



# THE METHOD OF PREPARATION OF POLY( $\gamma$ -BUTYROLACTONE)

UNIVERSITY OF SILESIA  
IN KATOWICE

*High-pressure method of synthesis a well-defined and ultra-pure poly( $\gamma$ -butyrolactone) as a milestone towards commercialization so far unavailable biomaterials*

R. Barnat<sup>a</sup>, P. Maksym<sup>b</sup>, M. Tarnacka<sup>c</sup>, A. Dzieńia<sup>b</sup>, K. Kamiński<sup>c</sup>, M. Paluch<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, University of Silesia, Poland

<sup>b</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia, Poland

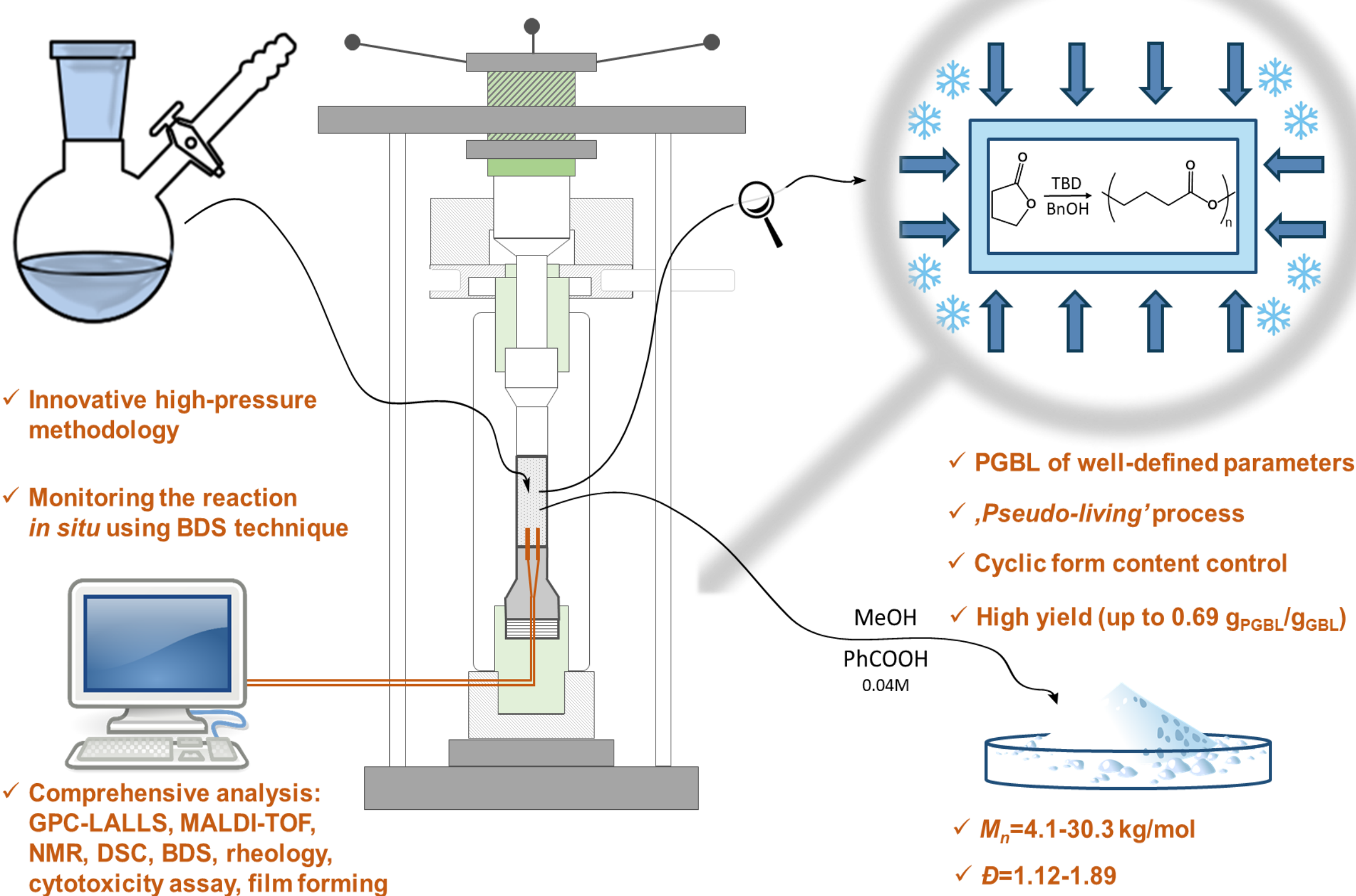
<sup>c</sup> Institute of Physics, University of Silesia, Poland

## INTRODUCTION

**Poly( $\gamma$ -butyrolactone) (PGBL)** is **biocompatible** and **biodegradable** material structurally identical to poly(4-hydroxybutyrate). PGBL is completely biodegradable within 8-52 weeks, which is **the shortest biodegradation time** among other known aliphatic polyesters. This perspective makes PGBL a favorable material for potential **medical applications** and meets the current trends of searching for **new eco-friendly materials** that can be rapidly recycled and satisfies the need for environmental protection. A cyclic precursor of PGBL is considered a **hardly polymerizable monomer** due to the unfavorable thermodynamics of polymerization resulting from the stabilization provided by the five-membered ring. Despite some PGBL synthesis methods are reported, they still require rigorous process conditions (ultra-low temperatures or ultra-high pressures), and the amount of resulting products is still unsatisfactory (low yield). Hence, this material is currently **commercially unavailable**. However, the interesting properties of PGBL and its application potential contribute to the development of new efficient production methods. Consequently, much attention has been recently paid to the use of **high pressure as a driving force** employed in the polymerization process of different monomers, including cyclic esters.

## PRESSURE-ASSISTED APPROACH

- ✓ Enhancement of both chain propagation and chain transfer rates and the suppression of bimolecular chain termination reactions
- ✓ Avoiding many competitive reactions occurring during the polymerization process (e.g., chain transfer or transesterification)
- ✓ Effect of the properties of resulted polymers (e.g., degrees of polymerization, chain branching) influence on several other factors: density, viscosity, intermolecular interactions, diffusivity, thermodynamics, the rate and equilibrium position of the polymerization process
- ✓ Enhancement of the polymerizability of monomers considered as hardly-polymerizable/unreactive at ambient pressure, including the less-activated (LAMs) and sterically hindered ones
- ✓ Reducing the content of solvent and catalyst, allowing to obtain the material of ultra-high purity
- ✓ Methodology successfully achievable in an industrial scale
- ✓ Contrary to the misleading opinions, it is not a high energy-consuming process and allows for the production of tailored polymers satisfying the requirements of green-chemistry



## OUR INNOVATIONS

This unique methodology allows the **production of PGBL of well-defined parameters** ( $M_n=4.1-30.3$  kg/mol;  $\bar{D}=1.12-1.89$ ) with **enhanced efficiency, higher yield (up to 0.7 g)** in a much **higher temperature range (up to -5 °C)** and **within shorter timeframe (even in 1 hour)** compared to previous synthetic approaches at ambient pressure. Presented invention opens a highly effective and repeatable route to produce PGBL *via* pressure-assisted ROP and indicate the possibility of tuning properties of this polymer by varying concentration of cycles or eventual block copolymerization with other biorelevant monomers to meet the expectations of the biotechnological industry. Considering that proposed herein methodology avoids using toxic solvents and metal-based reagents, produced polymers reveal high purity and biocompatibility for human cell lines (as proven by cytotoxicity tests). Thus, presented approach, not only meets the requirements of the 'green-chemistry' assumptions but also is a milestone in commercialization so far unavailable biomaterial.

## CONTACT



kamil.kaminski@us.edu.pl  
www.smsgroup.us.edu.pl

## OUR PAPER AND PATENT

- ✓ R. Barnat, P. Maksym, M. Tarnacka, K.Koperwas, J. Knapik-Kowalczyk, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, A. Dzieńia, T. Biela, R. Turczyn, L. Orszulak, B. Hachuła, M. Paluch, K.Kamiński, Polymer (2021), 233,124166.
- ✓ R. Barnat, P. Maksym, M. Tarnacka, A. Dzieńia, K. Kamiński, M. Paluch, „Method of preparation of poly( $\gamma$ -butyrolactone)”, P.436806 (2021).

## Acknowledgments

R. B. and P. M. are thankful for financial support from the Polish National Science Centre within the SONATA project (DEC-2018/31/D/ST5/03464). K. K. acknowledges the financial assistance from The Polish National Science Centre within the SONATA BIS 5 project (DEC-2015/18/E/ST4/00320). A.D. is grateful for the financial support from the Foundation for Polish Sciencen (FNP) within the START project.





UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH

# SPOSÓB OTRZYMYWANIA POLI( $\gamma$ -BUTYROLAKTONU)

Wysokociśnieniowa metoda syntezy dobrze zdefiniowanego oraz ultraczystego poli( $\gamma$ -butyrolaktonu) jako krok milowy w kierunku komercjalizacji dotychczas niedostępnych biomateriałów

R. Barnat<sup>a</sup>, P. Maksym<sup>b</sup>, M. Tarnacka<sup>c</sup>, A. Dzieńia<sup>b</sup>, K. Kamiński<sup>c</sup>, M. Paluch<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Polska

<sup>b</sup> Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Śląski, Polska

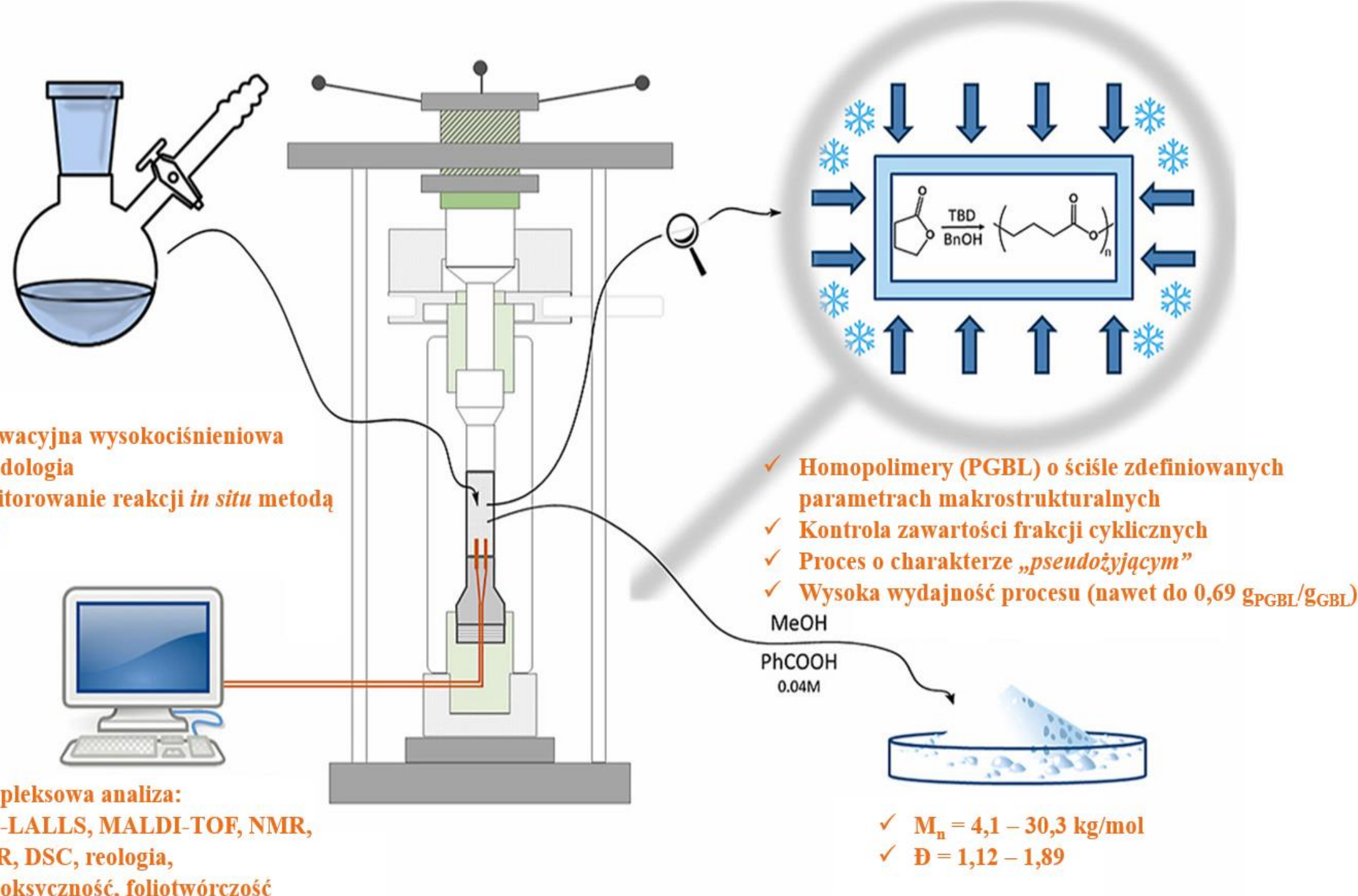
<sup>c</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Polska

## WPROWADZENIE

Poli( $\gamma$ -butyrolakton) (PGBL) jest **biokompatybilnym** oraz **biodegradowalnym** materiałem, strukturalnie identycznym z poli(4-hydroksymaślanem). Na tle innych znanych poliestrów alifatycznych, **PGBL wyróżnia się najkrótszym czasem całkowitej biodegradacji**, który wynosi jedynie od 8 do 52 tygodni. Ta perspektywa czyni PGBL pożądanym materiałem w świetle potencjalnych zastosowań medycznych, jak również zaspokaja obecne trendy poszukiwania nowych materiałów ulegających szybkiemu recyklingowi organicznemu, dyktowane potrzebą ochrony środowiska. Warto jednak wspomnieć, że jego **prekursor  $\gamma$ -butyrolakton (GBL)** zaliczany jest do **monomerów trudno polimeryzowalnych**, co wynika z niekorzystnej termodynamiki polimeryzacji jego stabilnego, pięciocłonowego pierścienia. W związku z tym, dotychczas raportowano jedynie kilka udanych prób syntezy PGBL, które wymagają zastosowania rygorystycznych warunków procesu (ultraniskie temperatury lub ultrawysokie ciśnienia). Ponadto, ilość otrzymanych produktów nadal pozostaje na niezadowalającym poziomie (niska wydajność). Stąd, PGBL stanowi obecnie materiał **komercyjnie niedostępny**. Jednakże interesujące właściwości PGBL i jego potencjał aplikacyjny przyczyniają się do rozwoju nowych, wydajnych metod produkcji. W związku z tym, ostatnio wiele uwagi poświęcono **wykorzystaniu wysokiego ciśnienia jako siły napędowej** stosowanej w procesie polimeryzacji różnych monomerów, w tym estrów cyklicznych.

## ZALETY POLIMERYZACJI WSPOMAGANEJ CIŚNIENIEM

- ✓ Faworyzowanie reakcji propagacji oraz przeniesienia łańcucha, a ograniczenie reakcji terminacji
- ✓ Ograniczenie/eliminacja reakcji konkurencyjnych zachodzących podczas procesu polimeryzacji (np. transestryfikacji)
- ✓ Wpływ właściwości otrzymanych polimerów (m.in. stopnia polimeryzacji, rozgałęzienia łańcucha) na inne czynniki: gęstość, lepkość, oddziaływania międzycząsteczkowe, dyfuzyjność, termodynamikę czy szybkość i położenie stanu równowagi procesu polimeryzacji
- ✓ Znacząca poprawa polimeryzowalności monomerów uważanych za trudno polimeryzujące lub nawet niereaktywne pod ciśnieniem atmosferycznym, w tym monomerów z grupy mniej aktywowanych (LAMs) i z zawadą przestrzenną
- ✓ Zmniejszenie zawartości rozpuszczalnika oraz katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, pozwala na otrzymywanie polimerów o ultra wysokiej czystości
- ✓ Metodologia osiągalna na skalę przemysłową
- ✓ Wbrew błędnym opiniom, omawiana synteza wysokociśnieniowa nie jest procesem wysoce energochłonnym i pozwala na produkcję polimerów „szytych na miarę” spełniających wymagania „zielonej chemii”



## INNOWACYJNOŚĆ WYNAŁAZKU

Prezentowana unikalna metodologia pozwala na **produkcję PGBL o ściśle zdefiniowanych parametrach makrostrukturalnych** ( $M_n=4,1-30,3$  kg/mol;  $D=1,12-1,89$ ) z **wyższą wydajnością (nawet do 0,7 g)** w znacznie **wyższym zakresie temperaturowym (nawet do -5 °C)** oraz w **krótszym czasie (nawet w ciągu 1 godziny)** w porównaniu do strategii syntetycznych prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym. Niniejsze rozwiązanie daje możliwość otrzymywania dobrze zdefiniowanego PGBL na drodze wysoce wydajnego i powtarzalnego procesu ROP wspomaganego ciśnieniem, a także pozwala na modulowanie właściwości polimeru poprzez zmianę zawartości form cyklicznych lub na drodze kopolimeryzacji blokowej z innymi monomerami w celu spełnienia konkretnych wymagań przemysłu biotechnologicznego. Z uwagi na fakt, że proponowana metodologia znacząco ogranicza stosowanie toksycznych rozpuszczalników oraz całkowicie eliminuje konieczność używania katalizatorów metaloorganicznych, wytworzone polimery wykazują wysoką czystość oraz biokompatybilność z ludzkimi liniami komórkowymi, co udowodniono przeprowadzając testy cytotoxyczności. Zatem prezentowane podejście syntetyczne nie tylko idealnie spełnia założenia „zielonej chemii”, ale także jest „krokiem milowym” w kierunku komercjalizacji dotychczas niedostępnego, jednak niezwykle pożądanego biomateriału.

## KONTAKT



kamil.kaminski@us.edu.pl  
www.smsgroup.us.edu.pl

## PUBLIKACJA ORAZ PATENT

- ✓ R. Barnat, P. Maksym, M. Tarnacka, K. Koperwas, J. Knapik-Kowalczyk, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, A. Dzieńia, T. Biela, R. Turczyn, L. Orszulak, B. Hachuła, M. Paluch, K. Kamiński, Polymer (2021), 233,124166.
- ✓ R. Barnat, P. Maksym, M. Tarnacka, A. Dzieńia, K. Kamiński, M. Paluch, „Sposób otrzymywania poli( $\gamma$ -butyrolaktonu)”, P.436806 (2021).

## Podziękowania

R. B. oraz P. M. dziękują za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki (NCN) w ramach projektu SONATA (DEC-2018/31/D/ST5/03464).  
K. K. dziękuję za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki (NCN) w ramach projektu SONATA BIS 5 (DEC-2015/18/E/ST4/00320).  
A. D. dziękuję za wsparcie finansowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w ramach projektu START.