

# Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu

Marek M. KOWALCZUK, Piotr KURCOK\*, Michał KAWALEC, Michał SOBOTA, Michał MICHALAK, Michał KWIECIEŃ – Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, Zabrze

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 8, 679–691

Wprowadzenie na rynek materiałów biodegradowalnych w miejsce stosowanych obecnie materiałów polimerowych, nieulegających degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego, jest procesem złożonym technologicznie i społecznie. Używane dotychczas tworzywa sztuczne wywierają znaczący wpływ na środowisko. Zatem polimery biodegradowalne stanowią „materiały polimerowe nadziei”. W celu ochrony zdrowia oraz środowiska, w krajach rozwiniętych czynione są starania umożliwiające rozwój produkcji polimerów przyjaznych środowisku w oparciu o nowe „czyste technologie”. Tematyka dotycząca tworzyw biodegradowalnych już od kilkunastu lat cieszy się dużym zainteresowaniem i prowadzone są aktualnie liczne badania w tym zakresie. Ponadto, postępująca komercjalizacja wyników badań w obszarze materiałów polimerowych ulegających kompostowaniu przemysłowemu, tworząca się w kraju infrastruktura kompostowni lokalnych oraz zmiany legislacyjne narzucające wymagania w zakresie selektywnej zbiórki odpadów organicznych, wpływają na powszechny wzrost zainteresowania recyklingiem organicznym polimerowych materiałów biodegradowalnych, który umożliwi kontrolowany rozkład biologiczny tych polimerów, z wytworzeniem produktów bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska oraz życia i zdrowia ludzi. Recykling organiczny, potocznie zwany kompostowaniem, jest procesem technologicznym, polegającym na przetworzeniu biodegradowalnych odpadów w procesie kompostowania przemysłowego na dwutlenek węgla, wodę oraz biomasę. Polimerowe materiały biodegradowalne stanowią alternatywę dla klasycznych tworzyw sztucznych, stopniowo eliminowanych przez wielkie koncerny handlowe jako materiały opakowaniowe, a rozwiązania systemowe wykorzystujące opakowania z tworzyw sztucznych ulegających recyklingowi organicznemu wydają się być perspektywicznym *panaceum* na zalegające na wysypiskach odpady z tworzyw sztucznych.

Odpowiedzią na tak nagły problem ekologiczny oraz włączeniem się w nurt światowych trendów był projekt kluczowy „Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu”, PO IG.01.03.01–00–018/08 (MARGEN), który realizowano w latach 2008–2013. Celem projektu było opracowanie założeń procesu technologicznego wytwarzania tworzyw polimerowych (polimerów, mieszanek polimerowych oraz nanokompozytów) ulegających degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego oraz opracowanie założeń procesu otrzymywania z tych tworzyw folii, przeznaczonych zarówno do użycia bezpośredniego jak i do wytwarzania sztywnych opakowań nowej generacji, głównie dla produktów spożywczych, metodą termoformowania.

Projekt był współfinansowany z funduszy strukturalnych w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, a realizowany przez Konsorcjum złożone z dwóch placówek PAN, dwóch uczelni wyższych oraz dwóch instytutów branżowych: Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu (Lider pro-

jektu), Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi oraz Politechnika Warszawska, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu i Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań w Warszawie. Kierownictwo nad pracami sprawował prof. dr hab. inż. Marek Kowalczyk z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu, zaś funkcję doradczą pełnił Naukowo-Technologiczny Komitet Doradczy (NTKD) Projektu, którego przewodniczącą była prof. Ann-Christine Albertsson z Królewskiego Uniwersytetu Technologicznego w Sztokholmie, a w skład NTKD wchodziłi niezależni eksperci z obszaru nauki o polimerach: prof. Mariastella Scandola (Włochy), prof. Gerhart Braunneg (Austria) oraz dr Andrej Krzan – sekretarz Europejskiej Federacji Polimerowej (Słowenia).

Istotą rozwoju rynku polimerów biodegradowalnych jest wprowadzenie dynamicznej działalności badawczo-rozwojowej mającej na celu opracowanie tańszych i prostszych metod produkcji, głównie takich biodegradowalnych polimerów, jak polilaktyd (PLA), kopoliestry alifatyczno-aromatyczne (PBTA) oraz biopoliestry alifatyczne (PHA) [1, 2].

W ramach projektu zostały przeprowadzone prace rozwojowe celem określenia właściwości przetwórczych materiałów biodegradowalnych nowej generacji przeznaczonych do celów opakowaniowych oraz ich odporności na degradację pod wpływem warunków procesu przetwórczego. Zbadano wpływ warunków procesu przetwórczego na proces biodegradacji w warunkach przemysłowych oraz zoptymalizowano parametry przetwórcze materiałów biodegradowalnych dla uzyskania najkorzystniejszych właściwości użytkowych wyrobu. Oryginalne metody syntezy analogów polimerów naturalnych, opracowane w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu, umożliwiły otrzymanie w ramach projektu nowych materiałów o ściśle zdefiniowanej budowie chemicznej i strukturze nadmolekularnej. Zastosowanie materiałów polimerowych zawierających amorficzny analog biopoliestrów alifatycznych jest niezwykle przydatne, gdyż opracowywane materiały opakowaniowe będą mogły być wytwarzane poprzez bezpośrednie wytlaczanie, co jest korzystne z punktu widzenia zarówno kosztów recyklingu, jak i ochrony środowiska.

Biopoliestry alifatyczne – polihydroksyalkaniany (PHA), to poliestry pochodzenia naturalnego o atrakcyjnych właściwościach, między innymi dla zastosowań opakowaniowych jako termoplastyczne tworzywa ulegające biodegradacji. Pod względem chemicznym PHA są alifatycznymi poliestrami produkowanymi biotechnologicznie w wyniku biofermentacji, która przebiega w niezbilansowanych warunkach żywieniowych i przy zastosowaniu różnych źródeł węgla, w tym źródeł odnawialnych. PHA gromadzi się w postaci granul w komórkach bakterii i służy bakteriom jako materiał zapasowy magazynujący energię i będący źródłem węgla [3]. PHA są materiałami semikrystalicznymi o stopniu krystaliczności w zakresie 40–80% [4]. Szeroka gama homopolimerów, kopolimerów i terpolimerów PHA produkowana jest w większości przypadków na skalę laboratoryjną, jednak trwające przez lata badania pozwoliły na produkcję wielko-

Autor do korespondencji:  
Dr hab. inż. Piotr KURCOK, e-mail: pkurcok@cmpw-pan.edu.pl.

tonażową wybranych biopoliestrów. Głównym przedstawicielem rodziny PHA jest poli(3-hydroksymaślan), P(3HB). PHA zawierające 3-hydroksykwas posiadają centrum chiralności, a w związku z tym mogą być aktywne optycznie. Wszystkie jednostki konstytucyjne poli(3-hydroksyalkanianów) produkowane przez mikroorganizmy mają konfigurację R, co powoduje, że powstające izotaktyczne poliestery, po wyodrębnieniu, są materiałami o zróżnicowanym stopniu krystaliczności jedynie w zależności od budowy chemicznej podstawnika przy asymetrycznym atomie węgla.

Kopolimery PHA, to na ogół kopolimery bezładne różniące się typem i proporcjami jednostek monomerycznych w makrocząsteczce. Poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian) P(3HB-co-3HV), nazwa handlowa Biopol®, jest zbudowany z ułożonych w przypadkowej kolejności jednostek konstytucyjnych pochodzących od odpowiednich 3-hydroksykwasów. Kopolimer kwasu 3-hydroksymasłowego i kwasu 3-hydroksyheksanowego P(3HB-co-3HHx), składa się z jednostek konstytucyjnych pochodzących od 3-hydroksykwasów z podstawnikiem odpowiednio metylowym bądź propylowym przy węglu C3. Do rodziny kopolimerów Nodax® należą kopolimery kwasu 3-hydroksymasłowego z innymi 3-hydroksykwasami (3–15 mol%), z podstawnikiem przy węglu C3, zawierającym od trzech do siedmiu atomów węgla [5].

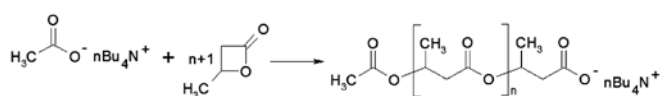
Szeroki zakres możliwych do otrzymania struktur PHA pozwala na syntezę materiałów o zróżnicowanych właściwościach, od sztywnych tworzyw termoplastycznych do termoplastycznych elastomerów. Ponadto możliwe jest otrzymanie wosków, klejów i spoiw na bazie PHA. Wg Steinbüchel i Lütke-Eversloh [6] istnieją również racjonalne perspektywy aplikacyjne dla PHA zawierających jednostki 4-hydroksymaślanowe (4HB), gdyż posiadają one obiecujące właściwości mechaniczne i mogą być produkowane przez mikroorganizmy korzystające ze źródła węgla w postaci glukozy oraz prekursora jednostek kwasu 4-hydroksymasłowego – 1,4-butanodiolu [7]. Obecnie procesy biotechnologiczne uważa się za kluczowe metody przemysłowej produkcji PHA, jednak polimery te mogą być również otrzymywane w oparciu o inne, niepetrochemiczne źródła surowcowe. Syntetyczne analogi PHA mogą być otrzymywane z gazu syntezowego na drodze kopolimeryzacji cyklicznych tlenków z tlenkiem węgla lub przez polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROP) β-laktonów (cyklicznych estrów 3-hydroksykwasów karboksylowych) [8, 9]. Najprostszy prekursor PHA poli(3-hydroksymaślan) może być otrzymywany metodą anionowej ROP z β-butyrolaktonu (monomeru otrzymywanego z gazu syntezowego, który może być otrzymywany również z biomasy) [10]. ROP β-butyrolaktonu, w przeciwieństwie do metod biotechnologicznych, pozwala na otrzymanie, w zależności od użytych katalizatorów/inicjatorów oraz użytego izomeru optycznego β-butyrolaktonu (R, S lub ich mieszanina, najczęściej racemiczna), polimerów o zróżnicowanej mikrostrukturze (ataktyczne, izotaktyczne lub syndiotaktyczne) [10] oraz zróżnicowanych właściwościach, zarówno fizycznych jak i biologicznych. Tak zsintezowane polimery o odpowiedniej mikrostrukturze (zwykle ataktyczne, amorficzne aP(3HB)) mogą być składnikiem fizycznych mieszanek oraz kopolimerów zawierających biotechnologicznie otrzymane PHA. Tworzenie mieszanek polimerowych, czy przygotowanie odpowiednich kopolimerów, ma na celu kontrolę lepkości stopu tych (ko)polimerów na etapie przetwórstwa, dostosowanie elastyczności produktu do jego konkretnych zastosowań i modulację szybkości procesów biodegradacji w warunkach kompostowania.

Podjętym problem wprowadzenia poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) jako modyfikatora tworzywa użytkowego w zakresie zastosowań konstrukcyjnych, rozpatrywać należy możliwość kontroli masy molowej syntezowanego polimeru, która jest istotnym parametrem wpływającym na proces przetwórstwa oraz determinującym właściwości fizyko-chemiczno-mechaniczne końcowego produktu.

Obecnie w syntezie poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) potencjalne znaczenie technologiczne ma polimeryzacja β-butyrolaktonu metodami: koordynacyjną lub jonową [11, 12].

Zarówno polimeryzacja koordynacyjna jak i jonowa posiadają szereg zalet, ale też ograniczeń, jednakże przy zastosowaniu polimeryzacji anionowej z otwarciem pierścienia β-laktonu, użyte inicjatory nie zawierają metali ciężkich. Ponadto, prowadzone wcześniej badania wykazały, że wpływ rozpuszczalnika na polimeryzację BL inicjowaną anionami karboksylanowymi silnie zależy zarówno od polarności rozpuszczalnika jak i od rozmiaru przeciwjonu stosowanego inicjatora. Generalnie, kinetyka polimeryzacji anionowej β-butyrolaktonu inicjowanej karboksylanowymi anionami o dużym przeciwjonie (kation tetrabutylamoniowy czy kation potasu skompleksowany eterem 18-korona-6 (18C6)) przebiegała optymalnie w rozpuszczalnikach o małej polarności (np. tetrahydrofuran), podczas gdy w przypadku małych przeciwjonów (np. Na<sup>+</sup>/15C5, K<sup>+</sup> czy Li<sup>+</sup>) obserwowano wzrost aktywności układu w rozpuszczalnikach aprotycznych o dużej polarności (dimetylosulfotlenek czy N,N-dimetyloformamid) [13].

Otrzymanie niskocząsteczkowego polimeru nie jest technologicznym wyzwaniem, i może on być otrzymany wieloma dostępnymi metodami, podczas gdy produkcja wysokocząsteczkowego polimeru jest procesem bardziej złożonym. Synteza poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) o dużej masie molowej metodą anionowej polimeryzacji, korzystnie prowadzonej w masie [14, 15], wymaga wyjątkowej staranności w procesie oczyszczania monomeru oraz rygorystycznej kontroli temperatury mieszaniny reakcyjnej. Co istotne, opisywana w literaturze [16] i stosowana powszechnie metoda oczyszczania β-butyrolaktonu poprzez dwukrotną destylację monomeru nad wodorku wapnia, poprzedzona suszeniem przez kilka dni nad CaH<sub>2</sub>, nie rozwiązuje problemu właściwego przygotowania monomeru dla procesu otrzymywania wysokocząsteczkowego ataktycznego P(3HB) (aP(3HB)). Monomer tak oczyszczony zwykle zawiera zanieczyszczenia, które nie ulegają reakcji z wodorkiem wapnia oraz nie są usuwane na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem, co potwierdzają badania techniką magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektrometrii mas [17]. Niestety, jak dotąd nie udało się jednoznacznie zidentyfikować zanieczyszczeń handlowego β-butyrolaktonu. Należy wspomnieć, że w przypadku polimeryzacji anionowej, protyczne substancje, takie jak: kwasy, aldehydy ale także woda, są retarderami procesu, utrudniającymi uzyskanie wysokiej konwersji monomeru albo powodującymi przeniesienie łańcucha i w efekcie zwiększenie dyspersyjności polimeru, czego konsekwencją jest materiał o masie molowej niższej niż zakładana. Jedną z nowych metod oczyszczania monomeru jest zastosowanie czynnika utleniającego, takiego jak nadmanganian potasu lub dwuchromian potasu [17, 18], które w pierwszej kolejności reagują z zanieczyszczeniami. Oczyszczanie z zastosowaniem powyższych utleniaczy, połączone z destylacją pod obniżonym ciśnieniem, prowadzi do otrzymania monomeru o czystości na poziomie czułości magnetycznego rezonansu jądrowego. Dopiero odpowiednie przygotowanie monomeru pozwoliło na podjęcie prac nad powiększeniem skali syntezy aP(3HB) (Schemat 1), które umożliwiły otrzymywanie aP(3HB) o M<sub>n</sub> ponad 100 000 w skali wielkolaboratoryjnej [12, 15, 19].

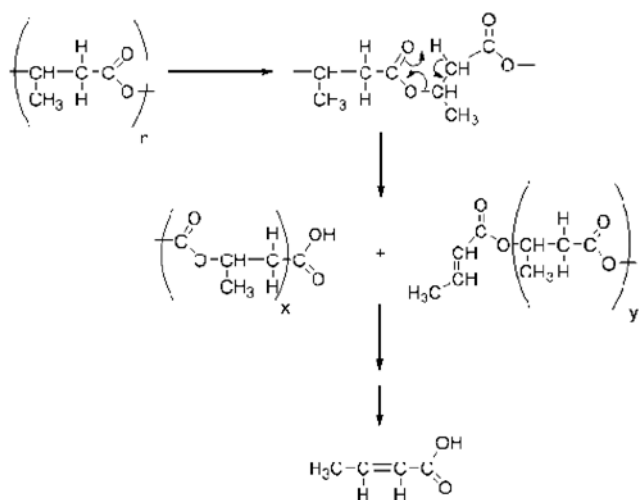


Schemat 1. Schemat anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia β-butyrolaktonu inicjowanej karboksylanami

Proces polimeryzacji tego monomeru w pierwszym etapie polega na addycji anionu karboksylanowego do węgla C4 β-butyrolaktonu,

w wyniku czego pierścien otwiera się w pozycji alkil-tlen, z odtworzeniem centrum karboksylanowego. Tak powstały anion przyłącza kolejną cząsteczkę BL propagując łańcuch polimerowy. Cały proces, to jest inicjowanie oraz propagacja, przebiega według mechanizmu  $S_N2$ , przy czym następuje inwersja konfiguracji monomeru przy chiralnym węglu alkilowym C4.

Istotnym zagadnieniem w przetwórstwie PHA metodami w stopie jest zagadnienie stabilności termicznej tych materiałów. Literatura naukowa dyskutuje dwa główne mechanizmy pirolitycznego rozkładu poliestrów jakimi są *cis*-eliminacja i transestryfikacja. Dodatkowo, w trakcie degradacji powyżej temp. 300°C mogą zachodzić również nieselektywne reakcje rodnikowe [20]. Zagadnienie stabilności termicznej naturalnego poli(3-hydroksymasłanu) było badane już od lat 80. ub. w. [21 ÷ 23], a mechanizm degradacji termicznej opisano jako statystyczną intramolekularną *cis*-eliminację, której głównym, finalnym produktem jest kwas *E*-krotonowy. Mechanizm pirolitycznego rozkładu P(3HB) polega na przyjęciu przez fragment łańcucha cząsteczki polimeru konformacji sześcioczłonowego pierścienia oraz rekonfiguracji wiązań (Schemat 2).

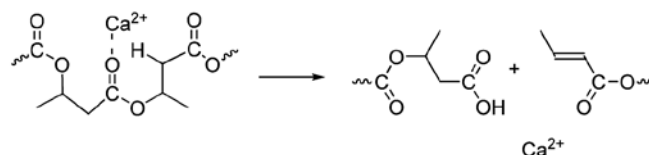


Schemat 2. Mechanizm *cis*-eliminacji łańcucha P(3HB)

Badania pirolitycznego rozkładu syntetycznego P(3HB) dowiodły, że niezależnie od taktyczności poliestru, degradacja termiczna zachodzi według mechanizmu intramolekularnej *cis*-eliminacji [24, 25]. Prace dotyczące stabilności termicznej P(3HB) dotyczyły również wyznaczenia energii aktywacji tego procesu, jednak referowane w literaturze wartości energii aktywacji tego procesu są niespójne, i w zależności od metody wyznaczania (ogrzewanie izotermiczne dla jednej lub wielu temperatur, jak i ogrzewanie ze stałą szybkością wzrostu temperatury) i techniki (termogravimetria, skaningowa kalorymetria różnicowa, chromatografia żelowa, piroliza-chromatografia gazowa i inne) wahają się w przedziale 110–380 kJ/mol [26, 27]. Jednak jak w przypadku polimeryzacji  $\beta$ -butyrolaktonu, i tutaj istotny wpływ mają zanieczyszczenia, które głównie powodują spadek stabilności termicznej PHA. Literatura naukowa traktuje głównie o badaniach stabilności termicznej izotaktycznego P(3HB), który był wydzielany z biomasy, zatem pierwsze doniesienia o wpływie zanieczyszczeń na stabilność termiczną P(3HB) dotyczą właśnie poliestru zawierającego pozostałości biomasy. Kopinke, badając metodą termogravimetrii stabilność termiczną P(3HB) czystego oraz zawartego w „surowej” biomacie (55 % wag. P(3HB)) stwierdził, że temperatura degradacji (określona jako temperatura maksymalnej szybkości degradacji) dla czystego P(3HB) wynosiła 290°C [20], co zresztą zgadza się z wcześniejszymi danymi literaturowymi [28, 29]. Natomiast w przypadku P(3HB) z pozostałościami biomasy, temperatura maksymalnej szybkości degradacji wynosiła

ok. 250°C. Autorzy wyrazili zdumienie tak znacznym wpływem zanieczyszczenia biomasą na stabilność termiczną P(3HB), gdzie w perspektywie przyjętego mechanizmu *cis*-eliminacji nie powinno być istotnych różnic, jednak nie zaproponowali żadnego wytłumaczenia tego zjawiska.

Kolejne doniesienia dotyczące spadku odporności termicznej P(3HB) spowodowanej obecnością zanieczyszczeń w poliestrze, dotyczą badań stabilności termicznej naturalnego P(3HB) i jego ataktycznego analogu. Kim stwierdził, że niezależnie od mikrostruktury łańcucha, stabilność termiczna P(3HB) jest praktycznie taka sama, natomiast odnotował obniżenie stabilności termicznej w przypadku obecności w materiale jonów wapnia. P(3HB) zawierające 421 ppm wapnia zaczynała degradować w temp. 240°C, a w temp. 280°C ubytek masy był niemal 100%, podczas gdy próbka zawierająca 103 ppm  $Ca^{2+}$  była znacznie stabilniejsza i ubytek masy zaczynał następować dopiero w temp. ok. 275°C, a w temp. 305°C osiągnęto 100% ubytku masy [25]. Ponadto, po dodaniu chlorku wapnia do P(3HB), otrzymanego na drodze chemicznej syntezy (niezanieczyszczonego związkami wapnia wcześniej), ponownie obserwowano obniżenie stabilności termicznej. Podobny wpływ zaobserwowano również dla związków magnezu, jednak magnez nie obniżał tak znacznie stabilności termicznej jak związki wapnia. W przypadku obecności w materiale jonów cynku praktycznie nie obserwowano zmiany odporności termicznej P(3HB) ze zmianą zawartości cynku. Jako wyjaśnienie tego zjawiska autorzy pracy zaproponowali intramolekularny mechanizm degradacji w obecności kwasu Lewisa (Schemat 3).



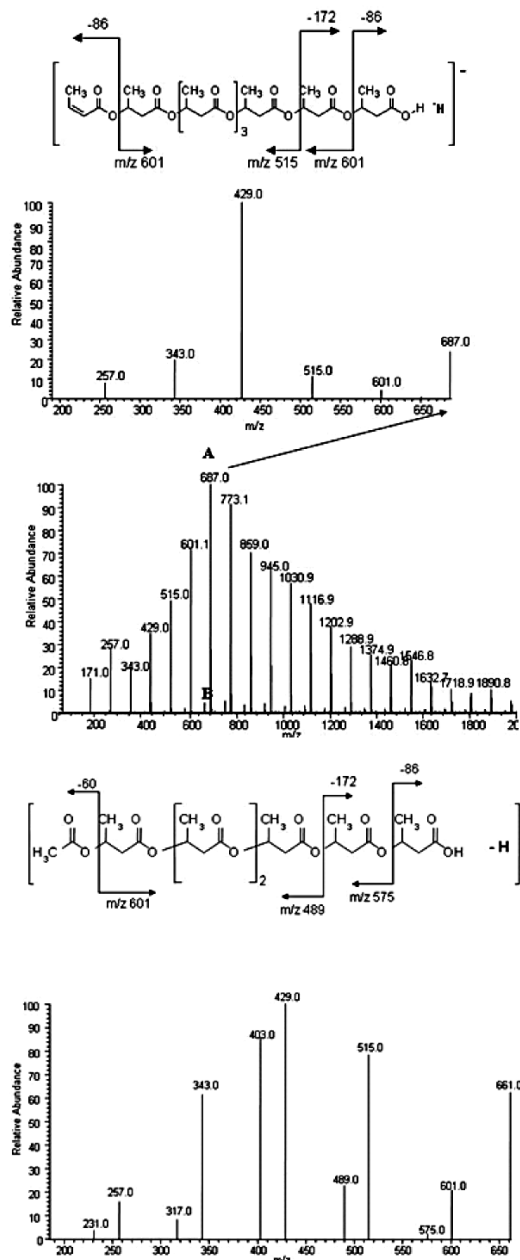
Schemat 3. Mechanizm degradacji P(3HB) wobec kwasu Lewisa

W postulowanym mechanizmie, kation metalu – kwas Lewisa, zachowuje się jak elektrofil i poprzez oddziaływanie z tlenem grupy karboksylanowej ułatwia utworzenie się podwójnego wiązania w powstającej grupie krotonianowej. Jony wapnia i magnezu, wg Kima, katalizują reakcję, ponieważ są to tzw. jony metali twardych kwasów Lewisa, podczas gdy obecność cynku nie ma praktycznie wpływu na stabilność termiczną P(3HB), gdyż należy on do grupy pośrednich kwasów Lewisa. Kontynuując swoje badania, Kim opisał wpływ obecności związków (chlorków) sodu, cyny i glinu na stabilność termiczną P(3HB) odnosząc ich wpływ do związków wapnia i cynku [30] i stwierdził, iż obecność kationów glinu czy cyny była praktycznie bez wpływu na odporność termiczną poliestru.

W międzyczasie pojawiło się stosunkowo pionierskie podejście do wytłumaczenia obniżenia termicznej stabilności P(3HB) zanieczyszczonego solami [31]. Kawalec i wsp. zauważyli, iż wyznaczone metodą termogravimetrii obniżenie temperatury maksymalnej szybkości degradacji, próbek poli(3-hydroksymasłanów) o różnej mikrostrukturze łańcucha oraz posiadających różną budowę chemiczną grup końcowych, zależały przede wszystkim od ilości grup terminalnych w postaci soli.

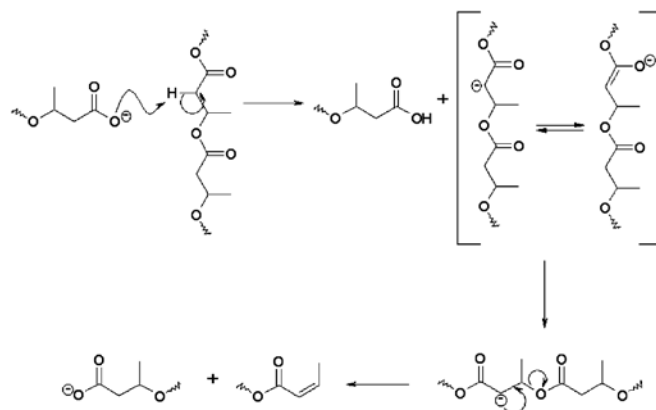
Ponadto, wyniki badań termogravimetrycznych próbek ataktycznego P(3HB) otrzymanych przez polimeryzację anionową BL inicjowaną różnymi solami kwasu octowego o identycznych teoretycznych masach molowych, a więc próbek różniących się jedynie typem przeciwjonu, wykazały, że stabilność poliestru zależała od wielkości kationu, i im mniejszy przeciwjon użyto, tym stabilniejszy był poliestr, co wskazywało iż degradacja P(3HB) może przebiegać wg mechanizmu jonowego, w którym istotną rolę odgrywa stężenie grup karboksylanowych.

Analiza nielotnych produktów degradacji ataktycznego P(3HB)-COONBu<sub>4</sub> przeprowadzona techniką protonowego rezonansu jądrowego (<sup>1</sup>H NMR) oraz spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) (Rys. 1) wykazała, iż nielotne produkty degradacji aP(3HB) z terminalnymi grupami w postaci soli tetrabutylamoniowej, to oligomery posiadające końcowe grupy krotonianowe (głównie *E*-krotonianowe) oraz niewielka ilość oligomerów z terminalnymi grupami octanowymi, będącymi wynikiem wbudowania do cząsteczki ataktycznego P(3HB) użytego inicjatora. Ponadto nie stwierdzono obecności tributylaminy, która mogła powstać w warunkach degradacji z kationu tetrabutylamoniowego w wyniku eliminacji Hoffmana.



Rys. 1. Widmo ESI-MS (tryb jonów dodatnich) nielotnych produktów degradacji próbki aP(3HB)-COONBu<sub>4</sub> po 4 h obróbki termicznej w 120°C oraz widma MS<sup>2</sup> jonów: m/z 627 przypisanego oligomerowi aP(3HB) z krotonianową grupą końcową oraz m/z 661 przypisanego oligomerowi P(3HB) zakończonemu grupą octanową

W oparciu o te obserwacje zaproponowano nowy mechanizm reakcji degradacji P(3HB), posiadającego karboksylanowe grupy końcowe, zachodzącej już w umiarkowanych temperaturach. Proponowana reakcja degradacji P(3HB)-COO<sup>-</sup> przebiega wg mechanizmu eliminacji jednocząsteczkowej ze skoniugowaną zasadą (E1cB) (Schemat 4).



Schemat 4. Degradacja poli(3-hydroksymaślanu) wg mechanizmu eliminacji jednocząsteczkowej ze skoniugowaną zasadą (E1cB) (w schemacie pominięto kation)

W zaproponowanym procesie degradacji anion karboksylanowy grupy końcowej polimeru atakuje kwaśny atom wodoru przy węglu C2 łańcucha cząsteczki P(3HB). W wyniku oderwania tego protonu z anionu karboksylanowego powstaje grupa karboksylowa, natomiast na zdeprotonowanym łańcuchu cząsteczki P(3HB) generuje się karboanion, który może tautomeryzować do teoretycznie stabilniejszej formy enolanowej. Jednak w wyniku reakcji eliminacji karboanionu następuje zerwanie łańcucha polimerowego z utworzeniem grupy krotonianowej (czy kwasu krotonowego w przypadku „odcicia” terminalnej jednostki konstytucyjnej) oraz odtworzenie anionu karboksylanowego na końcu drugiego, nowopowstałego łańcucha polimeru. Reakcja eliminacji powoduje obniżenie stężenia karboanionu, co zaburza równowagę karboanion-enolan, w konsekwencji powodując stopniowe przechodzenie formy enolanowej w karboanion, aż do całkowitej degradacji poliestru.

Przedstawiony mechanizm degradacji wydaje się wyjaśniać przypadek obniżenia stabilności termicznej poli(3-hydroksymaślanów), których grupy końcowe są w formie soli kwasów karboksylowych oraz wpływu ilości i rodzaju grup w formie soli na stabilność termiczną poliestru. Wydaje się również, że zgodnie z schematem procesu, reakcja może posiadać charakter *intra*- lub *intermolekularny*.

Porównanie energii aktywacji reakcji degradacji zachodzącej zgodnie z mechanizmem *cis*-eliminacji i mechanizmem E1cB wskazuje na 17% do 20% niższą energię aktywacji procesu jonowego (w zależności od typu przeciwjonu), co tłumaczy znaczne obniżenie stabilności termicznej P(3HB) nawet w temperaturach umiarkowanych w procesach zachodzących w obecności zasad [32].

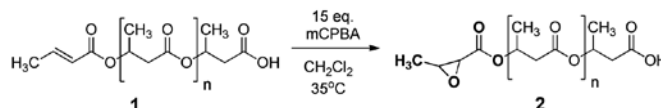
Konsekwencją wyjaśnienia tego szczególnego zjawiska jest praktyczne zastosowanie termicznej degradacji P(3HB) wg mechanizmu E1cB, gdzie w wyniku kontrolowanej degradacji otrzymywano oligomery 3-hydroksymaślanowe [33, 34], jako alternatywy niekatalizowanego procesu degradacji termicznej, prowadzonego w znacznie wyższej temperaturze [35]. Opracowanie metody poprzedzone zostało określeniem wpływu aktywności wybranych soli kwasu octowego na kinetykę degradacji P(3HB) (badane były mieszaniny jednorodnej) w warunkach izotermicznych i wykazano, że po 4,5h w temp. 150°C, podczas gdy czyste P(3HB) praktycznie nie ulega degradacji, jego mieszaniny z octanem litu, potasu i cezu, odpowiednio, charakteryzują się malejącą stabilnością termiczną, co jest związane ze wzrostem promienia przeciwjonu, a tym samym aktywności karboksylanu. Drugą grupę karboksylanów stanowią sole wapnia, magnezu oraz cynku, których aktywność jest znacznie mniejsza. Porównując te układy stwierdzono, że najaktywniejsze są karboksylany wapnia i nieco mniej aktywne karboksylany magnezu. Karboksylany cynku wykazały najmniejszą aktywność spośród tej grupy, jednak ciągle wyraźnie widoczną w stosunku do próbki kontrolnej. Ponadto, nawet najaktywniejszy spośród soli z kationami dwuwartościowymi:

karboksylan wapnia, był znacznie mniej aktywny od najmniej aktywnego karboksylanu grupy soli metali I grupy układu okresowego, tj. soli litu. Na uwagę zasługuje również fakt, że w przypadku degradacji katalizowanej karboksylanami metali dwuwartościowych, produkty degradacji były pozbawione kwasu krotonowego. Co więcej, porównując aktywność chlorku wapnia z octanem wapnia wskazano na znaczne różnice w aktywności obu soli, dochodząc do wniosku, że oprócz kationu, istotny jest anion stosowanego katalizatora, co zostało wytłumaczone wątpliwą zdolnością anionu chlorkowego do oderwania protonu od węgla C2 łańcucha poliestru i tym samym do „zainicjowania” degradacji postępującej wg mechanizmu E1cB. Wynik szczególnie tego ostatniego doświadczenia zwraca uwagę na fakt, iż nie tylko zanieczyszczenie solami metali wpływa na obniżenie stabilności termicznej P(3HB), ale istotne jest również, jaka to sól i czy jej anion będzie zdolny do abstrakcji kwaśnego wodoru poliestru. W celu wyeliminowania zanieczyszczenia produktu katalizowanej degradacji termicznej P(3HB) odpowiednim kwasem, zastosowano równie aktywne węglany sodu i potasu [34], które w wyniku reakcji anionu węglanowego z kwaśnym protonem polimeru finalnie tworzyły kwas węglowy, natomiast kation wprowadzony do materiału w formie soli stanowił przeciwjon powstałego w reakcji degradacji anionu karboksylanowego. W temperaturze prowadzenia procesu, kwas węglowy ulegał bardzo szybkiemu rozkładowi do wody i CO<sub>2</sub>, które odgrywały rolę poroforu, dzięki czemu zdegradowany krystaliczny materiał formował łatwą w obróbce piankę. Zwieńczeniem pracy było wykazanie możliwości prowadzenia kontrolowanej degradacji w procesie reaktywnego wytłaczania mieszanin P(3HB)/odpowiedni węgiel lub wodorowęgiel z pełną kontrolą masy molowej produktu. Kontrola masy molowej otrzymanego produktu była prowadzona zarówno poprzez ilość oraz typ katalizatora, jak i temperaturę degradacji oraz czas trwania procesu [33]. Obecnie wykazano, że katalizowana degradacja PHA dotyczy nie tylko PHB, ale wszystkich poli(3-hydroksylakanianów) posiadających przynajmniej jeden atom wodoru przy węglu C2.

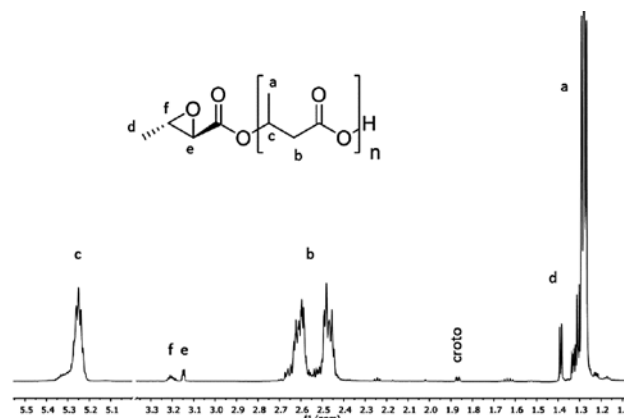
W 2010 r. ukazała się również praca Ariffin i wsp. opisująca selektywną transformację P(3HB) do kwasu E-krotonowego [36]. Autorzy opisali termiczną degradację P(3HB), gdzie molekuly posiadające grupę karboksylową losowo atakują ugrupowania estrowe polimeru powodując transestryfikację prowadzącą do odtworzenia grupy karboksylowej oraz znacznego spadku masy molowej polimeru przy jednoczesnym małym ubytku wagi próbki. Autorzy postulują również mechanizm autoakceleracji reakcji transestryfikacji przebiegającej podobnie do reakcji *unzippingu* (opisanej np. dla pirolizy ε-kaprolaktanu), odpowiedzialnej za niestatystyczne „odcinanie” terminalnych grup krotonianowych [26]. W trakcie procesu katalizowanego wodorotlenkiem magnezu, czy tlenkiem magnezu, autorzy otrzymali „prawie selektywnie” kwas E-krotonowy [36].

Oligomery 3-hydroksymaślanowe (O(3HB) posiadające reaktywne grupy końcowe) mogą stanowić cenny materiał modyfikujący wiele polimerów, czy napelniaczy, zawierających ugrupowania zdolne do reakcji z grupami funkcyjnymi makromonomeru oligo3-hydroksymaślanowego. Mają one również potencjalne znaczenie jako biomateriały. Modyfikacja może być prowadzona w różnych warunkach – czy to w roztworze czy w masie, np. w ekstruderze. Niestety, zgodnie z danymi literaturowymi, ugrupowanie krotonianowe ze względu na swoją budowę, jest mało reaktywne [37, 38]. Utlenienie krotonianowych grup końcowych O(3HB) do ugrupowania epoksydowego stanowi jedną z możliwości modyfikacji takich polimerów i uzyskania reaktywnych makromonomerów [39]. Początkowo, w celu konwersji grupy krotonianowej w grupę 3-metyloksirano-2-karboksylanową, podjęto próby adaptacji metody utleniania podwójnego wiązania zaproponowaną przez Sparksa i Scholza dla poli(3-hydroksymaślanu-co-3-hydroksy-10-heksenianu) z użyciem nadtlenokwasu *m*-chlorobenzoesowego (mCPBA)

jako utleniacza [40]. Proces przeprowadzono z powodzeniem dopiero przy znacznym nadmiarze molowym utleniacza (stwierdzono, że utlenianie przebiega optymalnie przy 15-krotnym nadmiarze mCPBA w stosunku do grup krotonianowych), a reakcja zachodząca w warunkach jak przedstawiono na Schemacie 5. pozwala na otrzymanie O(3HB) z 3-metyloksirano-2-karboksylanowymi grupami końcowymi z wydajnością ok. 95%, co potwierdzono metodami spektroskopii protonowego rezonansu magnetycznego (Rys. 2) oraz spektrometrii mas.

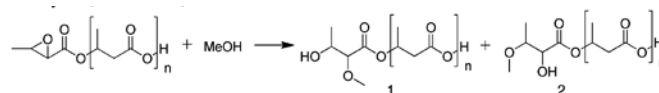


Schemat 5. Reakcja utleniania O(3HB) z krotonianowymi grupami końcowymi



Rys. 2. Widmo <sup>1</sup>H NMR otrzymanego α-3-metyloksiran-2-karboksylanu ataktycznego oligo(3-hydroksymaślanu); (M<sub>n</sub> = 1600, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.2). croto – protony grupy metylowej krotonianu nieprzereagowanego substratu

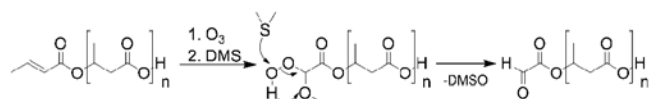
Otwarcie otrzymanego pierścienia epoksydowego może zachodzić zarówno w środowisku obojętnym jak i kwaśnym, czy zasadowym. Generalnie wiadomo, że w środowisku zasadowym i obojętnym reakcja przebiega wg mechanizmu S<sub>N</sub>2, podczas gdy w środowisku kwaśnym dominuje mechanizm S<sub>N</sub>1 [41], a atak nukleofilowy w niesymetrycznym epoksydzie zależy zarówno od struktury epoksydu, nukleofila jak i warunków reakcji [42, 43]. Reaktywność zsyntezowanego O(3HB) funkcjonalizowanego grupą 3-metyloksirano-2-karboksylanową badano w reakcji z metanolem, którą przeprowadzono wobec katalizatora – tetrabromometanu, używając metanolu jako reagenta i rozpuszczalnika jednocześnie [44]. Po 3h reakcji, w mieszaninie stwierdzono obecność O(3HB) z 2-metoksy-3-hydroksymaślanowymi (1) (97%) i niewielkiej ilości O(3HB) z 3-metoksy-2-hydroksymaślanowymi (2) grupami końcowymi (Schemat 6.).



Schemat 6. Reakcja α-3-metyloksirano-2-karboksylano-O(3HB) z metanolem

Alternatywnie do ugrupowania oksiranowego, otrzymano PHB sfunkcjonalizowany grupą aldehydową, o potencjalnym zastosowaniu jako prekursor do otrzymania koniugatów z substancjami bioaktywnymi posiadającymi w swojej strukturze grupę aminową. Hipotetyczny, utworzony w wyniku reakcji grupy aminowej substancji aktywnej i grupy aldehydowej polimeru koniugat, zawierający substancję aktywną związaną poprzez stosunkowo łatwo hydrolizowane w pH analogicznym z fizjologicznym ugrupowanie iminowe,

powinien być dobrym wektorem do dostarczania substancji bioaktywnych i ich kontrolowanego uwalniania. Produkt taki otrzymano w wyniku reakcji ozonolizy końcowej grupy krotonianowej i następczego redukcyjnego rozkładu produktów nadtlennowych ozonolizy (Schemat 7) [45].



Schemat 7. Synteza OHB funkcjonalizowanego ugrupowaniem glioksylanowym

Modelowe badania reaktywności ugrupowania glioksylanowego z aniliną wykazały ilościową konwersję glioksyłanu do iminy, która charakteryzowała się profilem uwalniania zależnym od pH środowiska, potwierdzając potencjalną przydatność tak funkcjonalizowanych oligohydroksyalkanoatów jako surowiec do produkcji koniugatów substancji bioaktywnych posiadających zdolną do reakcji grupę aminową.

### Podsumowanie

Prace przeprowadzone w ramach projektu MARGEN dotyczyły możliwości praktycznego wykorzystania komercyjnie dostępnych poliestrów alifatycznych, takich jak polilaktyd oraz poli(3-hydroksyalkanoat), jako komponentów sztywnych, kompostowalnych materiałów opakowaniowych. Wykazano jednocześnie, że metody chemiczne, polegające na polimeryzacji odpowiednich  $\beta$ -laktonów, nie są bez znaczenia i pozwalają na otrzymanie PHA o różnej mikrostrukturze (izotaktyczne, syndiotaktyczne oraz ataktyczne) Mieszanki poli(laktydu) i amorficznego poli([R, S]-3-hydroksymaślanu) o zbadanej morfologii i właściwościach stanowią szczególnie obiecujący materiał polimerowy dla przemysłu opakowaniowego [46]. Ponadto, nowe metody syntezy monomerów laktonowych z odpowiednich oksiranów oraz tlenku węgla pozwalają na otrzymanie całej gamy różnie podstawionych  $\beta$ -laktonów, co umożliwi syntezę chemiczną bardzo różnorodnych PHA. aP(3HB) o odpowiednio wysokiej masie molowej, podobnie jak kopolimery zawierające fragmenty [R,S]-3-hydroksymaślanowe, mogą być syntezowane omówionymi wcześniej metodami w różnej skali, i mogą być użyte jako domieszki modyfikujące właściwości innych materiałów poliestrowych. Kopolimery zawierające fragmenty strukturalne pochodzące od poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) mogą być cennymi kompatybilizatorami w mieszkach polimerowych zawierających PHA. Ponadto, opisane metody katalizowanej degradacji PHA i funkcjonalizacji oligomerów stanowią teoretyczne podstawy do opracowania procesów recyklingu chemicznego opakowań lub innych wyrobów z PHA w kierunku cennych surowców ze źródeł odnawialnych.

### Literatura

1. Kowalczyk M.: Poland – A national report on position of EDP in plastic waste management, in: ICS-UNIDO survey of trends in environmentally degradable plastics, Chiellini E. (ed.), International Centre for Science and High Technology and the United Nations Industrial Development Organization, 2001.
2. Crank M., Patel M., Marscheider-Weidemann F., Schleich J., Hüsing B., Angerer G.: Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe, Wolf O. (ed.), Technical Report EUR 22103 EN, 2005.
3. Braunegg, G.; Lefebvre, G.; Genser, K.: Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources. J. Biotechnol. 1998, **65** (2–3), 127.
4. Abe H., Doi Y. Structural effects on enzymatic degradabilities for poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and its copolymers. Int. J. Biol. Macromol. 1999, **25** (1–3), 185–192.
5. Noda I., Green P.R., Satkowski M.M. Schechtman L.A. Preparation and properties of a novel class of polyhydroxyalkanoate copolymers. Biomacromolecules 2005, **6** (2), 580–586.

6. Steinbüchel, A., Lütke-Eversloh, T. Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. Biochem. Eng. J. 2003, **16** (2), 81–96.
7. Lee W.H., Azizan M.N.M., Sudesh K. Effects of culture conditions on the composition of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) synthesized by *Comamonas acidovorans*. Polym. Degrad. Stab. 2004, **84** (1), 129–134.
8. Allmendinger M., Eberhardt R., Luinstra G., Rieger B. The Cobalt-Catalyzed Alternating Copolymerization of Epoxides and Carbon Monoxide: A Novel Approach to Polyesters. J. Am. Chem. Soc. 2002, **124** (20), 5646–5647.
9. Kramer J.W., Lobkovsky E.B., Coates G.W.: Practical  $\beta$ -lactone synthesis: epoxide carbonylation at 1 atm. Org. Lett. 2006, **8** (17), 3709–3012.
10. Jedliński Z., Kowalczyk M., Kurcok P., Adamus G., Matuszowicz A., Sikorska W., Gross R.A., Xu J., Lenz, R.W.: Stereochemical Control in the Anionic Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone Initiated with Alkali-Metal Alkoxides. Macromolecules 1996, **29**, 3773–3777.
11. Rieth L.R., Moore D.R., Lobkovsky E.B., Coates G.W.: Single-Site  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone and  $\beta$ -Valerolactone to Poly(3-hydroxyalkanoates). J. Am. Chem. Soc. 2002, **124** (51), 15239–15248.
12. Kurcok P., Śmiga M., Jedliński Z.:  $\beta$ -Butyrolactone Polymerization Initiated with Tetrabutylammonium Carboxylates. A Novel Approach to Biomimetic Polyesters Synthesis. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, **40** (13), 2184–2189.
13. Kawalec M., Śmiga-Matuszowicz M., Kurcok P.: Counterion and Solvent Effects on the Anionic Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone Initiated with Acetic Acid Salts. Eur. Polym. J. 2008, **44** (11), 3556–3563.
14. Kurcok P., Śmiga M., Jedliński Z.:  $\beta$ -Butyrolactone Polymerization Initiated with Tetrabutylammonium Carboxylates. A Novel Approach to Biomimetic Polyesters Synthesis. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, **40** (13), 2184–2189.
15. Jedliński Z., Kurcok P., Kowalczyk M.: Sposób wytwarzania amorficznego poli([R,S]-3-hydroksykwasu masłowego). Patent RP 199104, 2008.
16. Jedliński Z., Kurcok P., Kowalczyk M., Kasperczyk J.: Anionic Polymerization of 4-Methyl-2-Oxetanone. Makromol. Chem. 1986, **187**, 1651–1656.
17. Kawalec M., Coulembier O., Gerbaux P., Sobota M., De Winter J., Dubois P., Kowalczyk M., Kurcok P.: Traces Do Matter – Purity of 4-Methyl-2-Oxetanone and Its Effect on Anionic Ring-Opening Polymerization as Evidenced by Phosphazene Superbase Catalysis. Funct. React. Polym. 2012, **72** (8), 509–520.
18. Kurcok P., Kowalczyk M., Kawalec M., Sobota M., Michalak M.: Sposób oczyszczania  $\beta$ -butyrolaktonu, zwłaszcza do syntezy poli(3-hydroksymaślanu) i jego kopolimerów. Zgł. Pat. P-393751 (2011).
19. Sobota M.: Nowe materiały poliestrowe dla biodegradowalnych opakowań mono- i wielowarstwowych zawierające ataktyczny poli([R,S]-3-hydroksymaślan). Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2011.
20. Kopinke F.-D., Mackenzie K.: Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly( $\beta$ -hydroxybutyric acid). J. Anal. Appl. Pyrolysis 1997, 40–41, 43–53.
21. Grassie N., Murray E.J., Holmes P.A.: The thermal degradation of poly-(D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid: Part 1 – Identification and quantitative analysis of products Polym. Degrad. Stab. 1984, **6** (1), 47–61.
22. Grassie N., Murray E.J., Holmes P.A.: The thermal degradation of poly-(D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid: Part 2 – Changes in molecular weight. Polym. Degrad. Stab. 1984, **6** (2), 95–103.
23. Grassie N., Murray E.J., Holmes P.A.: The thermal degradation of poly-(D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid: Part 3 – The reaction mechanism. Polym. Degrad. Stab. 1984, **6** (3), 127–134.
24. Kurcok P., Kowalczyk M., Adamus G., Jedliński Z., Lenz R.W.: Degradability of P(3HB). Correlation with Chemical Microstructure J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1995, **A32**, 875–880.

25. Kim K.J., Doi Y., Abe H.: *Effects of residual metal compounds and chain-end structure on thermal degradation of poly(3-hydroxybutyric acid)*. Polym. Degrad. Stab. 2006, **91** (4), 769–777.
26. Ariffin H., Nishida H., Shirai Y., Hassan M.A.: *Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polym. Degrad. Stab. 2008, **93** (8), 1433–1439.
27. Nishida H., Ariffin H., Shirai Y., Hassan M.A.: *Precise Depolymerization of Poly(3-hydroxybutyrate) by Pyrolysis*. Biopolymers. Rijeka, Sciyo, 2010.
28. Doi Y.: *Microbial Polyesters*. Weinheim, VCH, 1990.
29. Ballisteri A., Garozzo D., Giuffrida M., Impallomeni G., Montaudo G.: *Analytical degradation: An approach to the structural analysis of microbial polyesters by different methods*. J. Anal. Appl. Pyrolysis 1989, **16** (3), 239–253.
30. Kim K.J., Doi Y., Abe H.: *Effect of metal compounds on thermal degradation behavior of aliphatic poly(hydroxyalkanoic acid)s*. Polym. Degrad. Stab. 2008, **93** (4), 776–785.
31. Kawalec M., Adamus G., Kurcok P., Kowalczyk M., Foltran I., Focarete L., Scandola M.: *Carboxylate induced degradation of poly(3-hydroxybutyrate)s*. Biomacromolecules 2007, **8** (4), 1053–1058.
32. Kawalec M., Janeczek H., Adamus G., Kurcok P., Kowalczyk M., Scandola M.: *The Study of Kinetics of Poly(R,S)-3-hydroxybutyrate Degradation Induced by Carboxylate*. Macromol. Symp. 2008, **272**, 65–9.
33. Scandola M., Focarete L., Mazzocchetti L., Kowalczyk M., Kurcok P., Adamus G., Kawalec M.: *Process for controlled degradation of polyhydroxyalkanoates and products obtainable therefrom*. US Patent Appl. US 2011/0275729, 2011.
34. Kawalec M., Sobota M., Scandola M., Kowalczyk M., Kurcok P.: *A convenient route to PHB macromonomers via anionically controlled moderate-temperature degradation of PHB*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2010, **48** (23), 5490–5497.
35. Marchessault R.H., Nguyen S., Yu G.E.: *Macromers of poly(hydroxyalkanoates)*. U.S. Pat. 6,534,599 B2, 2003.
36. Ariffin H., Nishida H., Shirai Y., Hassan M.A.: *Highly selective transformation of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] into trans-crotonic acid by catalytic thermal degradation*. Polym. Degrad. Stab. 2010, **95** (8), 1375–1381.
37. Gilbert B.C., Schmith J.R.L., Milne E.C., Whitwood A.C., Taylor P.: *Kinetic – EPR studies of the addition of aliphatic radicals to acrylic acid and related alkenes: the interplay of steric and electronic factors*. J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2 1993, (11), 2025–2031.
38. Wojnarovits L., Takacs E., Dajka K., Emmi S.S., Russo M., D'Angelantonio M.: *Rate coefficient for the H atom reaction with acrylate monomers in aqueous solution*. Tetrahedron 2003, **59** (42), 8353–8358.
39. Michalak M., Kawalec M., Kurcok P.: *Reactive mono- and di-epoxy-functionalized poly(3-hydroxybutyrate)s. Synthesis and characterization*. Polym. Degrad. Stab. 2012, **97** (10), 1861–1870.
40. Sparks J., Scholz C.: *Synthesis and characterization of a cationic poly(β-hydroxyalkanoate)*. Biomacromolecules 2008, **9** (8), 2091–2096.
41. Gorzynski Smith J.: *Synthetically useful reactions of epoxides*. Synthesis 1984, **8**, 629–656.
42. Schneider C.: *Synthesis of 1,2-difunctionalized fine chemicals through catalytic, enantioselective ring-opening reactions of epoxides*. Synthesis 2006, **23**, 3919–3944.
43. Parker R.E., Isaacs N.S.: *Mechanisms of epoxide reactions*. Chem. Rev. 1959, **59** (4), 737–799.
44. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Harikishan K., Madan C., Narsaiah A.V.: *Carbon tetrabromide: an efficient catalyst for regioselective ring opening of epoxides with alcohols and water*. Synthesis 2005, **17**, 2897–2900.
45. Michalak M., Marek A.A., Zawadiak J., Kawalec M., Kurcok P.: *Synthesis of PHB-based carrier for drug delivery systems with pH-controlled release*. Eur. Polym. J. 2013, **49**, 4149–56.
46. Bartczak Z., Galeski A., Kowalczyk M., Sobota M., Malinowski R.: *Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – morphology and properties*. Eur. Polym. J. 2013, **49**, 3630–3641.

\*Dr hab. inż. Piotr KURCOK, profesor PAN w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, profesor Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, studiował na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej. Doktorat obronił w 1989 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, a tytuł doktora habilitowanego w uzyskał w 1998 r. w tej samej Uczelni. Obszarem jego badań naukowych są polimery biodegradowalne dla zastosowań w medycynie, farmacji oraz w ochronie środowiska. Jest autorem i współautorem ponad 50. prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach oraz 18. patentów i zgłoszeń patentowych, krajowych i zagranicznych.  
e-mail: pkurcok@cmpw-pan.edu.pl.

Prof. dr hab. inż. Marek M. KOWALCZYK, profesor w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze, profesor w Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie oraz profesor w Uniwersytecie Wolverhampton (Wielka Brytania), studiował na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej. Doktorat obronił w 1984 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, a tytuł doktora habilitowanego w uzyskał w 1994 r. w tej samej Uczelni. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 2010 roku. Obszarem jego badań naukowych są polimery biodegradowalne dla zastosowań w medycynie, farmacji i w ochronie środowiska. Jest autorem i współautorem ponad 150. prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach oraz 12. patentów i zgłoszeń patentowych, krajowych i zagranicznych.  
e-mail: cchpmk@poczta.ck.gliwice.pl.

Dr inż. Michał KAWALEC, adiunkt w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Tytuł doktora uzyskał w 2009 r. na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracuje w zespole zajmującym się biomedycznymi zastosowaniami poliestrów. Jest współautorem 15. prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach oraz 6. patentów i zgłoszeń patentowych krajowych i zagranicznych.  
e-mail: michal.kawalec@cmpw-pan.edu.pl.

Dr Michał SOBOTA, adiunkt w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, studiował na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Akademii Jana Długosza w Częstochowie. Tytuł doktora uzyskał w 2011 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Obszarem jego badań naukowych jest przetwórstwo biodegradowalnych materiałów polimerowych. Jest autorem 12. prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach oraz 4. patentów i zgłoszeń patentowych.  
e-mail: michal.sobota@cmpw-pan.edu.pl.

Dr Michał MICHALAK, asystent w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, studiował na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Akademii Jana Długosza w Częstochowie. Tytuł doktora uzyskał w 2013 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Jego obszarem badań naukowych są procesy utleniania materiałów polimerowych oraz synteza nowych makromonomerów o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i farmacji. Jest autorem 8. prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach oraz 3. patentów i zgłoszeń patentowych

Mgr inż. Michał KWIECIEN, asystent w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracę w Centrum rozpoczął w 2010 r. Obszarem jego badań naukowych jest charakterystyka i modyfikacja naturalnych biopolimerów alifatycznych z rodziny poli(hydroksyalkanianów). Jest autorem 4. prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach oraz 2. patentów i zgłoszeń patentowych.