

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII i PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

W niniejszym podwójnym zeszycie naszego czasopisma pierwszych 6 artykułów dotyczy XLIX Zjazdu PTChem, który odbył się w Gdańsku, w dniach 18—22 września 2006 r.

Redakcja dziękuje Profesorowi Andrzejowi Dudzie za cenną pomoc w przygotowaniu niniejszego zeszytu.

ANDRZEJ DUDA, ADAM KOWALSKI

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
Zakład Chemii Polimerów, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: anduda@bilbo.cbmm.lodz.pl

Zdolność do polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych

Streszczenie — Na podstawie przeglądu literatury przedyskutowano podstawowe czynniki wpływające na zdolność cyklicznych estrów alifatycznych (laktonów, laktydów i węglanów) do polimeryzacji. Wyróżniono: (a) czynniki termodynamiczne, związane głównie z naprężeniem monomeru i liczbą stopni swobody jednostek powtarzalnych polimeru oraz (b) czynniki kinetyczne, wynikające z dostępności mechanizmu zapewniającego wystarczającą szybkość polimeryzacji. Zwrócono uwagę na fakt, iż uwarunkowana termodynamicznie niezdolność cyklicznego estru do polimeryzacji nie oznacza niezdolności do reakcji otwarcia pierścienia, gdyż możliwa jest synteza wielkocząsteczkowych kopolimerów zawierających do 50 % mol. jednostek powtarzalnych pochodzących od monomeru niezdolnego do homopolimeryzacji. Analiza uwarunkowań kinetycznych wykazała, iż nie ma jednolitej korelacji między reaktywnością a wymiarem pierścienia monomeru i może wystąpić odwrócenie szeregu reaktywności monomerów w zależności od mechanizmu polimeryzacji. Omówiono również metody zwiększenia wydajności polimeru wielkocząsteczkowego w związku z niekorzystnym występowaniem w niektórych wypadkach znacznych równowagowych stężeń monomeru i cyklicznych oligomerów.

Słowa kluczowe: polimery (bio)degradowalne, laktony, laktydy, cykliczne węglany, polimeryzacja z otwarciem pierścienia, równowagowe stężenie monomeru, stała szybkości propagacji, makrocyklizacja.

POLYMERIZABILITY OF ALIPHATIC CYCLIC ESTERS

Summary — The fundamental factors influencing polymerizability of aliphatic cyclic esters (lactones, lactides and carbonates — see Scheme A) were discussed on the basis of literature review. Thermodynamic factors (a) related mostly to the monomer ring strain and the numbers of degrees of freedom of the polymer repeating units as well as kinetic factors (b) resulting from the polymerization mechanism availability securing the sufficient polymerization rate were distinguished. An attention was paid to the fact that thermodynamically determined inability of cyclic ester to polymerize was not tantamount to its inability to ring-opening reaction. The syntheses of macromolecular copolymers containing up to 50-mole % of repeated units coming from non-homopolymerizable monomer are possible. The analysis of kinetic factors allowed concluding that there was no uniform correlation between monomer reactivity and ring size. Moreover, dependently on the polymerization mechanism, the reversed reactivity order could occur. The methods of polymer yield increasing, in connection with disadvanta-

geous occurring (in some cases) of substantial equilibrium concentrations of monomer and cyclic oligomers were also discussed.

Key words: biodegradable polymers, lactones, lactides, cyclic carbonates, ring-opening polymerization, equilibrium monomer concentration, propagation rate constant, macrocyclization.

Alifatyczne poliestry stanowią nową klasę polimerów znajdujących zastosowanie jako specjalistyczne materiały biomedyczne lub masowe tworzywa termoplastyczne i wyróżniających się zdolnością do samorzutnej degradacji hydrolitycznej oraz biologicznej po wymaganym czasie eksploatacji. Dodatkowym powodem zainteresowania tą grupą materiałów jest, oprócz korzystnych właściwości użytkowych, możliwość otrzymywania niektórych monomerów i polimerów ze źródeł odnawialnych [1—8].

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia cyklicznych, alifatycznych estrów jest najbardziej dogodną metodą syntezy alifatycznych poliestrów i prowadzi do produktów o założonym ciężarze cząsteczkowym (w szerokim

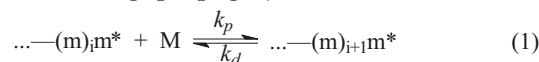
przedziale M_n — od 10^3 do 10^6), żądanych grupach końcowych i strukturze makrocząsteczek. Stało się to możliwe dzięki opracowaniu metod koordynacyjno-insercyjnej polimeryzacji, eliminującej uboczne reakcje zakończenia, przeniesienia na monomer lub makrocyklizacji [9—16].

Na schemacie A przedstawiono przykłady budowy chemicznej kilku cyklicznych estrów alifatycznych i odpowiednich polimerów [BL — β -butyrolaktony: (R) i/lub (S), GL — glikolid, LA — laktydy: (R,R), (S,S) i/lub (R,S), DX — *p*-dioksa-2-on, DTC — węgiel 2,2-dimetylotrimetylenowy (ang. *2,2-dimethyltrimethylene carbonate*), L_n — laktony o różnej liczbie grup metylenowych w pierścieniu, np. $n = 5$ — γ -butyrolakton, $n = 6$ — δ -walerolakton, $n = 7$ — ϵ -kaprolakton].

Problematyka dotycząca bardziej szczegółowych zagadnień w zakresie syntezy, właściwości i zastosowań alifatycznych poliestrów oraz mechanizmów polimeryzacji odpowiednich cyklicznych monomerów była przedmiotem kilkunastu artykułów opublikowanych m.in. na łamach miesięcznika *Polimery* (por. np. [7, 8, 17—27]). Niniejsze opracowanie stanowi omówienie podstawowych czynników decydujących o zdolności cyklicznych, alifatycznych estrów do polimeryzacji z otwarciem pierścienia.

KRYTERIA ZDOLNOŚCI MONOMERÓW DO POLIMERYZACJI [28—30]

Jedno z kryteriów zdolności monomeru do addycyjnej polimeryzacji łańcuchowej jest związane z położeniem stanu równowagi propagacji:



gdzie: M — cząsteczka monomeru, m — jednostka powtarzalna makrocząsteczki, m^* — aktywne centrum wzrostu łańcucha, k_p i k_d — odpowiednio stałe szybkości propagacji i depropagacji.

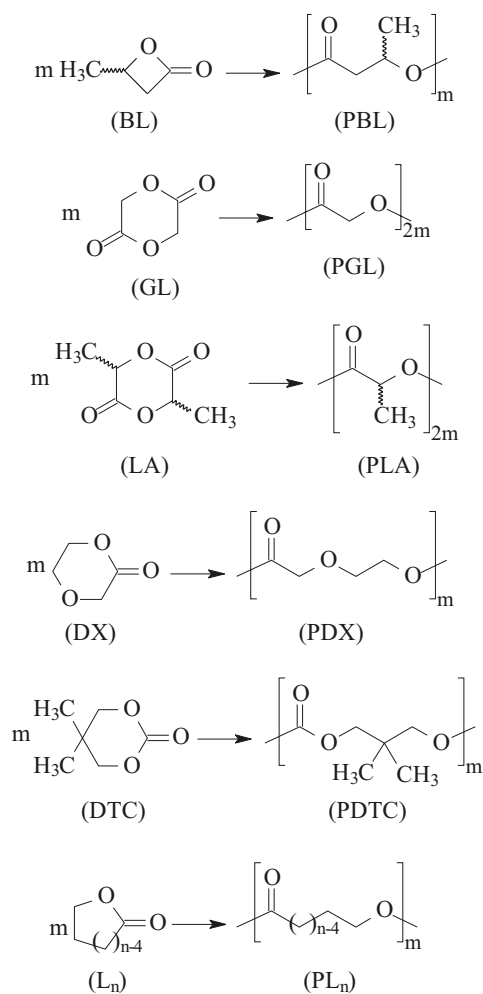
Jeżeli początkowe stężenie monomeru $[M]_0$ jest większe od stężenia równowagowego $[M]_{eq}$, to w danej chwili procesu otrzymujemy polimer złożony z makrocząsteczek o liczbowo średnim stopniu polimeryzacji (DP_n):

$$DP_n = ([M]_0 - [M]) / [\dots - m^*] \quad (2)$$

gdzie: $[M]$ — chwilowe stężenie monomeru, $[\dots - m^*]$ — stężenie aktywnych centrów (w polimeryzacji żyjącej $[\dots - m^*]$ jest wartością stałą).

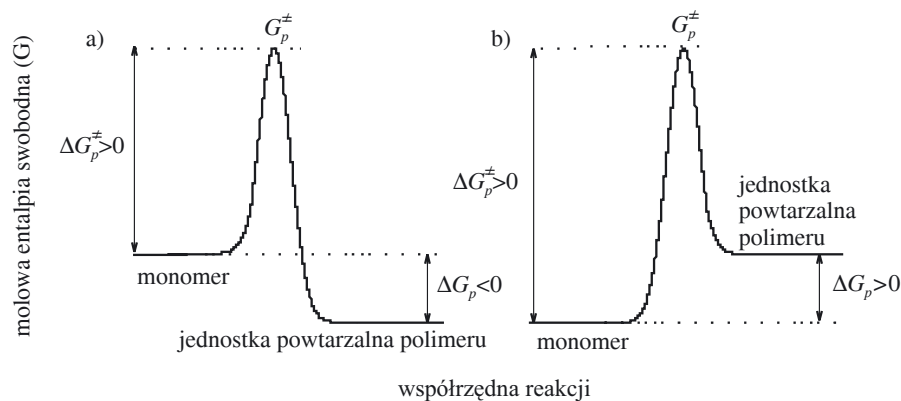
Natomiast gdy $[M]_0 < [M]_{eq}$ polimeryzacja jest niemożliwa.

Warunek odpowiedniego położenia stanu równowagi opisanego równaniem (1) jest konieczny, ale niewys-



Schemat A. Przykłady budowy chemicznej szeregu cyklicznych estrów alifatycznych i odpowiednich polimerów (symbole — por. tekst)

Scheme A. Examples of chemical structures of series of cyclic aliphatic esters and corresponding polymers (for symbols — see text)



Rys. 1. Zależności molowej entalpii swobodnej od współrzędnej reakcji (1): a) $\Delta G_p < 0$, polimeryzacja możliwa; b) $\Delta G_p > 0$, polimeryzacja niemożliwa

Fig. 1. Dependence of molar free enthalpy on reaction (1) coordinate: a) $\Delta G_p < 0$ — polymerization is possible, b) $\Delta G_p > 0$ — polymerization is impossible

tarczający do przeprowadzenia polimeryzacji. Niezbędna jest oczywiście również dostępność mechanizmu polimeryzacji umożliwiającego przemianę monomeru w polimer w odpowiednim czasie polimeryzacji — jest to drugie z kryteriów zdolności monomeru do polimeryzacji.

Powyższe warunki — w ramach formalizmu termodynamiczno-kinetycznego — oznaczają, że molowa entalpia swobodna (zwana też energią Gibbsa) polimeryzacji ΔG_p powinna przybierać wartości ujemne. Z kolei molowa entalpia swobodna aktywacji, ΔG_p^\ddagger będąca miarą bariery energetycznej w elementarnym akcie propagacji i przybierająca wyłącznie wartości dodatnie (rys. 1), powinna zapewniać przebieg polimeryzacji z odpowiednią stałą szybkości (k_p) w danej temperaturze:

$$k_p = (k_B T/h) \exp(-\Delta G_p^\ddagger/RT) \quad (3)$$

gdzie: k_B — stała Boltzmanna, h — stała Plancka, T — temperatura bezwzględna, R — stała gazowa.

Dalsze rozważania będą dotyczyły procesów prowadzonych w roztworze lub w fazie stopionej monomer/polimer, w stałej temperaturze i pod stałym (najczęściej atmosferycznym) ciśnieniem, z pominięciem oddziaływań monomer/polimer/roztwarzalnik.

Entalpia swobodna może być wyrażona jako suma standardowej entalpii swobodnej (ΔG_p°) oraz członu związanego z chwilowymi stężeniami produktów i substratów:

$$\Delta G_p = \Delta G_p^\circ + RT \ln \frac{[\dots - (m)_{i+1} m^*]}{[M][\dots - (m)_i m^*]} \quad (4)$$

Przyjmując założenie Flory'ego, że reaktywność aktywnego centrum nie zależy od stopnia polimeryzacji makrocząsteczki (jest to słuszne w przypadku DP_n w przybliżeniu ≥ 10) i uwzględniając, że $\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ$ otrzymujemy:

$$\Delta G_p = \Delta H_p^\circ - T(\Delta S_p^\circ + R \ln[M]) \quad (5)$$

gdzie: ΔH_p° i ΔS_p° — odpowiednio standardowa entalpia i entropia polimeryzacji.

Po doprowadzeniu układu do stanu równowagi ($\Delta G_p = 0$) stężenie monomeru ($[M]_{eq}$) przybiera wartość zadaną przez wartości standardowych parametrów termodynamicznych polimeryzacji (ΔH_p° i ΔS_p°) oraz temperaturę procesu:

$$\ln[M]_{eq} = \Delta H_p^\circ/RT - \Delta S_p^\circ/R \quad (6a)$$

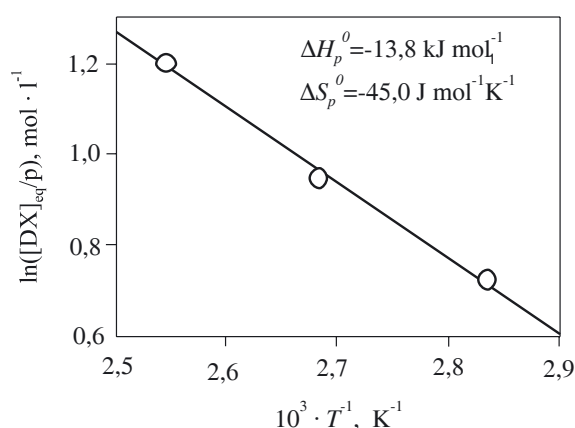
$$[M]_{eq} = \exp(\Delta H_p^\circ/RT - \Delta S_p^\circ/R) \quad (6b)$$

Natomiast w wypadku oligomeryzacji ($DP_n < 10$) należy dodatkowo uwzględnić stopień polimeryzacji powstających makrocząsteczek [31]:

$$\ln\left(\frac{DP_n}{DP_n-1} [M]_{eq}\right) = \frac{\Delta H_p^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_p^\circ}{R} \quad (7a)$$

$$[M]_{eq} = \frac{DP_n-1}{DP_n} \exp\left(\frac{\Delta H_p^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_p^\circ}{R}\right) \quad (7b)$$

Wartości ΔH_p° i ΔS_p° wyznaczone na podstawie porównania ciepł właściwych oraz ciepł spalania monomeru i polimeru bądź też pomiarów $[M]_{eq}$ w funkcji temperatury [równanie (6a) lub (7a)] umożliwiają oszacowanie $[M]_{eq}$ i stopnia polimeryzacji polimeru [równanie (2)] w zadanych warunkach polimeryzacji. Rysunek 2 przedstawia przykład zastosowania zależności (7a) do



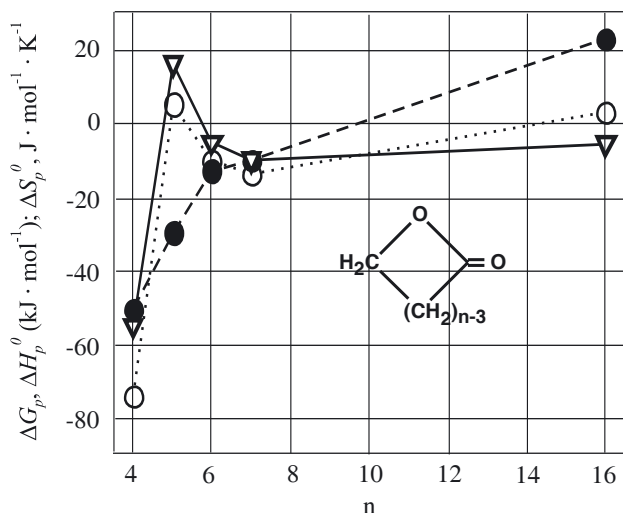
Rys. 2. Zależność $\ln([DX]_{eq}/p)$ [gdzie $p = (DP_n - 1)/DP_n$] od odwrotności bezwzględnej temperatury [równanie (7a)]. Oligomeryzacja *p*-dioksan-2-onu (DX) w masie inicjowana mieszaniną alkohol *n*-butylowy/oktanian cyny(II) [31]

Fig. 2. Dependence of $\ln([DX]_{eq}/p)$ [where $p = (DP_n - 1)/DP_n$] on the reciprocal of absolute temperature [eq. (7a)]. Bulk oligomerization of *p*-dioxan-2-one (DX) initiated with *n*-butyl alcohol/tin(II) octanoate mixture [31]

oznaczania standardowych parametrów termodynamicznych polimeryzacji.

TERMODYNAMIKA POLIMERYZACJI CYKLICZNYCH ESTRÓW ALIFATYCZNYCH

Entalpia swobodna polimeryzacji (ΔG_p) jest funkcją temperatury oraz chwilowego stężenia monomeru. Entalpia (ΔH_p°) i entropia (ΔS_p°) polimeryzacji stanowią parametry odpowiedniej zależności [równanie (5)]. W wypadku polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych ΔH_p° (z uwzględnieniem założeń sformułowanych we wstępie) jest miarą energii naprężenia pierścienia (równiej $-\Delta H_p^\circ$), a ΔS_p° — różnicy sum stopni swobody makrocząsteczek i cząsteczek monomeru. Rysunek 3 przedstawia zależności ΔH_p° i ΔS_p° laktonów oraz ΔG_p na początku polimeryzacji ($[M] = [M]_0$) od wymiarów pierścienia monomeru.



Rys. 3. Zależność entalpii swobodnej [ΔG_p (∇)] oraz standardowej entalpii [ΔH_p° (\circ)] i entropii [ΔS_p° (\bullet)] w polimeryzacji laktonów [L_n] od wymiaru pierścienia (n); $T = 373$ K, polimeryzacja w masie, wartości obliczone na podstawie równania (5) ($T = 373$ K, ułamek molowy monomeru $[M] = 1$), dane pochodzą z prac [32—36]

Fig. 3. Dependence of free enthalpy [ΔG_p (∇)], standard enthalpy [ΔH_p° (\circ)] and entropy [ΔS_p° (\bullet)] of lactones (L_n) polymerization on their rings sizes (n); $T = 373$ K, bulk polymerization; the values calculated on the basis of eq. (5) ($T = 373$ K, monomer molar fraction $[M] = 1$); data taken from Ref. [32—36]

Naprężenie pierścienia laktonów maleje ze wzrostem jego wymiarów, przy czym zależność $\Delta H_p^\circ = f(n)$ wykazuje lokalne maksimum dla γ -butyrolaktonu ($n = 5$); wynosi ono $\Delta H_p^\circ = 5,1$ kJ mol⁻¹ [33], co oznacza że monomer nie jest naprężony, a polimer charakteryzuje się nieco większą entalpią molową niż monomer. Podobną wartość entalpii polimeryzacji ($\Delta H_p^\circ = 3,0$ kJ mol⁻¹) zaobser-

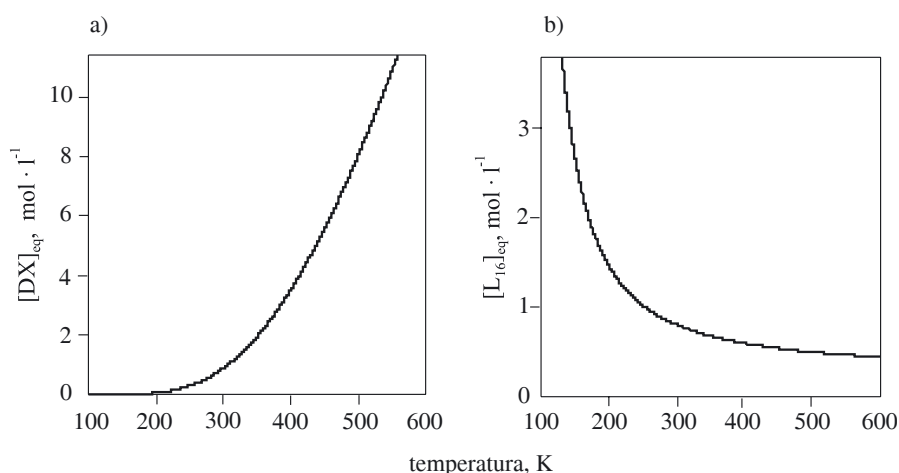
wowano w wypadku pentadekanolidu ($n = 16$) [36]. Energia naprężenia najmniejszego z laktonów (β -propiolaktonu, $n = 4$), pochodząca głównie z odkształceń wiązań i kątów między wiązaniami, jest dość znaczna i wynosi $-\Delta H_p^\circ = 74,4$ kJ mol⁻¹ [32]. Pewien dodatkowy wkład mają również naprężenia wynikające z oddziaływań wiązań C-H w sąsiadujących grupach CH₂ lub wiązań C-H i wolnych par elektronowych na endocyklicznym atomie tlenu (ugrupowanie CH₂-O) występujących w konformacjach synperiplanarnych (*cis*) [37].

Obecność karbonylowego atomu węgla w pierścieniu laktonu prowadzi do dwóch efektów, przeciwstawnych z punktu widzenia energii naprężenia: zmniejszenia liczby oddziaływań konformacyjnych w płaskich pierścieniach L₄ i L₅ oraz „wyplaszczenia” fragmentu cząsteczki monomeru (hybrydyzacja sp^2) w połałdowanych pierścieniach L_n ($n \geq 6$). Powyższe efekty powodują, iż monomery pięcioczłonowe są nienaprężone, a sześcioczłonowe wykazują naprężenie co najmniej umiarkowane ($-\Delta H_p^\circ = 9,9$ kJ mol⁻¹) [34], odwrotnie niż w cyklicznych alkanach i eterach. Wprowadzenie drugiej grupy estrowej do cząsteczki sześcioczłonowej powoduje zwiększenie naprężenia pierścienia, wskutek wymuszenia konformacji skręconej łódki [38]. Na przykład, wartość $-\Delta H_p^\circ$ (*S,S*)-laktydu wynosi 29,1 kJ mol⁻¹ [39].

Standardowa entropia polimeryzacji rośnie monotonicznie ze zwiększaniem wymiaru pierścienia i w wypadku makrolidów ($n > 10$) osiąga wartości dodatnie. Ujemna entropia polimeryzacji monomerów o mniejszych wymiarach pierścienia wynika ze zmniejszenia liczby stopni swobody (głównie translacyjnej) w trakcie polimeryzacji. W miarę zwiększania liczby grup metylenowych w cząsteczce monomeru, a więc i w jednostkach powtarzalnych polimeru, rośnie giętkość makrocząsteczek i ich segmenty zyskują swobodę translacyjną. Ostatecznie, w odniesieniu do odpowiednio dużego wymiaru pierścienia laktonu, entropia polimeru może przewyższyć entropię monomeru.

Z wyjątkiem γ -butyrolaktonu (L₅) swobodna entalpia polimeryzacji pozostałych laktonów ma w założonych warunkach wartości ujemne, tzn.: $\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T(\Delta S_p^\circ + R \ln[M]) < 0$ (rys. 3), co oznacza, że monomery te są zdolne do polimeryzacji. Siłą napędową polimeryzacji laktonów o małych i średnich wymiarach pierścienia ($n = 4, 6$ i 7) jest ujemna entalpia, związana z naprężeniem pierścienia monomeru; jej wkład ΔG_p° przewyższa (co do wartości bezwzględnej) wkład dodatniego członu entropowego $\{-T(\Delta S_p^\circ + R \ln[M])\}$ w szerokim przedziale wartości $[M]$. Natomiast w wypadku nienaprężonego makrolidu (L₁₆), charakteryzującego się niewielką dodatnią wartością ΔH_p° , siłą napędową procesu jest dodatnia zmiana entropii.

Ważny parametr polimeryzacji stanowi stężenie monomeru, który pozostaje nieprzereagowany po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną stanu równowagi termodynamicznej $\{[M]_{eq}$, równania (6b) i (7b)}. Przykłady zależności $[M]_{eq}$ od temperatury są przedstawione na rys. 4.



Rys. 4. Zależności równowagowego stężenia monomeru ($[M]_{eq}$) od temperatury w polimeryzacji: *p*-dioksan-2-onu (DX) (a) i makrolidu L_{16} (b) {obliczone na podstawie równania (6a) oraz wartości ΔH_p° i ΔS_p° określonych w pracach [31] i [36]}
Fig. 4. Temperature dependence of equilibrium monomer concentration in the polymerization of: *p*-dioxan-2-one (a) or L_{16} macrolide (b) {calculated on the basis of eq. (6a) and ΔH_p° and ΔS_p° values determined in Ref. [31] and [36]}

W procesach, których siłą napędową jest uwolnienie energii naprężenia pierścienia monomeru wartość $[M]_{eq}$ rośnie z podwyższaniem temperatury (rys. 4a), natomiast gdy polimeryzacji towarzyszy wzrost entropii $[M]_{eq}$ maleje wraz z podobną zmianą temperatury (rys. 4b).

Tabela 1. Wpływ wymiaru pierścienia na równowagowe stężenia monomerów ($[M]_{eq}$) (temp. 100 °C)
T a b e l e 1. Effect of ring size on equilibrium monomers concentrations ($[M]_{eq}$) (temp. 100 °C)

Monomer	L ₄	L ₅	L ₇	L ₁₆	DTC	DX	LA
$[M]_{eq}$, mol/l	$2,5 \cdot 10^{-7a)}$	$1,9 \cdot 10^{3a)}$	$0,40^a)$ $\approx 0^b)$	$0,62^a)$	$\approx 0,1^b)$	$2,6^b)$	$0,09^b)$
Odsyłacz	[32]	[33]	[35a, 35b]	[36]	[40]	[31]	[39]

^{a)} Wartości obliczone na podstawie równania (6b) i danych termodynamicznych.

^{b)} Wartości oznaczane doświadczalnie (pomiar GPC lub NMR).

Wartości $[M]_{eq}$ są również zróżnicowane w zależności od wymiarów pierścienia monomeru (tabela 1). W typowych warunkach polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych (tj. w przedziale temperatury od 0 °C do ok. 200 °C) stężenia $[M]_{eq}$ silnie naprężonych, czteroczłonowych β -laktonów są pomijalnie małe, natomiast hipotetyczna wartość $[M]_{eq}$ pięcioczłonowego γ -butyrolaktonu (L_5), obliczona na podstawie określonych niezależnie wartości standardowych parametrów termodynamicznych polimeryzacji^{*)}, wynosi ok. $1,9 \cdot 10^3$ mol l⁻¹ w temp. 100 °C, a więc znacznie przekracza początkowe stężenie L_5 (wynoszące w przypadku tego monomeru w masie $[L_5]_0 \approx 13$ mol l⁻¹).

Wartości $[M]_{eq}$ estrów sześć- i siedmioczłonowych [*L,L*-laktydu (LA), *p*-dioksan-2-onu (DX) lub ϵ -kapolaktonu (CL)] mieszczą się w dość szerokim zakresie i na

^{*)} ΔH_p° i ΔS_p° L_5 oznaczano metodą termodynamiczną. Ze względu na niezdolność L_5 w warunkach normalnych do tworzenia wielkocząsteczkowego polimeru, poli(L_5) otrzymano pod zwiększonym ciśnieniem ($\approx 2 \cdot 10^9$ N m⁻²) [33, 41].

przykład w temp. 100 °C wynoszą od ≈ 0 mol l⁻¹ do 2,5 mol l⁻¹.

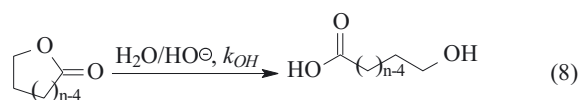
Wartości $[M]_{eq}$ obliczone na podstawie oznaczanych termomechanicznie entropii i entalpii polimeryzacji mogą różnić się od wartości zmierzonych bezpośrednio metodami GPC lub NMR (por. kolumna L_7 w tabeli 1). Naszym zdaniem, różnica ta wynika z ograniczonej dokładności pomiarów termodynamicznych oraz ze zróżnicowanych stanów fizycznych monomeru i polimeru w mieszaninie reakcyjnej, a także w trakcie oznaczeń termodynamicznych.

Obecność nieprzereagowanego monomeru w produktach polimeryzacji stanowi poważny problem technologiczny. Jedną z możliwości jego rozwiązania jest prowadzenie polimeryzacji DX lub LA poniżej temperatury topnienia odpowiedniego polimeru: poli(DX) (110 °C) [42] bądź poli(LA) (180 °C) [43]. Powstałe w takich warunkach poliestry krystalizują, co powoduje, że zmniejsza się objętość fazy ciekłej, w której pozostają nieprzereagowane monomery. Wówczas wartość $[M]$ wzrasta chwilowo powyżej poziomu $[M]_{eq}$ i następuje dodatkowe przereagowanie monomeru. Prowadzi to do pozornego zmniejszenia $[M]$ do wartości znacznie poniżej $[M]_{eq}$ (w rzeczywistości następuje zmniejszenie ułamka molowego nieprzereagowanego monomeru w całej objętości heterogenicznej mieszaniny monomer/polimer).

Inną możliwość praktycznego wyeliminowania problemu niecałkowitego przereagowania monomeru w stanie równowagi stwarza kopolimeryzacja z komonomerem wykazującym $[M]_{eq} \approx 0$. Tego rodzaju rozwiązanie opisano na przykładzie LA pozostającego w równowadze z „żyjącym” poli(LA) — w wyniku kopolimeryzacji z CL doprowadzono do całkowitego przereagowania LA [44].

KINETYKA POLIMERYZACJI CYKLICZNYCH ESTRÓW ALIFATYCZNYCH

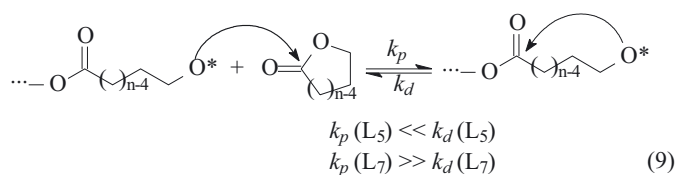
Niezdolność γ -butyrolaktonu (L_5) do polimeryzacji (ściślej biorąc — do tworzenia wielkocząsteczkowego



(n = 5 lub 7)

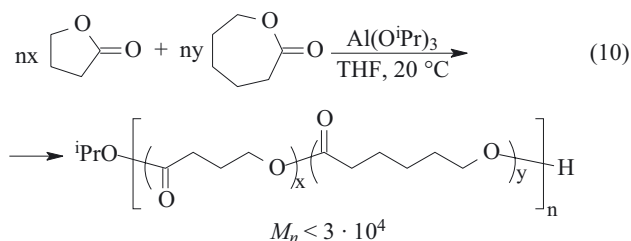
polimeru) jest często mylnie utożsamiana z rzekomą niezdolnością tego monomeru do reakcji otwarcia pierścienia. Wiadomo jednak, że wartości szybkości zasadowej hydrolizy L₅ i L₇ [równanie (8)] są porównywalne (odpowiednio $k_{\text{OH}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ i $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ [45, 46]) mimo dużej różnicy w naprężeniach ich pierścieni [45, 46].

Ponadto wykazano, iż L₅ ulega inicjowanej przez Al(OiPr)₃ oligomeryzacji do co najmniej liniowego dekamery (THF, temp. 80 °C) [47]. Istota różnicy między zdolnościami do polimeryzacji L₅ i L₇ nie polega więc na odmiennych wartościach stałych szybkości rozerwania pierścienia, lecz jest spowodowana znacznie większą stałą szybkości reakcji odwrotnej — zamknięcia pierścienia w wypadku mniej naprężonego pierścienia L₅, co ostatecznie prowadzi do obserwowanej różnicy między $[M]_{\text{eq}} (= k_d/k_p)$ obydwu monomerów:



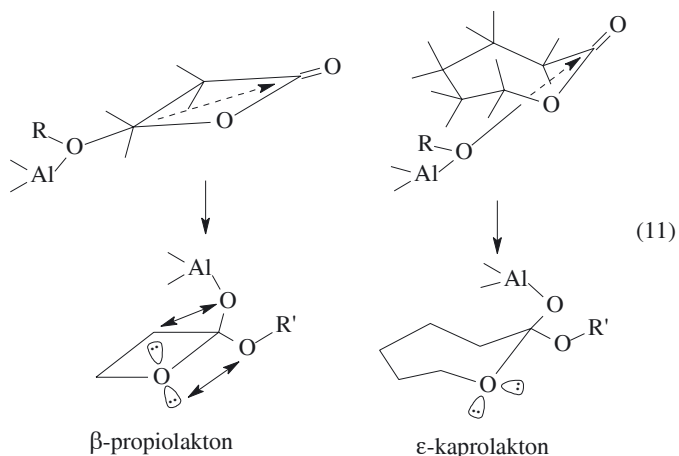
Odpowiednio szybka, blokująca aktywne centra reakcja umożliwia, w wypadku oligomeryzacji L₅, powstawanie trwałych struktur liniowych.

Słuszność powyższego rozumowania została potwierdzona na podstawie analizy przebiegu kopolimeryzacji L₅ i L₇. Produktem tego procesu [równanie (10)] okazał się kopolimer wielkocząsteczkowy zawierający do 50 % mol. jednostek powtarzalnych pochodzących z L₅ [48].



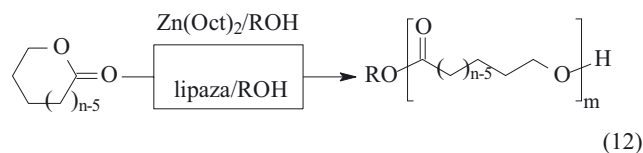
Ponieważ naprężenie pierścienia cyklicznego estru jest uwalniane — przynajmniej częściowo — w stanie kompleksu aktywnego, można byłoby sądzić, iż wartość k_p w polimeryzacji monomerów czterocłonowych powinna być większa niż k_p mniej naprężonych monomerów sześcio- i siedmiocłonowych. W rzeczywistości jednak anionowa lub koordynacyjna polimeryzacja L₄

przebiega ze znacznie mniejszą szybkością niż polimeryzacja L₇ w identycznych warunkach. Na przykład, w polimeryzacji inicjowanej przez Al(OiPr)₃: $k_p(\text{L}_4) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $k_p(\text{L}_7) \approx 30 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($[M]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$, temp. 80 °C, THF) [49]. O zaobserwowanej różnicy reaktywności decydują co najmniej dwa czynniki [50—52]:



Zawada przestrzenna utrudniająca atak nukleofilowy inicjatora lub aktywnego centrum na karbonylowy atom węgla jest znacznie większa w płaskiej cząsteczce β-propiolaktanu niż w pofałdowanej cząsteczce ε-kaprolaktanu. Ponadto, przyłączenie czynnika nukleofilowego powoduje zmianę hybrydyzacji na atakowanym atomie węgla z sp^2 na sp^3 , co w wypadku β-propiolaktanu prowadzi do powstania naprężeń spowodowanych oddziaływaniami wolnych par elektronowych na endocyklicznym atomie tlenu z egzocyklicznymi grupami C-O występującymi w konformacji *cis*, wymuszonej topologią pierścienia. W wypadku ε-kaprolaktanu konformacja *gauche* nie stwarza tego rodzaju barier energetycznych.

W trakcie badań kinetyki koordynacyjnej polimeryzacji homologicznego szeregu laktonów o średnich i dużych wymiarach (L_n , $n \geq 6$), inicjowanej mieszaniną alkohol butylowy/oktanian cynku, zaobserwowano nato-



miast intuicyjnie oczekiwaną zależność między szybkością polimeryzacji a naprężeniem (wymiarem) pierścienia [równanie (12), tabela 2] [53].

Szybkość polimeryzacji koordynacyjnej [wobec układu Zn(Oct)₂/ROH] przy przejściu od pierścienia sześcio- do dwunastocłonowego maleje ponad dwa tysiące razy, a w odniesieniu do jeszcze większych pierścieni zachowuje w przybliżeniu tę małą wartość. Znacznie większa szybkość polimeryzacji L₆, niż L₇, mimo iż w odniesieniu do L₇ stwierdzono większą wartość $-\Delta H_p^\circ$,

wskazuje bądź na małą dokładność pomiarów termochemicznych, bądź też na konieczność uwzględnienia czynników stereochemicznych.

T a b e l a 2. Porównanie względnych szybkości polimeryzacji laktonów o różnych wymiarach pierścienia w polimeryzacji koordynacyjnej i enzymatycznej

T a b l e 2. Comparison of relative polymerization rates of lactones of various ring sizes in coordination or enzymatic polymerizations

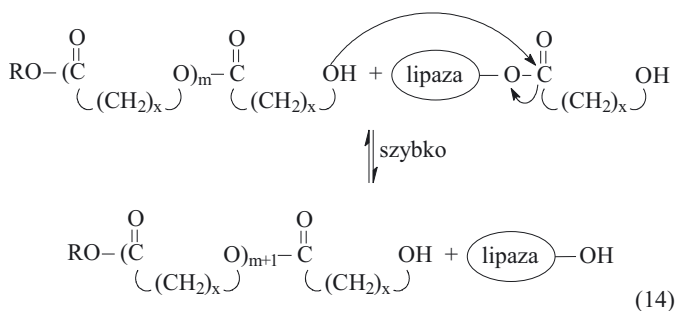
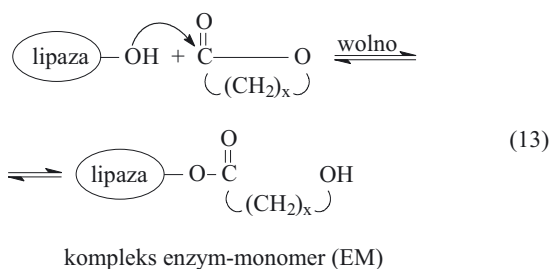
Inicjator	Monomer						
	L ₆	L ₇	L ₉	L ₁₂	L ₁₃	L ₁₆	L ₁₇
Zn(Oct) ₂ /ROH ^{a)}	2500	330	21	0,9	1,0	0,9	1,0
Lipaza/ROH ^{b)}	—	0,10	—	0,13	0,19	0,74	1,00

^{a)} Układ katalityczny: Zn(Oct)₂ = oktanian (2-etyloheksanian) cynku, ROH = alkohol butylowy; polimeryzacja w masie, temp. 100 °C.

^{b)} Układ katalityczny: Lipaza = *pseudomonas fluorescens*, ROH = alkohol oktylowy; rozpuszczalnik — eter izopropylowy, temp. 60 °C.

Z kolei wyniki uzyskane na podstawie badań polimeryzacji enzymatycznej (układ lipaza/ROH) sugerują, że naprężenie pierścienia nie decyduje o reaktywności monomeru. Zaskakującą cechą tego procesu stanowi względnie duża szybkość polimeryzacji makrolidów. Szybkość przereagowania monomeru rośnie stopniowo ze zwiększaniem wymiaru pierścienia, aby dla L₇ i L₁₇ różnić się dziesięciokrotnie.

W procesach: koordynacyjnym i enzymatycznym występuje więc odwrócenie szeregowości reaktywności monomerów w funkcji wymiaru pierścienia. Prawidłowości zaobserwowane w polimeryzacji enzymatycznej mogą być wyjaśnione przy założeniu, że etapem decydującym o szybkości polimeryzacji jest powstawanie przejściowego kompleksu enzym-monomer (EM) [równanie (13)]. Właściwy akt propagacji polega na szybkim ataku nukleofilowym rosnącej makrocząsteczki na utworzony kompleks EM [równanie (14)]:

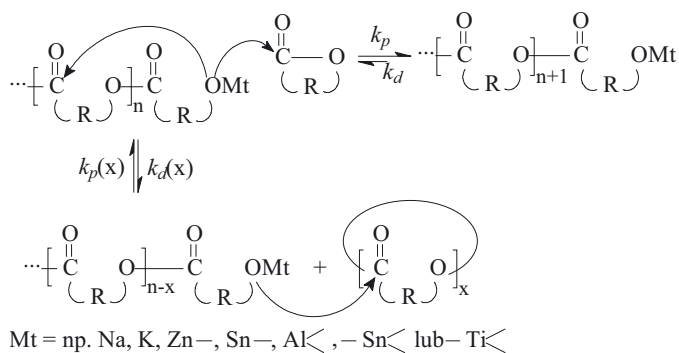


Szybkość powstawania kompleksu EM jest bezpośrednio związana ze zdolnością do „rozpoznawania” monomeru przez enzym. Lipazy, jako enzymy hydrolytyczne glicerolowych kwasów tłuszczowych, łatwiej „rozpoznają” cząsteczki o większych fragmentach hydrofobowych, co ostatecznie powoduje, iż szybkość polimeryzacji makrolidów staje się większa niż laktonów o mniejszych wymiarach pierścienia.

MAKROCYKLIZACJA W POLIMERYZACJI CYKLICZNYCH ESTRÓW ALIFATYCZNYCH

W anionowej i koordynacyjnej polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych wzrostowi makrocząsteczek towarzyszy transestryfikacja — uboczna reakcja nukleofilowego ataku aktywnego centrum na karbonylowe atomy węgla własnej lub innej makrocząsteczki. Termodynamika i kinetyka transestryfikacji w polimeryzacji omawianej grupy monomerów była przedmiotem szeregu prac oryginalnych oraz przeglądowych (np. [54—62]).

Z punktu widzenia zdolności do polimeryzacji, rozumianej jako możliwość syntezy liniowych, wielkocząsteczkowych poliesterów o założonym ciężarze cząsteczkowym i określonych grupach końcowych, zwłaszcza niekorzystna jest transestryfikacja wewnątrzcząsteczkowa, zwana także makrocyklizacją i prowadząca do powstania cyklicznych oligomerów (schemat B).



Schemat B. Makrocyklizacja (transestryfikacja wewnątrzcząsteczkowa) towarzysząca polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych

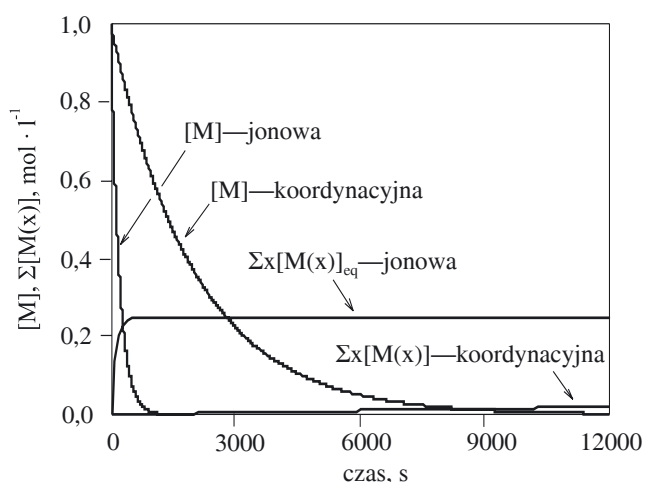
Scheme B. Macrocyclization (intramolecular transesterification) accompanying the polymerization of cyclic aliphatic esters

Powstające makropierścienie są na ogół nienapężone, a zgodnie z teorią Jacobsona—Stockmayera ich stężenia równowagowe $\{[M(x)]_{eq} = k_d(x)/k_p(x)\}$ nie zależą od temperatury i są odwrotnie proporcjonalne do $x^{5/2}$, gdzie x oznacza liczbę jednostek powtarzalnych pochodzących z monomeru [63]. Sumaryczne stężenia frakcji makrocyklicznej osiągają niekiedy dość znaczne wartości. Na przykład, w polimeryzacji CL, DTC oraz DX wy-

noszą odpowiednio: 0,25 [56], 0,51 [62] i 0,95 [31] mol l⁻¹ (wyrażone jako $\Sigma x[M(x)]_{eq}$).

Na podstawie analizy wyników badań kinetycznych wykazano, że chwilowe stężenie $M(x)$ zależy od co najmniej dwóch czynników: reaktywności aktywnego centrum i zawady przestrzennej wokół aktywnego centrum [56—58]. Zgodnie z zasadą wiążącą reaktywność z selektywnością, mniej reaktywne centra (powolniejsza propagacja) prowadzą do bardziej selektywnej polimeryzacji z kinetycznym wyeliminowaniem frakcji makrocyklicznej w połączeniu z niemal ilościowym przereagowaniem monomeru. Na przykład, w polimeryzacji ϵ -kaptoprolaktanu, typowa stała szybkości propagacji jonowej (...-OMt=...-O⁻K⁺) jest ok. dziesięciokrotnie większa od stałej propagacji koordynacyjnej (...-OMt=...-O-Al<) (THF, temp. 20 °C). Natomiast współczynnik selektywności, wyrażony jako stosunek $\beta = k_p/k_d(x)$, może być dla procesu koordynacyjnego nawet dwustukrotnie większy i wzrasta z wymiarem zawady przestrzennej, związanej z rodzajem ligandów na atomie glinu. Zależności stężeń monomeru i frakcji makrocyklicznej w trakcie polimeryzacji jonowej i koordynacyjnej ϵ -kaptoprolaktanu w omawianych procesach są przedstawione na rys. 5.

W procesie jonowym $\Sigma x[M(x)]$ rośnie w miarę przereagowania monomeru, aby względnie szybko osiągnąć wartość równowagową. Z kolei, w kinetycznie kontrolowanej polimeryzacji koordynacyjnej nawet po całkowitym przereagowaniu monomeru $\Sigma x[M(x)]$ jest bliskie zeru. Oczywiście, wartości równowagowe $\Sigma x[M(x)]_{eq}$ w obydwu procesach są identyczne.



Rys. 5. Porównanie zmian stężenia monomeru i frakcji makrocyklicznej w anionowej i koordynacyjnej polimeryzacji ϵ -kaptoprolaktanu (THF, temp. 20 °C). Zależności obliczone na podstawie schematu B z założeniem, że $k_p^{\pm} = 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $k_p^{\text{koord}} = 0,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oraz $\beta^{\text{koord}}/\beta^{\pm} = 200$

Fig. 5. Comparison of monomer and macrocyclic fraction concentrations changes in anionic and coordination polymerizations of ϵ -caprolactone (THF, 20 °C). Dependence calculated on the basis of Scheme B assuming that $k_p^{\pm} = 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_p^{\text{koord}} = 0,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $\beta^{\text{koord}}/\beta^{\pm} = 200$

PODSUMOWANIE

Z przedstawionego w niniejszym artykule przeglądu literatury wynika, że cykliczne estry alifatyczne można jako monomery podzielić na trzy podstawowe grupy, mianowicie:

— Monomery naprężone, których napędową siłą polimeryzacji jest ujemna entalpia procesu (mimo ujemnej entropii), wynikająca z uwolnienia energii naprężenia pierścienia w trakcie przemiany cząsteczek cyklicznego estru w jednostki powtarzalne liniowego poliestru; są to monomery o małych i średnich wymiarach pierścienia (np. czteroczłonowe β -laktony, sześcioczłonowe δ -laktony, laktydy lub węglany, siedmioczłonowy ϵ -kaptoprolaktan).

— Monomery nienaprężone, kiedy to napędową siłą polimeryzacji stanowi dodatnia entropia procesu, wynikająca z większej liczby stopni swobody jednostek powtarzalnych liniowego, giętkiego poliestru, w porównaniu z cząsteczkami cyklicznego monomeru; są to związki o większych wymiarach pierścienia — prawdopodobnie dziesięcioczłonowe i większe (np. szesnastoczłonowy pentadekanolid).

— Niezdolne do polimeryzacji pięcioczłonowe cykliczne estry alifatyczne (np. γ -butyrolaktan), charakteryzujące się dodatnią entalpią (pierścień nienaprężony) i ujemną entropią (zmniejszenie liczby stopni swobody w wyniku przemiany monomeru w polimer) procesu.

Tak rozumiana niezdolność do polimeryzacji jest, na ogół, utożsamiana z niezdolnością monomeru do ulegania reakcji otwarcia pierścienia. W rzeczywistości jednak pięcioczłonowe alifatyczne estry nie są wprawdzie zdolne do tworzenia wielkocząsteczkowego homopolimeru, co jednak nie wyklucza możliwości ich kopolimeryzacji z innymi cyklicznymi estrami. Należy również wspomnieć o szczególnym przypadku pięcioczłonowych węglanów (np. węglanu etylenu), których polimeryzacji może towarzyszyć uboczna reakcja dekarboksylacji. Proces ten prowadzi ostatecznie do wielkocząsteczkowego kopolimeru o strukturze poli(węglan-ko-eter) {...-[(CH₂CH₂OC(=O)O)_x(CH₂CH₂O)_y]_n-...} [64].

Ilościowymi, mierzalnymi bezpośrednio parametrami charakteryzującymi zdolność monomeru do polimeryzacji mogą być stężenia monomeru i frakcji makrocyklicznej w stanie równowagi termodynamicznej (odpowiednio $[M]_{eq}$ i $[M(x)]_{eq}$) odniesione do początkowego stężenia monomeru ($[M]_0$). Niezależnie od uwarunkowań termodynamicznych, możliwe jest kinetyczne zubożenie mieszaniny polimeryzacyjnej w monomer i frakcję makrocykliczną.

Z analizy dotyczącej niektórych aspektów kinetyki polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych wynika, że brakuje jednolitej reguły wiążącej szybkość polimeryzacji z wymiarem i naprężeniem pierścienia monomeru. Mianowicie, w zależności od mechanizmu procesu i roli czynników konformacyjnych oraz stereochemicznych polimeryzacja może przebiegać z większą lub mniejszą

szybkością w miarę zwiększania wymiaru cząsteczki cyklicznego estru.

LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa: „Biopolymers”; a) tom 3a: „Polyester I — Biological Systems and Biotechnological Production”, b) tom 3b: „Polyesters II — Properties and Chemical Synthesis”, c) tom 4: „Polyesters III — Applications and Commercial Products” (red. Steinbuechel A., Doi Y.), Wiley-VCH, Weinheim 2002. [2] Praca zbiorowa: „Plastics from Microbes” (red. Mobley D. P.), Hanser Publishers, Monachium, Nowy Jork 1994. [3] Praca zbiorowa: „Biopolymers from Renewable Resources” (red. Kaplan D. L.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1998. [4] Ikada Y., Tsuji H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 117. [5] Rokicki G.: *Progr. Polym. Sci.* 2000, **25**, 259. [6] Yang K.-K., Wang X.-Li., Wang Y.-Z.: *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 2002, **C42**, 373. [7] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Polimery* 2002, **47**, 769. [8] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16. [9] Plichta A., Florjańczyk Z., Rokicki G.: *Polimery* 2005, **50**, 537. [10] Rokicki G., Piotrowska A., Kowalczyk T., Kozakiewicz J.: *Polimery* 2001, **46**, 483.
- [11] Rokicki G., Kowalczyk T.: *Polimery* 1998, **43**, 407. [12] Adamus G., Dacko P., Musiol M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M., Kowalczyk M.: *Polimery* 2006, **51**, 539. [13] Adamus G., Kowalczyk M.: *Polimery* 2001, **46**, 501. [14] Galeski A., Piorkowska E., Pluta M., Kulinski Z., Masirek R.: *Polimery* 2005, **50**, 562. [15] Duda A., Biela T., Libiszowski J., Kowalski A.: *Polimery* 2005, **50**, 501. [16] Libiszowski J., Kowalski A., Biela T., Duda A.: *Polimery* 2004, **49**, 690. [17] Duda A.: *Polimery* 2002, **47**, 469. [18] Duda A., Kowalski A., Libiszowski J.: *Polimery* 2000, **45**, 465. [19] Duda A.: *Polimery* 1995, **40**, 393. [20] Mecerreyes D., Jerome R., Dubois Ph.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **147**, 1.
- [21] O’Keefe B. J., Hillmyer M. A., Tolman W. B.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 2215. [22] Seppala J. V., Korhonen H., Kylma J., Tuominen J.: „General Methodology for Chemical Synthesis of Polyesters” w [1b], str. 327—369. [23] Duda A., Penczek S.: „Mechanisms of Aliphatic Polyester Formation” w [1b], str. 371—429. [24] Albertsson A.-Ch., Varma I. K.: *Adv. Polym. Sci.* 2002, **157**, 1. [25] Stridsberg K. M., Ryner M., Albertsson A.-Ch.: *Adv. Polym. Sci.* 2002, **157**, 41. [26] Dechy-Cbaret O., Martin-Vaca B., Borissou D.: *Chem. Rev.* 2004, **104**, 6147. [27] Biela T., Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S.: *Macromol. Symp.* 2006, **240**, 47. [28] Sawada H.: „Thermodynamics of Polymerization”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1976. [29] Dainton F. S., Ivin K. J.: *Q. Rev., Chem. Soc.* 1958, **12**, 61. [30] Odian G.: „Principles of Polymerization”, 4. wyd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ 2004, str. 275—282 i 545—546.
- [31] Kowalski A., Libiszowski J., Szymanski R., Duda A., Raquez J.-M., Degee P., Dubois P.: *Macromolecules* 2004, **37**, 52. [32] Evstropov A. A., Lebedev B. V., Kulagina T. G., Lyudvig E. B., Belenkaya B. G.: *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1979, **21**, 2038. [33] Evstropov A. A., Lebedev B. V., Kiparisova E. G., Alekseev V. A., Stashina G. A.: *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1980, **22**, 2450. [34] Evstropov A. A., Lebedev B. V., Kulagina T. G., Lebedev N. K.: *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1982, **24**, 586. [35] a) Lebedev B. V., Evstropov A. A., Lebedev N. K., Karpova E. A., Lyudvig E. B., Belenkaya B. G.: *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1978, **20**, 1974; b) Duda A., Kowalski A.: dane nieopublikowane. [36] Evstropov A. A., Lebedev B. V., Kiparisova E. G.: *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1983, **25**, 1679. [37] Brown H. C., Brewster J. M., Shechter H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1954, **76**, 467. [38] van Hummel G. J., Herkema S., Kohn F., Feijen J.: *Acta Crystallogr., Ser. B* 1982, **38**, 16 796. [39] Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 1990, **23**, 1636. [40] Wurm B., Keul H., Hoecker H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 3489.
- [41] Korte F., Glet H.: *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Letters* 1966, **4**, 685. [42] Raquez J.-M., Degee Ph., Narayan R., Dubois Ph.: *Macromolecules* 2001, **34**, 8419. [43] Shinno K., Miyamoto M., Kimura Y., Hirai Y., Yoshitome H.: *Macromolecules* 1997, **30**, 6438. [44] Mosnacek J., Duda A., Libiszowski J., Penczek S.: *Macromolecules* 2005, **38**, 2027. [45] Gol’dfarb Ya. I., Belen’kii L. I.: *Rus. Chem. Rev.* 1960, **29**, 214. [46] Huisgen R., Ott H.: *Tetrahedron* 1959, **6**, 253. [47] Duda A., Penczek S.: *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 2000, **764**, 160. [48] Duda A., Penczek S., Dubois Ph., Mecerreyes D., Jérôme R.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 1273. [49] Duda A.: „Odwracalna dezaktywacja aktywnych centrów w polimeryzacji cyklicznych estrów”, Rozprawa habilitacyjna, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź 1996. [50] Burgi H. B., Dunitz J. D., Lehn J. M., Wipf G.: *Tetrahedron* 1974, **34**, 1563.
- [51] Blackburn G. M., Dodds H. L. H.: *J. Chem. Soc., Perkin II* 1977, 377. [52] Hofman A., Slomkowski S., Penczek S.: *Macromol. Chem.* 1984, **185**, 91; 1987, **188**, 2027. [53] Duda A., Kowalski A., Penczek S., Uyama H., Kobayashi S.: *Macromolecules* 2002, **35**, 4266. [54] Ito K., Hashizuka Y., Yamashita Y.: *Macromolecules* 1977, **10**, 821. [55] Sosnowski S., Slomkowski S., Penczek S., Reibel L.: *Makromol. Chem.* 1983, **184**, 2159. [56] Hofman A., Slomkowski S., Penczek S.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1987, **8**, 387. [57] Penczek S., Duda A., Slomkowski S.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1992, **54/55**, 31. [58] Baran J., Duda A., Szymanski R., Penczek S.: *Macromol. Symp.* 1997, **123**, 93. [59] Penczek S., Duda A., Szymanski R.: *Macromol. Symp.* 1998, **132**, 441. [60] Roelens S., Dalla A., Mandolini L.: *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 1472.
- [61] Spasky N., Simic V., Montaudo M. S., Hubert-Pfaltzgraf L.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 2432. [62] Kuehling S., Keul H., Hoecker H.: *Makromol. Chem.* 1992, **193**, 1207. [63] Jacobson H., Stockmayer W. H.: *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 1600. [64] Vogdanis L., Martens B., Uchtman H., Hentzel F., Heitz W.: *Makromol. Chem.* 1990, **191**, 465.