

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИКОЛИДА С ДОБАВКАМИ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА

© 2001 г. Т. Б. Богомолова, Ю. А. Зубов, В. С. Щирец, Д. К. Поляков

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 21.06.2000 г.

Принята в печать 06.09.2000 г.

При полимеризации гликолида в смеси с несополимеризующейся добавкой – циклическим карбонатом (этиленкарбонатом) показано, что полимер содержит некоторое количество трудноудаляемой добавки и что его физические свойства изменены по сравнению с полигликолидом, полученным полимеризацией в блоке. Проведено рентгенографическое исследование структуры полигликолида, синтезированного в присутствии добавки. Сопоставление полученных данных с результатами РСА полигликолида, синтезированного в блоке, показало, что параметры кристаллической решетки обоих полимеров идентичны, существенные различия наблюдаются в аморфной области. Показано, что в процессе полимеризации большая часть добавки гомогенно распределается в аморфной области и удерживается водородными связями. Сложная структура аморфных областей полигликолида, синтезированного в присутствии добавки, объяснена протеканием вторичных реакций между молекулами полимера и добавки. Показано, что в результате вторичных реакций могут образовываться молекулы полигликолида с распределенными равновероятно по цепи и на концах цепи звеньями алифатического карбоната. Такие макромолекулы концентрируются в аморфной области, образуя различные по структуре аморфные фазы.

Полигликолид, используемый для изготовления биоразлагаемых хирургических нитей и ортопедических изделий, обычно получают полимеризацией гликолида в блоке. Высококристаллический полимер имеет температуру плавления, близкую к температуре разложения и не растворяется в обычных растворителях. Изделия из полигликолида обладают высокой прочностью, но вместе с тем повышенной жесткостью и гидрофобностью, поэтому модификация его с целью улучшения технологических и эксплуатационных свойств является актуальной.

Известно, что введение звеньев алифатических карбонатов, которое осуществляется сополимеризацией гликолида с шестичленным циклическим алифатическим карбонатом – trimетиленкарбонатом, придает хирургическим нитям из этого сополимера свойства гидрофильности и эластичности.

Пятичленные алифатические карбонаты – этиленкарбонат, пропиленкарбонат, которые широко

известны как растворители, не полимеризуются сами и не сополимеризуются с лактонами.

В настоящей работе изучена полимеризация гликолида в присутствии добавки этиленкарбоната с целью выяснения возможности химической или физической модификации полигликолида и влияния этой модификации на структуру образующегося полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию проводили в расплаве при 160–180°C под действием катализатора – двуххлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (концентрация катализатора $\sim 10^{-3}$ моль/л). В качестве добавок использовали этиленкарбонат и простой диэфир линейного строения – диглигидрофталевый эфир. После завершения полимеризации полимер измельчали, экстрагировали добавку кипячением в растворителе (хлористый метилен, этанол, этилацетат), высушивали в вакууме при комнатной температуре, при 100

и 160°C. Содержание добавки в полимере контролировали весовым методом.

Рентгенографическое исследование образцов полигликолида проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3 при съемке на прохождение CuK_α -излучения. Изготовление образцов и техника эксперимента изложены ранее в работе [1].

ИК-спектры смелообразных модельных соединений измеряли на спектрофотометре "Perkin-Elmer" между окошками из CsI в области 4000–400 cm^{-1} .

Средние молекулярные массы и полидисперсность определяли методом ГПХ на гель-хроматографе "Waters" с рефрактометрическим и УФ-детекторами. Использовали набор из трех колонок "Ultrastyrogel". Элюентом являлся ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин при 35°C. Для калибровки использовали стандарты ПС с узким ММР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация гликолида в расплаве обычно протекает в гомогенных условиях до конверсии 30–40%, затем сопровождается выделением твердого полимера. При добавлении этиленкарбоната в количестве 20 мол. % и более полимеризация проходит до конца в гомогенных условиях. Полигликолид, полученный в присутствии этиленкарбоната, обладает свойствами, отличными от свойств блочного полигликолида. Так, при содержании добавки до 10% наблюдается незначительное понижение температуры плавления, появляется некоторая пластичность, но сохраняются волокнообразующие свойства. Полученный при большем содержании этиленкарбоната (вплоть до эквимольного соотношения с мономером), полимер после выделения, экстракции низкокипящим растворителем и высушивания в вакууме имел более низкую температуру плавления с расширенным интервалом. Весовым методом было зафиксировано наличие в полигликолиде некоторого количества неудаляемой добавки.

Для сравнения была проведена полимеризация гликолида в сопоставимых условиях (температура, концентрация катализатора) в смеси с эквимольным количеством диглима, который также является несополимеризующейся добавкой. После достижения определенной глубины полимеризации полимер отделялся от полимеризующейся системы при температуре полимеризации (160°C), и процесс завершался в гетерогенной среде. Отмытый

низкокипящим растворителем и высущенный в вакууме полигликолид имел $T_{\text{пл}} = 216^\circ\text{C}$. Весовым методом было показано отсутствие в нем добавки диглима. Сравнение этих результатов показывает, что этиленкарбонат, в отличие от диглима, не является инертной добавкой в полимеризации гликолида.

С целью доказательства отсутствия гомополимеризации этиленкарбоната (и, возможно, сополимеризации при наличии гликолида) была осуществлена тест-проба на полимеризуемость этого соединения в условиях полимеризации лактонов (катализатор – дихлорид или октонаат двухвалентного олова, $T = 160\text{--}200^\circ\text{C}$). Методом ГПХ показано отсутствие даже низкомолекулярных олигомеров этого соединения, а в ИК-спектрах характеристические полосы валентных колебаний C=O (1805 и 1780 cm^{-1}) соответствовали циклической структуре карбоната [2]. Из этого следует, что в указанных условиях не происходит раскрытия пятичленного цикла под действием катионных катализаторов.

Проведено рентгенографическое исследование кристаллической структуры полигликолида, синтезированного с добавками. На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы образцов полигликолида, синтезированного в смеси с 40 мол. % этиленкарбоната (образец А, рис. 1а) и в эквимольной смеси с диглимом (образец Б, рис. 1б). Оба полимера отмыты от добавки этилацетатом и высушены в вакууме. В табл. 1 приведены дифракционные и структурные параметры этих образцов, рассчитанные из дифрактограмм.

Кристаллические рефлексы совпадают для обоих образцов, а их индицирование соответствует ромбической элементарной ячейке с параметрами $a = 5.22 \text{ \AA}$, $b = 6.19 \text{ \AA}$, $c = 7.02 \text{ \AA}$. Найденные параметры кристаллической решетки совпадают с приведенными в работе [1] для полигликолида, синтезированного полимеризацией в блоке. Из этого следует, что параметры кристаллической решетки полигликолида не изменяются в результате модификации и что кристаллическая область полигликолида не содержит молекул добавки.

Существенные различия наблюдаются в аморфной области. На дифрактограмме образца А можно выделить по меньшей мере три аморфных гало, на дифрактограмме образца Б – только одно, идентичное по форме и положению максимума аморфному галу на дифрактограмме блочного полигликолида [1]. Сложное строение аморфной области полигликолида, синтезированного с добавками этиленкарбоната, сохраняется после длительного кипячения в этилацетате и двукратного отжига в вакууме при

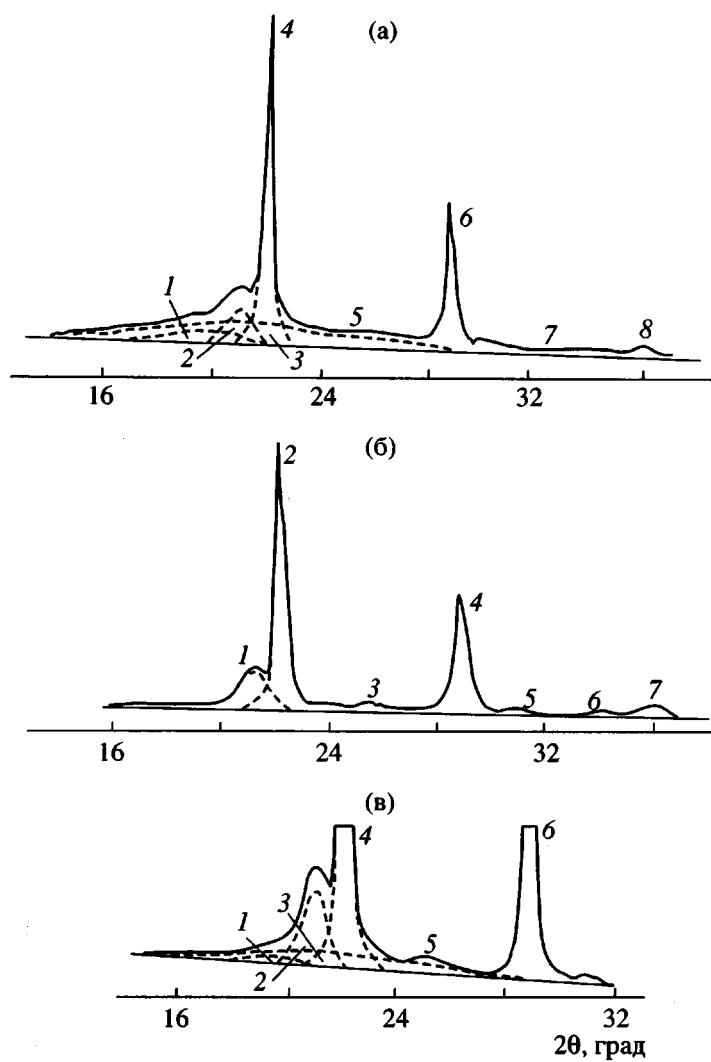


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов полигликолида, синтезированного в присутствии этиленкарбоната (а, в) и диглима (б). Полимеры обработаны кипячением в этилацетате с последующим вакуумированием при комнатной (а, б) и при повышенной температуре (в). Номера пиков на частях а(в) и б совпадают с указанными в табл. 1 для образцов А и Б соответственно.

температуре 100 и 160°C (рис. 1в). Выявление трех различных типов аморфной фазы данного полимера может быть объяснено только наличием неотмываемой добавки этиленкарбоната в полигликолиде, так как все возможные низкомолекулярные примеси и непрореагировавший мономер в этих условиях должны были быть удалены.

В табл. 2 приведены значения степени кристалличности полигликолида, синтезированного в смеси с этиленкарбонатом (40 мол. %), освобожденного от добавки различными способами; даны результаты весового анализа этих образцов после экстракции растворителем и высушивания в вакууме, а также их температуры плавления.

Степень кристалличности рассчитывали по обычно применяемой формуле

$$x = \frac{\sum I_{kp}}{\sum I_{kp} + \sum I_{am}},$$

где I – интегральная интенсивность соответствующих рефлексов.

Из анализа данных табл. 2 и рис. 1 можно сделать следующие заключения.

1. По мере удаления низкомолекулярных примесей относительная доля аморфной части уменьшается, степень кристалличности возрастает. На рентгенодифрактограммах этих образцов, несмотря на

Таблица 1. Углы дифракции и межплоскостные расстояния образцов полигликолида, рассчитанные из рентгенодифрактограмм

| Образец А | | | Образец Б | | |
|------------|----------|------------------|------------|----------|------------------|
| N_{\max} | 2θ, град | $d, \text{ \AA}$ | N_{\max} | 2θ, град | $d, \text{ \AA}$ |
| 1* | 19.20 | 4.62 | 1* | 20.98 | 4.22 |
| 2* | 20.94 | 4.24 | 2 | 22.18 | 4.00 |
| 3* | 21.10 | 4.21 | 3 | 25.56 | 3.50 |
| 4 | 22.22 | 3.99 | 4 | 28.94 | 3.08 |
| 5 | 25.54 | 3.48 | 5 | 30.60 | 2.92 |
| 6 | 26.87 | 3.09 | 6 | 34.10 | 2.64 |
| 7 | 30.78 | 2.90 | 7 | 36.20 | 2.48 |
| 8 | 34.00 | 2.64 | | | |

Примечание. Звездочкой помечены максимумы, относящиеся к аморфным гало. Номера максимумов в таблице и на рис. 1а (1в) и 1б совпадают.

уменьшение относительной доли всей аморфной области, наблюдаются три аморфных гало.

2. Степень кристалличности, рассчитанная только с учетом аморфного гало 2 (x_2) почти не изменяется при удалении низкомолекулярных примесей и составляет около 80% (табл. 2, образцы 1–3). Степень кристалличности блочного полигликолида, по данным [1] равна $78 \pm 2\%$, а синтезированного

в диглиме и подвергшегося отмывке – $83 \pm 2\%$. Если учесть, что положения максимума 2 на рис. 1а, 1в и максимума аморфного гало на рис. 1б и рентгенодифрактограмме блочного полигликолида [1] совпадают, можно считать, что аморфное гало 2 отвечает структуре чистого полигликолида, не измененной присутствием добавки.

3. Образование аморфных структур, которым на рентгенодифрактограммах рис. 1а и 1в соответствуют области 1 и 3, связано с наличием неудаляемой добавки этиленкарбоната. На рентгенодифрактограмме полимера, подвергшегося интенсивной обработке с целью удаления добавки, в аморфной области сохраняются все три аморфных гало (рис. 1в), а значения степени кристалличности, рассчитанные с учетом всей аморфной области и только аморфного гало 2 (x_1, x_2 ; табл. 2, образец 5) существенно различаются между собой. Из этого следует, что доля структур, отвечающих за образование аморфных гало 1 и 3 остается достаточно высокой при максимальном удалении добавки.

Высокое значение x_2 для этого образца можно объяснить тем, что при отжиге удаляется не только добавка, но и остаточный мономер, а также олигомеры, содержащиеся в аморфной области. Вероятно, истинная степень кристалличности полигликолида, синтезированного в блоке, должна быть около 90%; определенное ранее значение (~80%) [1] может быть занижено из-за наличия остаточного мономера.

Из данных по температурам плавления (табл. 2) следует, что чем больше содержание добавки,

Таблица 2. Зависимость степени кристалличности и температуры плавления полигликолида от способа удаления добавки этиленкарбоната

| Образец, № | Способ удаления добавки | $(p_1/p_2) \times 100, \%$ | $x_1, \%$ | $x_2, \%$ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ |
|------------|---------------------------------|----------------------------|-----------|-----------|---------------------------------|
| 1 | Без обработки растворителем* | 100 | 49 | 78 | – |
| 2 | Кипячение в хлористом метилене* | 92 | 56 | 80 | 168–180 |
| 3 | Кипячение в этиловом спирте* | 86.5 | 62 | 82 | – |
| 4 | Кипячение в этилацетате* | 82 | – | – | 186–192 |
| 5 | Кипячение в этилацетате** | 58 | 76 | 88 | 210–212 |

Примечание. $x_1 = \frac{\sum I_{\text{kp}}}{\sum I_{\text{kp}} + \sum I_{\text{ам}}} \times 100 \pm 2$, $x_2 = \frac{\sum I_{\text{kp}}}{\sum I_{\text{kp}} + \sum I_{2\text{ам}}} \times 100 \pm 2$; p_1 – масса полимера после удаления добавки, p_2 – масса исходного полимера.

Образцам 4 и 5 в таблице соответствуют рентгенодифрактограммы, приведенные на рис. 1а и 1в соответственно.

* С последующей сушкой в вакууме при комнатной температуре.

** С последующим отжигом в вакууме 2 ч при 100°C + 2 ч при 160°C .

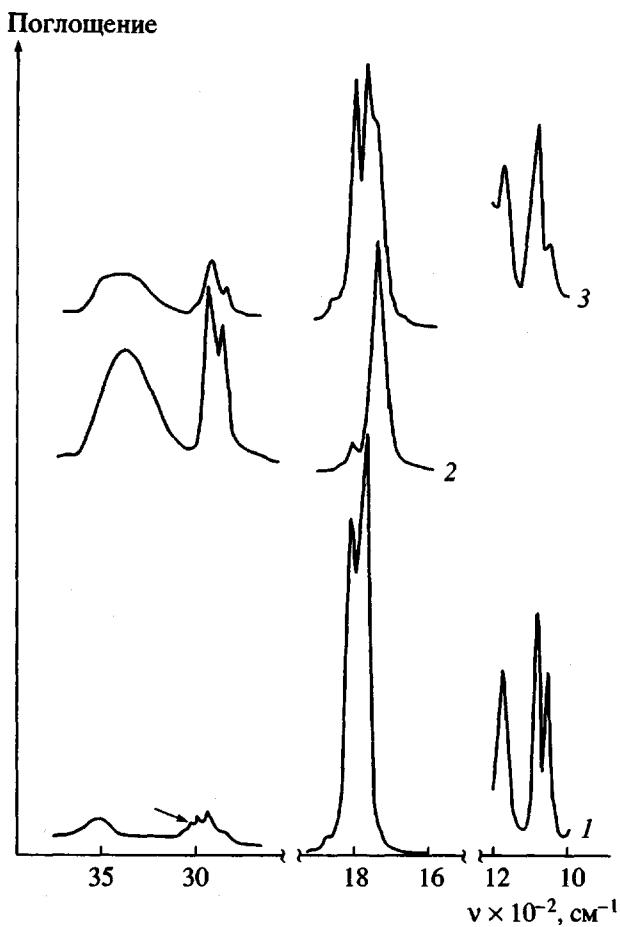


Рис. 2. ИК-спектры аддукта гликолид-этиленкарбонат (1), продуктов взаимодействия этиленкарбоната и гександиола (2), этиленкарбоната и соединения гликолид-гександиол (3).

тем ниже температура плавления. Расширение интервала плавления свидетельствует о том, что этиленкарбонат является пластифицирующей добавкой. Температура плавления полимера, из которого удалена большая часть добавки (табл. 2, образец 5) близка к температуре плавления блочного полигликолида. Из этого следует, что полигликолид, синтезированный с добавками этиленкарбоната, высокомолекулярен, добавка не является передатчиком или обрывателем цепи.

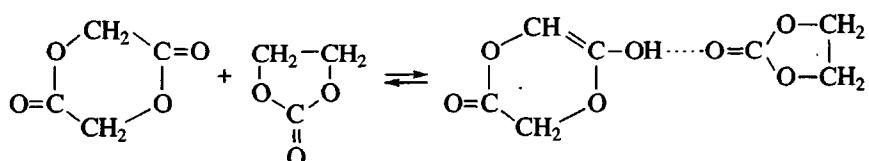
Характер возможных реакций в системе гликолид-полигликолид-этиленкарбонат исследован

на отдельных компонентах в условиях, исключающих полимеризацию. Было замечено, что при нагревании эквимольной смеси гликолида и этиленкарбоната без катализатора образуется гомогенный расплав, который не кристаллизуется при понижении температуры до комнатной и сохраняет свою гомогенность в течение длительного времени, хотя оба компонента при комнатной температуре – кристаллические вещества. Это указывает на возможность взаимодействия между указанными компонентами, что может привести не только к изменению их фазового состояния, но и к образованию соединений с относительно слабыми связями (аддукты, комплексы и т.д.).

ИК-спектроскопическое исследование эквимольной смеси гликолид-этиленкарбонат, прогретой в вакууме (рис. 2, спектр 1), показывает, что оба компонента образующегося аддукта сохраняют циклическую структуру и между ними отсутствуют химические связи (наблюдаются характеристические полосы: 1805 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям карбонильной связи в циклическом этиленкарбонате и 1050 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи C–O в кольце гликолида [3]). Однако в области $3000\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$ появляются полосы, характерные для колебаний группы CH при двойной связи, а также небольшая полоса, ответственная за гидроксильные группы (3540 cm^{-1}).

Наиболее вероятной причиной этих изменений в ИК-спектре является таутомерия гликолида, т.е. существование наряду со сложноэфирной формой молекул в енольной форме, содержащих двойные связи и гидроксильные группы.

Под влиянием молекулы этиленкарбоната, которая является сильным диполем ($\mu = 4.5\text{ \AA}$, дипольный момент направлен вдоль карбонильной связи карбонатной группы [4]), возможна стабилизация енольной формы гликолида и соответственно сдвиг таутомерного равновесия в сторону енольной формы, что и обусловливает появление в ИК-спектре полос, относящихся к колебаниям группы CH при двойной связи и гидроксильных групп



Возможное образование аддукта свидетельствует о наличии сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами, в результате чего при полимеризации гликолида с добавками этиленкарбоната достигается гомогенизация полимеризующейся системы на молекулярном уровне в самом начале процесса. По ходу полимеризации аналогичные взаимодействия могут происходить между молекулами карбоната и гидроксильными группами на концах полимерных цепей, а также звеньями линейных молекул, находящимися в енольной форме. В результате этих взаимодействий добавка гомогенно распределяется в аморфной области полимера и достаточноочно прочно удерживается водородными связями.

Однако тот факт, что некоторое количество добавки не удаляется из полимера путем длительного отжига в вакууме, свидетельствует об образовании химических связей, которые могут возникать в результате вторичных реакций между молекулами полимера и добавки.

Возможный характер реакций в системе полигликолид-этиленкарбонат продемонстрирован на модельных системах. При взаимодействии этиленкарбоната с гликолем (гександиол) в присутствии катализатора – октоноата двухвалентного олова при 180–200°C был получен олигомер. На кривой 1 (рис. 3) видно, что он представляет собой набор ди-, три-, тетра- и пентамеров. На ИК-спектре продукта (рис. 2, спектр 2) в области поглощения связей C=O наблюдается интенсивная полоса 1745 см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям карбонильной связи линейного пятичленного карбоната [2]. Эти данные свидетельствуют о ступенчатом присоединении карбоната с раскрытием карбонатного цикла при взаимодействии с гидроксильными группами диола. Несмотря на то, что эта реакция протекает в достаточно "жестких" условиях, можно предполагать аналогичное взаимодействие в полимеризующейся системе между концевыми гидроксильными группами полигликолидных цепей и молекулами этиленкарбоната, в результате чего на концах полимерных молекул оказываются линейные звенья алифатического карбоната.

Далее был получен продукт взаимодействия гликолида и гександиола при нагревании эквимольной смеси без добавления катализатора (в противном случае происходит полимеризация гликолида). ММР полученного соединения (рис. 3, спектр 2) показывает образование димерного продукта. К этому соединению были добавлены этиленкарбонат, SnCl₂ · 2H₂O; смесь прогрета при 160°C, т.е. воспроизведены обычные условия полимеризации гликолида. На кривой ММР полученного продукта (рис. 3, спектр 3) отмечены фракции,

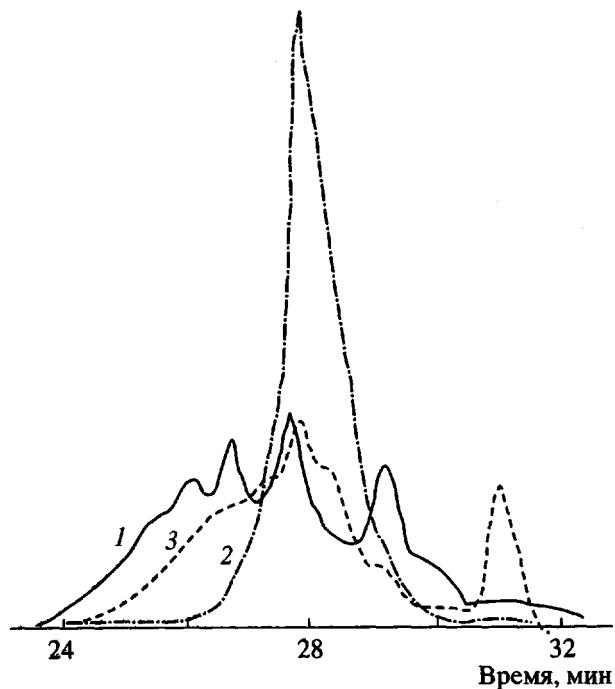
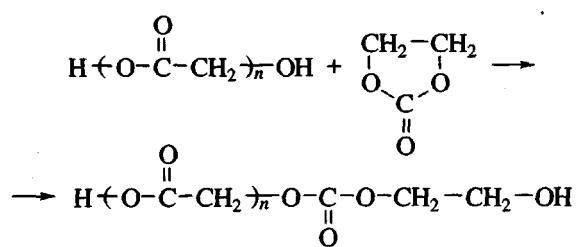


Рис. 3. Гель-хроматограммы продуктов взаимодействия этиленкарбоната с гександиолом (1), гликолида с гександиолом (2), этиленкарбоната с соединением гликолид-гександиол (3).

соответствующие димерам и тримерам, а в ИК-спектре (рис. 2, спектр 3) на полосе поглощения карбонильных групп заметно плечо при 1745 см⁻¹, относящееся к связям C=O линейного карбоната, хотя большая часть этиленкарбоната при этом остается в циклической форме ($\nu_{\text{макс}} = 1805 \text{ см}^{-1}$). Свидетельством того, что гликолид в полученном соединении также находится в линейной форме, является почти полное исчезновение полосы 1050 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям связей C—O в циклической молекуле гликолида [3].

Таким образом, взаимодействие молекул этиленкарбоната с концевыми гидроксильными группами полигликолида в ходе полимеризации должно приводить к образованию полимерных молекул с концевыми звеньями линейного карбоната, причем гидроксильные группы на концах цепей сохраняются.



В связи с этим общее количество гидроксильных групп не должно изменяться в ходе полимеризации, что и было подтверждено при исследовании полимеризации гликолида в эквимольной смеси с этиленкарбонатом. Пробы, отобранные из полимеризующейся системы по ходу процесса, после отмыки и высушивания были исследованы ИК-спектроскопически. Оценка относительной интенсивности полосы 3540 см^{-1} , характеризующей поглощение гидроксильных групп, показало, что соотношение гидроксильных и карбоксильных групп в полимере не изменяется по ходу полимеризации ($\frac{D_{3540}}{D_{1750}} = 0.045 \pm 0.002$).

Концы полигликолидных молекул, на которых находятся звенья карбоната, по-видимому, должны выделяться в отдельную аморфную фазу (аморфное гало 1), отличающуюся по структуре от аморфной фазы гомополимера (аморфное гало 2).

Известно, что характерной чертой полимеризации лактонов является реакция переэтерификации концевыми гидроксильными группами сложноэфирных звеньев полимерных цепей, которая приводит к перераспределению сегментов полимерной цепи и изменению ее микроструктуры. С наличием этих реакций связано расширение ММР по ходу полимеризации лактонов в гомогенных условиях [5], получение статистических сополимеров при совместной полимеризации лактонов, константы сополимеризации которых различаются во много раз [6], в частности, сополимера гликолида с лактидом [7].

При полимеризации гликолида в блоке роль переэтерификации, по-видимому, не велика, поскольку полимер кристаллизуется при достижении глубины полимеризации 30–40% и в силу этого становится мало доступным для межцепных взаимодействий. При полимеризации гликолида с добавками этиленкарбоната в количестве 20 мол. % и более, благодаря гомогенному протеканию процесса, создаются условия для реакции переэтерификации. Если в переэтерификации участвуют гидроксильные группы концевых карбонатных звеньев, звенья карбоната оказываются включенными в полимерные цепи. Очевидно, что такие цепи или их фрагменты, содержащие линейные звенья карбоната, будут вытесняться при последующей кристаллизации из кристаллической области и составлять отличную от других

аморфную фазу (аморфное гало 3). Эта аморфная область может быть относительно большой при небольшом остаточном содержании добавки, так как она образуется молекулами полигликолида, или их фрагментами, не входящими в кристаллическую структуру из-за содержащихся в них звеньев карбоната.

Таким образом, наличие в аморфной области трех аморфных гало может быть объяснено образованием разных аморфных структур полигликолида в процессе синтеза в присутствии добавок этиленкарбоната.

Результаты проведенного исследования показали, что при полимеризации гликолида в присутствии несополимеризующейся добавки – этиленкарбоната образуется модифицированный полимер, структура кристаллической области которого остается неизмененной. Большая часть добавки гомогенно распределяется и прочно удерживается в аморфной области за счет образования физических межмолекулярных связей. Некоторое небольшое количество этиленкарбоната оказывается химически связанным в результате вторичных реакций между молекулами полимера и добавки. Различной химической природой вторичных реакций обусловлено образование нескольких разных аморфных структур полигликолида, синтезированного в присутствии этиленкарбоната.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Чеботарева И.А., Поляков Д.К. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1784.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 214.
3. Богомолова Т.Б., Шифрина Р.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 73.
4. Арбузов Б.А., Анонимова И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 12. С. 2705.
5. Bero M., Kasperczyk J., Jedlinsky Z. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 10. S. 2287.
6. Kasperczyk J., Bero M. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 3. S. 913.
7. Kricheldorf H.R., Kreisen J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1987. V. 24. № 11. P. 1345.

Polymerization of Glycolide with Ethylene Carbonate Additives**T. B. Bogomolova, Yu. A. Zubov, V. S. Shchirets, and D. K. Polyakov***Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—It was shown that polymerization of glycolide in the presence of a noncopolymerizing additive, cyclic carbonate (ethylene carbonate), yields a polymer that contains some amount of this difficult to remove additive and that the physical properties of the produced polymer differ from those of poly(glycolide) prepared by bulk polymerization. The structure of poly(glycolide) synthesized in the presence of the additive was studied by X-ray diffraction, and comparison of these data with the results from the X-ray diffraction analysis of poly(glycolide) prepared in bulk demonstrated that the crystal lattice parameters of both polymers were identical. The amorphous region of poly(glycolide) prepared in the presence of the additive changes significantly. It was established that, in the course of polymerization, the greater part of the additive is homogeneously distributed in the amorphous region and is linked by hydrogen bonds. The complex structure of the amorphous regions of poly(glycolide) synthesized in the presence of the additive is explained by the occurrence of secondary reactions between the polymer and the additive. It was found that secondary reactions may produce poly(glycolide) molecules in which aliphatic carbonate molecules are distributed along chain or occur at chain ends with equal probability. Such macromolecules are concentrated in the amorphous region, producing amorphous phases with different structures.