stereo ₉	stereo ₁₀	stereo ₁₁	stereo ₁₂
4-PCL-PDLA ₂₁	29,5	64				
6-PCL-PLLA ₃	36,2	56	–	–	stereo ₁₃	stereo ₁₄
6-PCL-PDLA ₉	37,5	39				
6-PCL-PLLA ₁₃	46,7	49	–	–	stereo ₁₅	stereo ₁₆
6-PCL-PDLA ₁₄	46,7	52				
6-PCL-PLLA ₅	110,8	63	–	–	stereo ₁₇	stereo ₁₈
6-PCL-PDLA ₅ ′	107,5	62				

*obliczone na podstawie widm ¹H NMR polimerów.

Wybrane właściwości termiczne otrzymanych materiałów określone z użyciem analizy DSC, będące potwierdzeniem zajścia stereokompleksacji, zestawiono w tabeli 8. Można w niej znaleźć T_m fazy PLA wyjściowych poliestrów A i B (T_{m2A} i T_{m2B}) oraz T_m stereokompleksów

(T_{mS}). Jak wynika z danych, skutkiem utworzenia się polilaktydowych kompleksów jest wyraźne podwyższenie wartości T_{mS} produktów, w stosunku do T_{m2A} i T_{m2B} stosowanych surowców (polimer A, polimer B).

Tabela 8. Właściwości termiczne wyjściowych polimerów oraz otrzymanych z ich udziałem stereokompleksów.

Polimer A	T_{m2A}^a	Polimer B	T_{m2B}^a	Symbol próbki	Metoda	T_{mS}
1-PLLA	177	1-PDLA	175	stereo ₁	I (40 °C)	218
				stereo ₂	I (60 °C)	214
				stereo ₃	II ^b	219
				stereo ₄	III ^b	211
4-PCL-PLLA ₁₈	117	4-PCL-PDLA ₂₀	121	stereo ₅	I (40 °C)	179
				stereo ₆	I (60 °C)	181
				stereo ₇	II ^b	178
				stereo ₈	III ^b	179
4-PCL-PLLA ₁₉	146	4-PCL-PDLA ₂₁	133	stereo ₉	I (40 °C)	205
				stereo ₁₀	I (60 °C)	199
				stereo ₁₁	II ^b	200
				stereo ₁₂	III ^b	199
6-PCL-PLLA ₃	113	6-PCL-PDLA ₉	114	stereo ₁₃	II ^b	179
				stereo ₁₄	III ^b	179
6-PCL-PLLA ₁₃	140	6-PCL-PDLA ₁₄	125	stereo ₁₅	II ^b	194
				stereo ₁₆	III ^b	197
6-PCL-PLLA ₅	162	6-PCL-PDLA ₅ ^c	156	stereo ₁₇	II ^b	209
				stereo ₁₈	III ^b	215

^a DSC, pierwszy bieg ogrzewania; ^b procesy prowadzono w T pokojowej.

Przyglądając się dalej tabeli 8 zauważyć można, iż wartości wspomnianego podwyższenia T_m oraz samych T_{mS} zależą od budowy wyjściowych polimerów, wydają się nie zależeć natomiast od sposobu prowadzenia procesu stereokompleksacji oraz stosowanej w nim temperatury. Dla gwiazdzistych x-PCL-PLA różnica pomiędzy T_{mS} , a T_{m2A} i T_{m2B} jest wyższa (waha się w granicach 50 do 70 °C), aniżeli dla poliesterów liniowych, dla których owo podwyższenie wynosiło od około 35 do 45 °C. Związane to może być zarówno ze strukturą (liniową lub gwiazdzistą) wyjściowych polimerów A i B, jak i ich składem (obecnością w kopoliestrach fazy PCL). Wspomniana struktura wywiera niewątpliwie wpływ na wartości T_{m2A} , T_{m2B} i T_{mS} , które dla makrocząsteczek gwiazdzistych były, zgodnie z oczekiwaniami, niższe od T_{m2A} , T_{m2B} i T_{mS} oznaczonych dla polimerów liniowych. Dla 6-ramiennych x-PCL-PLA o wysokich masach molowych, wartości T_{mS} zbliżyły się do wartości temperatur topnienia stereokompleksów uzyskanych z liniowych PLA. Taki stan rzeczy, w przypadku oczekiwania niższych temperatur charakterystycznych stereokompleksów, od tych z udziałem

makromolekuł liniowych, podważa sens ich preparowania z 6-ramiennych kopolimerów o wysokich M_n , takich jak np. 6-PCL-PLLA₅ i 6-PCL-PLLA₅'.

W kwestii uzupełnienia charakterystyki otrzymanych polimerowych materiałów z udziałem kompleksów PLA, należy w tym miejscu odnieść się do obecności w nich części PCL. O ile w przypadku kopolimerów 6-ramiennych, tak w wyjściowych poliestrach, jak i otrzymanych z ich udziałem stereokompleksach, na zarejestrowanych termogramach można zaobserwować T_m fazy PLA i PCL, o tyle w przypadku makrocząsteczek 4-ramiennych – nie. Na termogramach ich stereokompleksów znaleźć można T_{ms} , nie zawsze jednak, pochodzącą od segmentów PCL, T_{m1} i to nawet w przypadku gdy była ona obecna w jednym z polimerów wyjściowych (A lub B). Niestety na podstawie otrzymanych wyników trudno wnioskować o możliwej zależności obecności jednej lub dwóch temperatur charakterystycznych na termogramach *stereo*_i, od składu tworzących je polimerów. Próba odpowiedzenia na pytanie, czy taka zależność istnieje, wymaga dalszych badań.

Podsumowanie

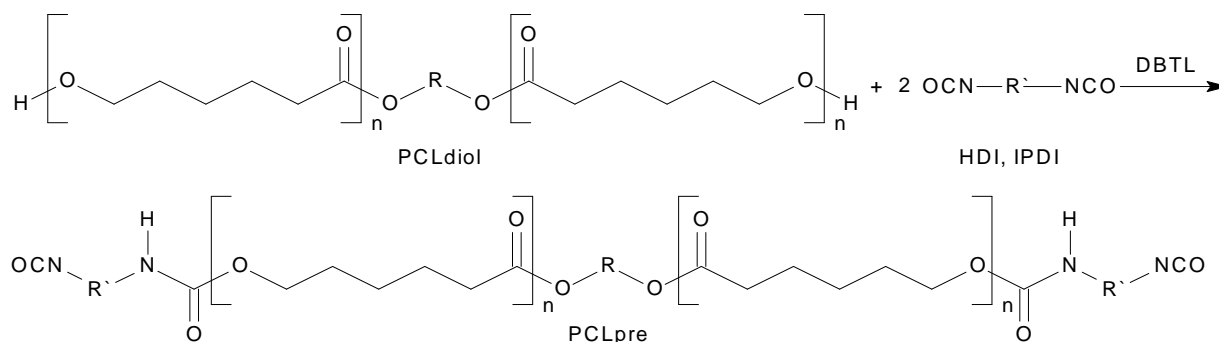
- Wyniki przeprowadzonych badań dowiodły możliwości tworzenia stereokompleksów z udziałem gwiazdzistych kopolimerów blokowych CL i LA, zawierających izotaktyczne łańcuchy PLA o przeciwnej konfiguracji.
- analiza DSC wykazała wyraźne podwyższenie wartości T_m fazy PLA stereokompleksów, w stosunku do T_m segmentów PLA w wyjściowych polimerach.
- Różnica pomiędzy T_{ms} stereokompleksów, a T_{m2A} i T_{m2B} polimerów wyjściowych okazała się być znacząco większa w przypadku poliestrów gwiazdzistych, aniżeli liniowych.
- Dla stereokompleksów 6-ramiennych x-PCL-PLA o wysokich masach molowych, wartości T_{ms} były zbliżone do T_{ms} stereokompleksów uzyskanych z liniowych izotaktycznych PLA.
- Na zarejestrowanych termogramach stereokompleksów, zależnie od budowy wyjściowych makrocząsteczek obserwowano jedną lub dwie temperatury charakterystyczne. Dla 6-PCL-PLA były to zawsze dwie T_m , pochodzące od fazy PCL i stereokompleksu PLA. Dla 4-PCL-PLA zawsze obecną była T_{ms} , obok której rejestrowano czasem T_m części PCL.
- Spośród stosowanych do otrzymywania docelowych stereokompleksów metod, metoda I, wykorzystująca różnicę w rozpuszczalności wyjściowych polimerów i ich kompleksów, a przez to pozwalająca na łatwy rozdział produktów od ewentualnych „niezwiązanych” surowców, okazała się skuteczna jedynie dla liniowych homopoliestrów oraz 4-ramiennych kopoliestrów.
- W przypadku kopoliestrowych gwiazd 6-ramiennych stereokompleksy uzyskano jedynie z zastosowaniem metody II i III.

3.4. Synteza triblokowych polieteroestrów z ϵ -kaprolaktonu (CL)

W ramach pracy wykonano również badania nad syntezą innej grupy kopolimerów CL, odbiegającej zdecydowanie swym charakterem od opisywanych dotychczas gwiazdzistych blokowych kopolimerów CL i LA. Ich celem było otrzymanie amfifilowych kopolimerów blokowych typu ABA, zbudowanych z bloku PCL (B) i bloków MPEG (A), różniących się udziałem części hydrofilowej. Założone kopolimery MPEG-PCL-MPEG uzyskiwano metodą sprzęgania związków di- i monohydroksylowych diizocyjanianami wobec dilaurynianu dibutylocyny (DBTL) jako katalizatora. Metoda ta opierała się na dwuetapowej syntezie, w której pierwszym etapem było wytworzenie izocyjanianowego prepolimeru (PCLpre) w reakcji poli(ϵ -kaprolakton)-diolu (PCLdiol) z małowartościowym diizocyjanianem (w tej roli diizocyjanian heksametylenu (HDI) lub diizocyjanian izoforonu (IPDI)). W drugim etapie następowało natomiast przyłączenie hydrofilowych bloków MPEG do zsyntetyzowanych hydrofobowych PCLpre. W przeprowadzonych syntezach obok różnych diizocyjanianów (HDI, IPDI) użyto polimerów/oligomerów o różnych wartościach mas molowych. Zastosowano również różne warunki reakcji, co miało pozwolić na opracowanie takich warunków procesu, przy których otrzymywano by zarówno dobrą zgodność składu produktów z założonym, jak również powtarzalność wyników.

Synteza prepolimeru izocyjanianowego (PCLpre)

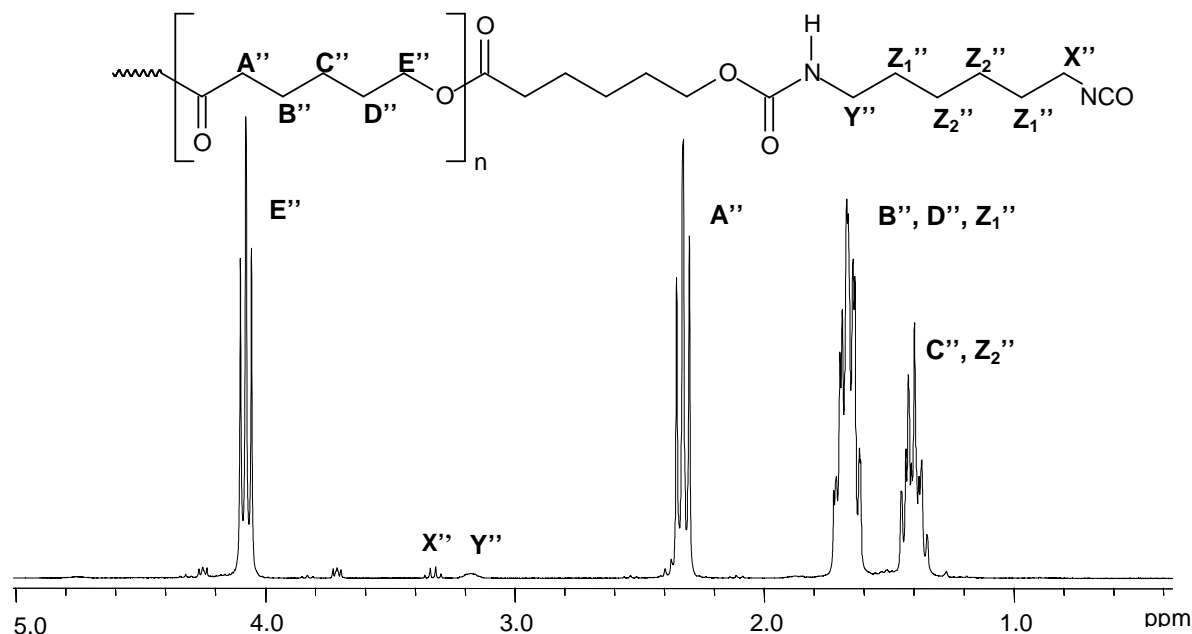
Prepolimery, będące produktem pierwszego etapu syntezy amfifilowych kopolimerów (rys.13), charakteryzowano poddając je m.in. analizie metodami NMR, IR oraz oznaczając zawartość grup izocyjanianowych [NCO].



Rys.13. Schemat syntezy PCLpre.

Przykładowe widmo ^1H NMR, potwierdzające oczekiwaną strukturę PCLpre zsyntetyzowanego z użyciem HDI, przedstawiono na rysunku 14. Można na nim wyodrębnić sygnały protonów metylenowych łańcucha poliestrowego, w tym: sygnał protonów grupy $-\text{CH}_2\text{O}-$ (E'', $\delta = 4,06$ ppm), sygnał protonów grupy metylenowej sąsiadującej z węglem karbonylowym ugrupowania estrowego $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (A'', $\delta = 2,33$ ppm) oraz sygnały grup $-\text{CH}_2-$ jednostki CL, niesąsiadujących z ugrupowaniem estrowym (C'', $\delta = 1,33 - 1,43$ ppm

i **B''**, **D''**, $\delta = 1,60 - 1,71$ ppm). Na widmie można również zaobserwować sygnały małej intensywności przy $\delta = 3,15 - 3,19$ ppm i $\delta = 3,28 - 3,32$ ppm, które przypisać można protonom grupy $-\text{CH}_2-$ sąsiadującej odpowiednio z: ugrupowaniem uretanowym (**Y''**) i ugrupowaniem izocyjanianowym (**X''**).



Rys.14. Widmo ^1H NMR PCLpre₁₈.

Zarejestrowane widma ^{13}C NMR analizowanych PCLpre również potwierdziły obecność w nich ugrupowań uretanowych i izocyjanianowych. Obserwuje się na nich bowiem sygnały małej intensywności o przesunięciach chemicznych $\delta = 122,10$ ppm, odpowiadające końcowym grupom izocyjanianowym i $\delta = 156,70$ ppm – odpowiadające atomom węgla ugrupowań uretanowych.

Dodatkowych dowodów oczekiwanej budowy dostarczają widma FT-IR PCL-pre (rys.44), na których oprócz pasm charakterystycznych dla wiązań występujących w samym poliesterze ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1760 - 1735 \text{ cm}^{-1}$) znaleźć można pasma w zakresie $1590 - 1520 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązania N–H oraz pasma w zakresie $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym tegoż wiązania w powstałych ugrupowaniach uretanowych. Jednocześnie na widmie znaleźć można wyraźne pasma w zakresie $2270 - 2240 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań N=C=O w końcowych grupach izocyjanianowych PCLpre.

Produkty reakcji PCLdioli z diizocyjanianami charakteryzowano również oznaczając zawartość grup izocyjanianowych [NCO], na podstawie której obliczono liczbowo średnią masę molową ($M_n \text{ NCO}$) prepolimerów, przy założeniu, że nie ma w nich wyjściowych diizocyjanianów. Wyniki oznaczeń i obliczeń zebrano w tabeli 9, w której obok wartości teoretycznych mas molowych PCLpre ($M_n \text{ teor}$), obliczonych ze składu mieszaniny reakcyjnej, oraz wartości $M_n \text{ NCO}$, obliczonych z zawartości NCO, zestawiono również wartości M_n

wyliczone z intensywności odpowiednich sygnałów w widmach ^1H NMR ($M_{n, \text{NMR}}$). Te masy molowe obliczono dla produktów syntez prowadzonych z użyciem HDI, w oparciu o stosunek intensywności sygnałów protonów metylenowych sąsiadujących z ugrupowaniami uretanowymi (Y'' , $\delta = 3,15 - 3,19$ ppm) do intensywności sygnałów protonów grup metylenowych sąsiadujących z węglem karbonylowym ugrupowania estrowego w łańcuchu poliestrowym (A'' , $\delta = 2,33$ ppm).

Tabela 9. Masy molowe oraz zawartość grup izocyjanianowych w wybranych PCLpre, będących produktami pierwszego etapu syntez amfifilowych kopolimerów.

Nazwa Próbki	Użyty diizocyjanian	$M_n \cdot 10^{-3}$ PCL ^a	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor ^b	$M_n \cdot 10^{-3}$ NMR ^c	$M_n \cdot 10^{-3}$ NCO ^d	[NCO] % wag. w produkcie
PCLpre ₁₂	HDI	2,00	2,34	2,41	2,47	3,40
PCLpre ₁₃	IPDI	2,00	2,44	no	2,52	3,33
PCLpre ₁₄	HDI	2,00	2,34	2,61	2,41	3,49
PCLpre ₁₅	IPDI	2,00	2,44	no	2,45	3,42
PCLpre ₁₆	HDI	1,25	1,59	2,00	1,67	5,02
PCLpre ₁₇	IPDI	1,25	1,69	no	1,81	4,62
PCLpre ₁₈	HDI	10,00	10,34	12,67	10,41	0,81
PCLpre ₁₉	IPDI	10,00	10,44	no	18,52	0,45
PCLpre ₂₀	HDI	10,00	10,34	10,64	12,14	0,69
PCLpre ₂₁	IPDI	10,00	10,34	no	17,97	0,47

^a masa nominalna podana przez dostawcę; ^b obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^c obliczone na podstawie widm ^1H NMR PCLpre; ^d obliczone na podstawie oznaczonej zawartości NCO w PCLpre; no – nie obliczono.

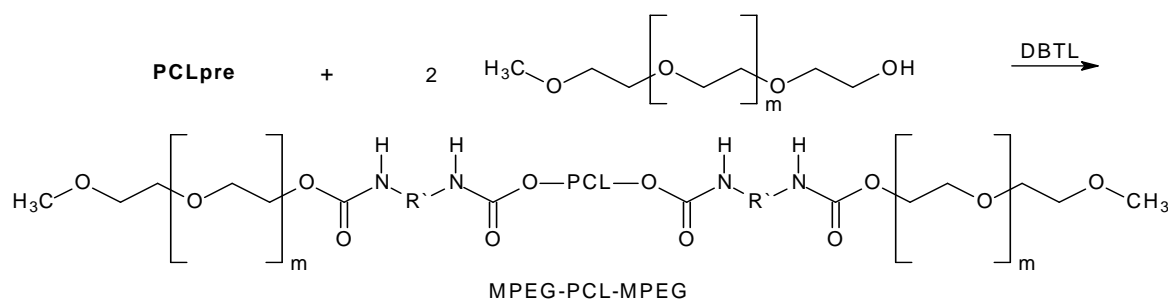
Jak wynika z danych zawartych w tabeli 9, dla produktów pierwszego etapu syntez docelowych kopolimerów amfifilowych, to jest dla omawianych PCLpre, uzyskano zadowalającą zgodność teoretycznie założonych mas molowych z praktycznie otrzymanymi, obliczonymi na podstawie analiz widm ^1H NMR oraz zawartości grup –NCO. Zgodność ta okazała się być najlepsza dla syntez prowadzonych z użyciem HDI, nieco gorsza dla reakcji PCLdioli z IPDI, w tym najslabsza dla tych prowadzonych z użyciem poliestrodioli o nominalnej masie molowej równej 10000 g / mol.

Oprócz syntez prowadzonych w CH_2Cl_2 , których wyniki przedstawiono w tab.9, przeprowadzono również szereg reakcji z użyciem DMAc jako rozpuszczalnika. Reakcje te prowadzono zarówno w temperaturze 50, jak i 75 °C. Niestety w ich trakcie zaobserwowano powstawanie w mieszaninie reakcyjnej niewielkich ilości nierozpuszczalnego produktu, powodującego tworzenie się zawiesiny. Tendencja ta zwiększała się wraz z podwyższeniem temperatury procesu. Ponadto w zarejestrowanych widmach ^1H NMR tak uzyskanych PCLpre intensywność sygnałów protonów metylenowych grup sąsiadujących z ugrupowaniami uretanowymi była większa aniżeli intensywność sygnałów grupy metylenowych sąsiadujących z końcowymi ugrupowaniami izocyjanianowym (w przypadku

syntez prowadzonych w CH_2Cl_2 z użyciem HDI intensywności te miały wartości zbliżone). Mogło być to spowodowane niepożądanym sprzężaniem samego PCLdiolu, częściowym sieciowaniem produktu, jak również reakcją grup izocyjanianowych z zanieczyszczeniami wprowadzanymi z rozpuszczalnikiem – pomimo jego wcześniejszego osuszania i oczyszczania. Konsekwencją takiego stanu rzeczy była rezygnacja z DMAc oraz prowadzenie dalszych syntez w temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Synteza kopolimeru amfifilowego (MPEG-PCL-MPEG)

Kopolimery blokowe MPEG-PCL-MPEG otrzymywano w dwuetapowych procesach, gdzie etapem drugim było sprzężanie MPEG z uzyskanym w pierwszym etapie PCLpre (rys.15).



Rys.15. Schemat drugiego etapu syntezy kopolimeru MPEG-PCL-MPEG.

Celem potwierdzenia oczekiwanej budowy oraz określenia wybranych właściwości, produkty końcowe poddano badaniom z użyciem m.in. metod NMR, IR oraz DSC.

Już same analizy zarejestrowanych widm FT-IR produktów drugiego etapu potwierdziły fakt przereagowania końcowych ugrupowań izocyjanianowych PCLpre. Na widmach FT-IR otrzymanych kopolimerów brak jest bowiem, wyraźnego wcześniej na widmach PCLpre, pasma drgań rozciągających $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ w zakresie $2270 - 2240\text{ cm}^{-1}$, pojawiło się natomiast pasmo charakterystyczne dla MPEG, to jest sygnał drgań rozciągających wiązań $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ w zakresie $1145-1100\text{ cm}^{-1}$. Jednocześnie pasmo $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1760 - 1735\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od poliestrowych łańcuchów PCL, uległo przesunięciu w kierunku niższych wartości ($1735 - 1695\text{ cm}^{-1}$), co może być spowodowane tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy powstałymi ugrupowaniami uretanowymi, a PCL.

Z kolei na zarejestrowanych widmach ^1H NMR kopolimerów, obok opisanych wcześniej sygnałów protonów łańcucha poliestrowego PCL, występujących na widmach ^1H NMR PCLpre, zaobserwowano intensywne sygnały o przesunięciu chemicznym $\delta = 3,65\text{ ppm}$, pochodzące od protonów grupy $-\text{CH}_2\text{O}-$ przyłączonego MPEGu. Przy $\delta = 3,40\text{ ppm}$ zaobserwowano także sygnał o niewielkiej intensywności, pochodzący od protonów końcowych grup metoksyowych ($-\text{OCH}_3$) kopolimerów.

Aby wykluczyć obecność w badanej substancji nieprzereagowanego MPEG i tym samym błędów przy analizowaniu widm ^1H NMR, kopolimery poddano oczyszczaniu przez rozpuszczenie w chlorku metylenu i wytrącenie metanolem. Było to możliwe jedynie dla kopolimerów o teoretycznej zawartości części hydrofilowej nie większej niż 50 % wag. (liczonej w oparciu o skład mieszaniny reakcyjnej). Powyżej tej bowiem zawartości polimery przy próbie wytrącania tworzyły trwałe zawiesiny lub roztwory.

Rezultaty przeprowadzonych analiz oraz dokonanych w oparciu o nie obliczeń zebrano w tabeli 10 – zawierającej obok teoretycznego składu kopolimeru, wynikającego ze składu mieszaniny reakcyjnej m.in. skład obliczony z widm ^1H NMR. Pozwalają one stwierdzić, że w przypadku użycia HDI jako czynnika sprzęgającego, dla kopolimerów o najniższej planowanej zawartości części hydrofilowej (28 i 50 %) skład wyznaczony z widm ^1H NMR odpowiadał składowi oczekiwanemu (brak wyników dla bardziej hydrofilowych kopolimerów – oznaczony w tabeli symbolem „no” – związany jest ze wspomnianymi trudnościami w oczyszczeniu ich z ewentualnej pozostałości nieprzereagowanego MPEG). Koresponduje to z wynikami analiz dokonanych po pierwszym etapie syntezy, gdzie na widmach ^1H NMR prepolimerów uzyskanych z użyciem HDI, intensywność sygnałów protonów metylenowych grup sąsiadujących z ugrupowaniami uretanowymi była równa intensywności sygnałów protonów grup metylenowych sąsiadujących z końcowymi ugrupowaniami izocyjanianowymi, co świadczyć może o planowym, stechiometrycznym przebiegu syntezy.

Tabela 10. Właściwości wybranych kopolimerów MPEG-PCL-MPEG.

Nazwa kopolimeru	Użyty izocyjanian	$M_n \cdot 10^{-3}$ PCL ^a	$M_n \cdot 10^{-3}$ teor ^b	Udział części hydrofilowej % wag ^b	Udział części hydrofilowej % wag ^c	T_m [°C] ^d
PCLMPEG ₁₈	HDI	10,00	14,34	28	28	52
PCLMPEG ₁₉	IPDI	10,00	14,34	28	18	53
PCLMPEG ₂₀	HDI	10,00	20,34	50	57	58
PCLMPEG ₂₁	IPDI	10,00	20,34	50	35	58
PCLMPEG ₁₂	HDI	2,00	6,34	67	no	52
PCLMPEG ₁₃	IPDI	2,00	6,44	67	no	52
PCLMPEG ₁₄	HDI	2,00	12,34	83	no	57
PCLMPEG ₁₅	IPDI	200	12,44	83	no	58
PCLMPEG ₁₆	HDI	1,25	11,59	89	no	58
PCLMPEG ₁₇	IPDI	1,25	11,70	89	no	57

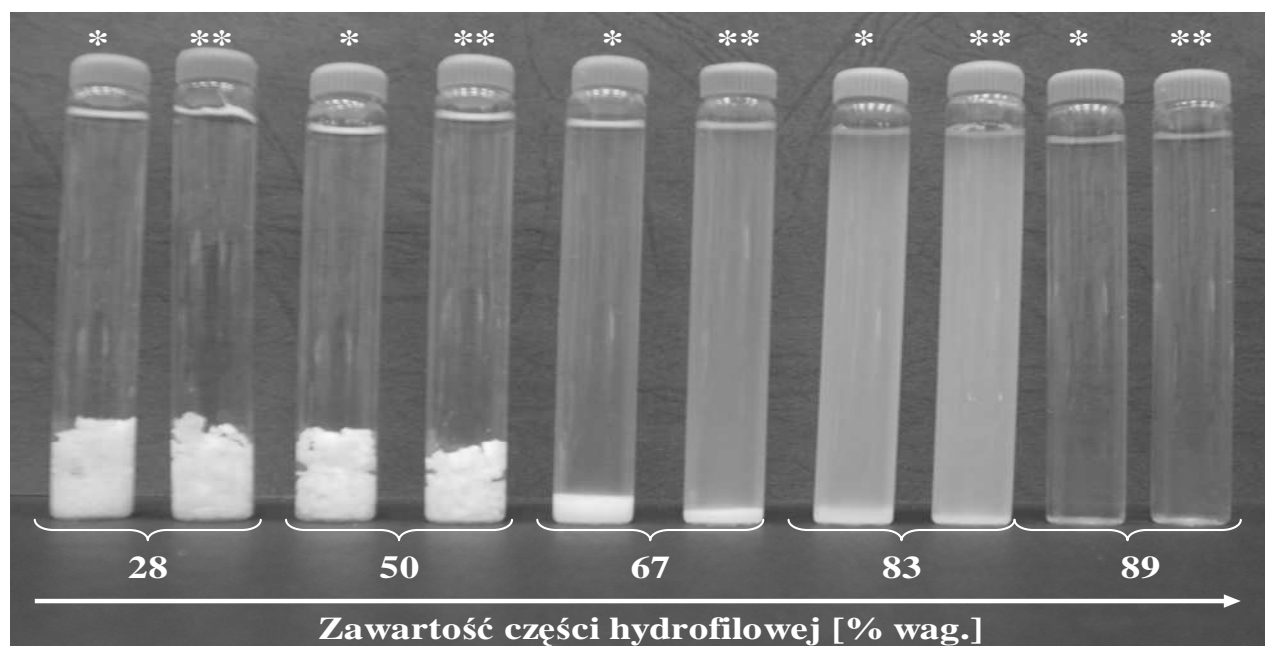
^a nominalna masa molowa podana przez dostawcę; ^b obliczone na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej; ^c obliczone na podstawie widm ^1H NMR PCLpre; ^d DSC, drugi bieg ogrzewania ($T_{m\text{PCL}1250} = 55^\circ\text{C}$, $T_{m\text{PCL}2000} = 61^\circ\text{C}$, $T_{m\text{PCL}10000} = 65^\circ\text{C}$, $T_{m\text{MPEG}2000} = 54^\circ\text{C}$, $T_{m\text{MPEG}5000} = 62^\circ\text{C}$); no - nie obliczono.

Nieco inaczej sytuacja wygląda w przypadku użycia IPDI, gdzie zawartość części hydrofilowej, określona na podstawie widm ^1H NMR kopolimerów, okazała się być niższa aniżeli teoretyczna, wynikająca ze stosunku reagentów wziętych do syntez. Niestety

ze względu na niesymetryczność cząsteczki IPDI oraz na częściowe nakładanie się sygnałów protonowych tego związku z sygnałami protonów PCL oszacowanie masy cząsteczkowej prepolimeru okazało się niemożliwe. Jak jednak wynika z wartości M_n obliczonych na podstawie zawartości grup NCO w prepolimerze (tab.9), niestechiometryczny przebieg syntezy miał miejsce w dwóch przypadkach (PCLpre19 i PCLpre21). Były to syntezy prowadzone z użyciem PCL10000, czyli o najniższej planowanej zawartości części hydrofilowej w końcowym kopolimerze. Dalsze syntezy, jak pokazują wyniki oznaczeń [NCO] (tab.9) przebiegały w sposób prawidłowy, co pozwala oczekiwać, iż skład otrzymanych kopolimerów odpowiadał założonemu.

Analiza termiczna DSC wykazała całkowitą mieszalność bloków w zsyntezowanych kopolimerach, o czym świadczy występowanie na ich termogramach tylko jednej temperatury topnienia (tab.10), choć wartości T_m polimerów tworzących bloki mieszczą się w zakresie pomiarowym aparatu.

Próby rozpuszczalności w H_2O wykazały, zgodnie z oczekiwaniami, że rozpuszczalność kopolimerów zmieniała się wraz z udziałem części hydrofilowej od całkowicie nierozpuszczalnych (28 % wag. części hydrofilowej), poprzez częściowo rozpuszczalne, tworzące dość trwałe zawiesiny, aż do całkowicie rozpuszczalnych (89 % wag. części hydrofilowej) (rys.16).



Rys.16. Zdjęcie fiolek z wykonaną próbą rozpuszczalności kopolimerów w H_2O (*kopolimer uzyskany z użyciem HDI; **kopolimer uzyskany z użyciem IPDI).

Roztwory kopolimerów MPEG–PCL–MPEG nie były całkiem klarowne lecz wykazywały pewną opalescencję, co pozwala przypuszczać, że w środowisku wodnym następuje ich agregacja, tworzenie micel i agregatów micel. Jest to zgodne z amfifilowym charakterem

zsyntezowanych polimerów, co daje nadzieję na wykorzystanie praktyczne w systemach micelarnych.

Podsumowanie

- W wyniku sprzęgania PCLdiol i MPEG, o różnych nominalnych masach molowych związkami diizocyjanianowymi (HDI, IPDI) otrzymano szereg kopolimerów typu ABA różniących się udziałem części hydrofilowej.
- Zastosowanie w przeprowadzonych syntezach różnych warunków reakcji (m.in. rozpuszczalnik, temperatura) pozwoliło ustalić warunki procesu, przy których uzyskano zarówno powtarzalność wyników, jak również zadowalającą zgodność składu i mas molowych otrzymywanych produktów z założonymi teoretycznie.
- Otrzymane amfifilowe kopolimery blokowe, w zależności od stosunku części hydrofilowej do hydrofobowej wykazywały różnice w zachowaniu się w środowisku wodnym. Były one od całkowicie nierozpuszczalnych, poprzez tworzące zawiesiny o różnej trwałości, do praktycznie rozpuszczalnych w wodzie,
- Uzyskane roztwory kopolimerów charakteryzowały się pewną opalescencją, co nasuwa przypuszczenia, o tworzeniu się w środowisku H₂O agregatów.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszym referacie przedstawiono wyniki badań stanowiących próbę opracowania nowego biomateriału opartego na rozgałęzionych, blokowych kopoliestrach alifatycznych otrzymywanych na drodze sekwencyjnej insercyjno-koordynacyjnej ROP laktonów (CL i LA). Założona gwiazdzista struktura kopolimerów, na których oparty ma być docelowy biomateriał, pozwala oczekiwać jego dobrych właściwości przetwórczych (mniejsza lepkość stopu w porównaniu z analogami liniowymi). Z kolei obecność w nim segmentów wykazujących zróżnicowane właściwości (bloków PCL i PLA) daje nadzieję, iż wykazywał on będzie efekt SME, wzmocniony dodatkowo przez obecność stereokompleksów powstających z izotaktycznych bloków PLA o przeciwnej konfiguracji.

W ramach badań przeprowadzono szereg syntez gwiazdzistych homo- i kopolimerów CL na drodze ROP laktonów katalizowanych SnOct_2 i inicjowanych alkoholami. W syntezach homopoliestrów CL stosowanymi inicjatorami były MTEG, GL, PTOL oraz DPTOL, w syntezach kopoliestrów – PTOL i DPTOL. Otrzymywanie założonych kopolimerów prowadzono dwoma metodami – z wyodrębnianiem oraz bez wyodrębniania produktu pośredniego x -PCL (rys.2). Procesy prowadzono zmieniając różne parametry, takie jak np: stosunek molowy monomeru do inicjatora ($M : I$), stosunek molowy inicjatora do użytego katalizatora ($I : K$), czas reakcji. W oparciu o otrzymane wyniki określono możliwość kontroli w syntezie docelowych gwiazdzistych poliestrów z udziałem CL, czyli rzeczywisty wpływ na strukturę, skład monomerowy, średnią masę molową oraz rodzaj grup końcowych polimeru. W ramach pracy przeprowadzono również próby kompleksowania zsyntezowanych poliestrów zawierających izotaktyczne łańcuchy PLA o przeciwnej konfiguracji. W próbach tych stosowano trzy metody: metodę roztworowo-strącaniową, roztworową i roztworowo-wytrącaniową. Otrzymane wyniki pozwoliły określić możliwość tworzenia stereokompleksów z udziałem badanych polimerów oraz najskuteczniejszą i najbardziej uniwersalną spośród metod stosowanych do ich otrzymywania.

Na podstawie omówionych w rozdziale 3 wyników badań sformułowano szereg wniosków:

- Zastosowanie w insercyjno-koordynacyjnej polimeryzacji CL inicjatorów o różnej liczbie grup funkcyjnych (MTEG, GL, PTOL i DPTOL) pozwala otrzymać poliestry o zróżnicowanej strukturze molekularnej, odpowiednio: liniowe, 3-, 4- i 6-ramienne.
- Masy molowe zsyntezowanych x -PCL zależą od stosunku molowego użytego monomeru do inicjatora, przy czym dobrą ich kontrolę uzyskano dla M_n teor x -PCL leżących w przedziale 10000 do 22000, w tym najlepszą dla syntez inicjowanych PTOLem.
- Analiza termiczna x -PCL wykazała obecność fazy krystalicznej we wszystkich zsyntezowanych homopoliestrach. Ich T_m rosną wraz z wzrostem mas molowych

x-PCL, a przy określonej masie molowej maleją ze wzrostem liczby ramion polimerowych gwiazd.

- Zastosowanie w sekwencyjnej ROP CL i LA inicjatorów takich jak PTOL i DPTOL pozwoliło otrzymać 4- i 6-ramienne gwiazdziste kopoliestry blokowe, których budowę potwierdziły wykonane analizy spektroskopowe NMR oraz IR.
- Stosunkowo dobrą kontrolę w syntezie 4-PCL-PLA otrzymano dla M_n teor x-PCL-PLA w zakresie ~ 25000 do 45000 g/mol, przy czym najlepszą dla procesów, w których czas trwania drugiego etapu wynosił 48 h, a założona wartość %PLA_{teor} wynosiła 60 % lub 50 %. W syntezie 6-PCL-PLA najlepszą kontrolę uzyskano dla przedziału mas molowych ~ 20000 do 45000 g/mol, była ona jednak gorsza aniżeli w przypadku syntez gwiazd 4-ramiennych.
- Analiza termiczna DSC wykazała obecność fazy krystalicznej we wszystkich zsyntezowanych kopoliestrach. Na termogramach x-PCL-PLA zaobserwowano, zależnie od budowy kopolimerów, jedną lub dwie temperatury charakterystyczne – T_{m1} i T_{m2} , pochodzące odpowiednio od segmentów PCL i PLA. Zaobserwowano również, iż wartości T_m rosną wraz ze wzrostem mas molowych kopolimerów. Tendencja ta nie jest tak jednoznaczna, jak w przypadku x-PCL, co prawdopodobnie związane jest z wpływem na wartości T_{m1} i T_{m2} zarówno struktury, jak i składu makromolekuł. Skutkuje to również mniej wyraźnym, aniżeli oczekiwane, obniżeniem wartości temperatur charakterystycznych dla gwiazd 6-PCL-PLA.
- Synteza kopolimerów CL i LA metodą 1 okazała się być łatwiejsza w wykonaniu od metody 2. Z punktu widzenia docelowych stereokompleksów z udziałem zsyntetyzowanych kopolimerów metoda 2 syntezy polimerów, pozwalająca otrzymać kopoliestry o dobrze zdefiniowanej części polikaproalaktanowej, wydaje się być jednak bardziej korzystną.
- Wyniki badań dowiodły możliwości tworzenia stereokompleksów z udziałem gwiazdzistych kopolimerów blokowych CL i LA, zawierających izotaktyczne łańcuchy PLA o przeciwnej konfiguracji.
- analiza DSC stereokompleksów wykazała podwyższenie wartości T_m stereokompleksów PLA, w stosunku do T_m segmentów PLA w wyjściowych polimerach.
- Różnica pomiędzy T_{ms} stereokompleksów, a T_m fazy PLA polimerów wyjściowych okazała się być znacząco większa w przypadku poliesterów gwiazdzistych, aniżeli liniowych, przy czym dla stereokompleksów z udziałem 6-PCL-PLA o wysokich masach molowych, wartości T_{ms} były zbliżone do obserwowanych T_{ms} stereokompleksów uzyskanych z liniowych izotaktycznych PLA.
- Na zarejestrowanych termogramach stereokompleksów, zależnie od budowy wyjściowych makrocząsteczek obserwowano jedną lub dwie temperatury charakterystyczne. Dla 6-PCL-PLA były to zawsze dwie temperatury topnienia,

T_m fazy PCL i T_m stereokompleksu PLA. Dla 4-PCL-PLA zawsze obecna była T_{ms} , obok której rejestrowano czasem T_m części PCL.

- Spośród stosowanych w pracy metod otrzymywania stereokompleksów, metoda I, wykorzystująca różnicę w rozpuszczalności wyjściowych polimerów i ich kompleksów i pozwalająca na łatwy rozdział produktów od ewentualnych „niezwiązanych” surowców, okazała się skuteczna jedynie dla liniowych homopoliestrów oraz kopoliestrów 4-ramiennych. W przypadku 6-PCL-PLA stereokompleksy uzyskano jedynie z zastosowaniem metody II i III.

Zbadana i określona w niniejszej pracy budowa oraz właściwości otrzymanych materiałów polimerowych pozwalają przypuszczać, iż będą one wykazywać oczekiwany efekt SME, a co za tym idzie, materiały tego typu będą mogły być wykorzystane jako materiały polimerowe z pamięcią kształtu np. do zastosowań biomedycznych. Wymaga to jednak dodatkowych nad nimi badań.

W ramach pracy wykonano również badania nad otrzymywaniem i charakterystyką liniowych kopolimerów amfifilowych typu ABA z udziałem bloków PCL oraz łańcuchów polioksyetylenowych (B = PCL, A = MPEG). Kopolimery te syntezowano metodą sprzęgania związków di- i monohydroksylowych diizocyjanianami wobec DBTL jako katalizatora. W przeprowadzonych syntezach używano różnych diizocyjanianów (HDI, IPDI) oraz polimerów/oligomerów o różnych wartościach mas molowych. Zastosowano również różne warunki reakcji, co pozwoliło na opracowanie takich parametrów procesu, przy których otrzymywano dobrą zgodność składu produktów z założonym teoretycznie.

Na podstawie otrzymanych wyników badań tej części pracy sformułowano następujące wnioski:

- Sprzęganie PCLdiol i MPEG, o różnych nominalnych masach molowych diizocyjanianami (HDI, IPDI) umożliwia otrzymanie kopolimerów typu ABA różniących się udziałem części hydrofilowej.
- Zastosowanie w przeprowadzonych syntezach różnych warunków reakcji (m.in. rozpuszczalnik, temperatura) pozwoliło ustalić warunki procesu (CH_2Cl_2 , $50\text{ }^\circ\text{C}$), przy których możliwe jest uzyskanie zarówno powtarzalności wyników, jak również zadowalającej zgodności składu i mas molowych otrzymywanych produktów z założonymi teoretycznie.
- Otrzymane polimery amfifilowe, zależnie od udziału części hydrofilowej, wykazują różnice w zachowaniu się w środowisku wodnym. Są one od całkowicie nierozpuszczalnych, poprzez tworzące zawiesiny o różnej trwałości, do praktycznie rozpuszczalnych w wodzie, przy czym roztwory kopolimerów charakteryzują się pewną opalescencją, co nasuwa przypuszczenia, o tworzeniu się w środowisku wodnym agregatów cząsteczek. Daje to nadzieję na możliwość wykorzystania tego typu kopolimerów np. w micelarnych systemach kontrolowanego dostarczania leku.

7. LITERATURA

1. L. G. Griffith, *Acta Mater.*, 2000, **48**, 263.
2. J. C. Middleton, A. J. Tipton, *Biomaterials*, 2000, **21**, 2335.
3. P. A. Gunatillake, R. Adhikari, *European Cells and Materials*, 2003, **5**, 1.
4. Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**, 117.
5. M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 87.
6. S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubista, S. Słomkowski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 247.
7. Ch. Jerome, P. Lecomte, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2008, **60**, 1056.
8. O. Coulembier, P. Degee, J. L. Hedrick, P. Dubois, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, **31**, 723.
9. P. Dubois, O. Coulembier, J-M. Raquez (Eds.), “*Handbook of ring-opening polymerization*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim 2009.
10. A. C. Albertsson (Ed.), „*Advances in polymer science*” vol. **157** („*Degradable aliphatic polyesters*”), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2002.
11. W. Burchard, „*Solution properties of branched macromolecules*”, w: J. Roovers (Ed.), „*Advances in polymer science*” vol. **143** („*Branched polymers II*”), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1999.
12. S. Penczek, T. Biela, G. Łapienis, *Polimery*, 2002, **47**, 600.
13. E. Chiellini, „*Biodegradable polymers, degradation of polymers and scaffolds*”, materiały konferencyjne: EXPERTISSUES Workshop & ALEA JACTA EST (kurs wprowadzający “*Tissue Engineering of Bone & Cartilage: Current Trends & Future Perspectives*”), Antalya (Turcja), 18 -19 październik 2005.
14. J. Coudane, C. Ustariz-Peyret, G. Schwach, M. Vert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, **35**, 1651.
15. J. Kasperczyk, „*Analiza mikrostruktury biodegradowalnych poliestrow otrzymanych z glikolidu, laktydu i ϵ -kaprolaktonu metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego wysokiej rozdzielczości*”, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Nr **1499**, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
16. T. Biela, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3710.