

**Biologisch abbaubare Polyester**  
—  
**Neue Wege mit Bismutkatalysatoren**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Gesa Behnken**  
aus Hamburg

Hamburg 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Diputationstermin: 18.07.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2005 bis Mai 2008 am Institut für technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. H. R. Kricheldorf durchgeführt.

## **Danksagungen**

Ich danke Prof. Dr. H. R. Kricheldorf für die Überlassung des interessanten Themas, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Bereitstellung von Laboratorien, Geräten und Chemikalien.

Herrn Dr. G. Schwarz und Frau Dipl.-Chem. K. Bornhorst möchte ich für die Messung von MALDI-TOF Massenspektren danken und Herrn Dr. G. Schwarz zudem noch für die Durchführung von SEC-Messungen.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Meyer, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. M. Hollinger sowie Herrn Dipl.-Chem. D. Wilhelm danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die schnelle Problembehandlung bei der Benutzung des MALDI-TOF Massenspektrometers.

Frau Inge Schult und Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz danke ich für die Aufnahme vieler NMR-Spektren.

Prof. Dr. Broekaert und seinen Mitarbeitern möchte ich für die Aufnahme der Flammenabsorptionsspektroskopiemessungen danken.

Frau Ilona Inselmann und dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich für die zahlreichen DSC-Messungen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das gute Arbeitsklima. Mein Dank gilt vor allem Frau Dipl.-Chem. K. Bornhorst und Frau Dr. N. Lomadze für ihre Freundschaft, Hilfsbereitschaft und die anregenden Diskussionen.

Dipl.-Ing. Michael Barth möchte ich für seine Unterstützung und für die rasche Durchsicht meiner Arbeit danken.

Meinen Eltern und meinen Geschwistern danke ich ganz herzlich für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums.

## Publikationsübersicht

### Veröffentlichungen, die aus dieser Arbeit hervorgegangen sind:

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, „High Molar Mass Poly( $\epsilon$ -caprolactone) by Means of Diphenyl Bismuth Ethoxide, a Highly Reactive Single Site Initiator”, *Macromolecules.*, **2008**, *41*, 4102.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, „Ultra-high molecular weight Poly( $\epsilon$ -caprolactone) by means of diphenyl bismuth bromide”, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 851.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, „High Molecular Weight Poly( $\epsilon$ -caprolactone) by Initiation with Triphenyl Bismuth”, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, im Druck.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, „Biodegradable Hyperbranched Aliphatic Polyesters Derived from Pentaerythritol”, *Macromolecules.*, **2008**, *41*, 5651.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, „High molar mass Poly(trimethylen carbonate) by  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  and  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  initiated ring-opening polymerization”, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, eingereicht.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, „ $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ -Initiated Copolymerizations of  $\epsilon$ -Caprolactone and Glycolide”, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2008**, *45*, 693.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, „Biodegradable Hyperbranched Polyesters via “ $a_2+b_3$ ” Polycondensation of Trimethylol Ethane Catalyzed by Bi-Salts”, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2008**, in Arbeit.

### Veröffentlichungen, die nicht dieser Arbeit entstammen:

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, M. Sell, „Influence of Isosorbide on Glass-Transition Temperature and Crystallinity of Poly(butylene terephthalate)”, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2007**, *44*, 679.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, „Copolymerizations of Glycolide and L-Lactide Initiated with Bismuth(III) n-Hexanoate or Bismuth Subsalcylate”, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2007**, *44*, 795.

---

S. Chatti, G. Behnken, D. Langanke, H. R. Kricheldorf, „Biodegradable polyesters based on cis-1,4-butenediol”, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, *207*, 1474.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, „Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone via the Bismuth-2-Mercaptoethanol Complex”, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 3175.

---

H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, „Telechelic polyesters of ethane diol and adipic or sebacic acid by means of bismuth carboxylates as non-toxic catalysts”, *Polymer*, **2005**, *46*, 11219.

## Abkürzungsverzeichnis

|                      |  |
|----------------------|--|
| abs.                 | absolut  |
| Ar                   | Argon  |
| DMA                  | Adipinsäuredimethylester   |
| altern.              | Alternierend   |
| Bi(OAc) <sub>3</sub> | Bismut-(III)-acetat  |
| BiHex <sub>3</sub>   | Bismut-(III)- <i>n</i> -hexanoat   |
| BiSS                 | Bismut-(III)-Subsalicyat   |
| C(x)                 | Cyklus mit Polymerisationsgrad x   |
| CDCl <sub>3</sub>    | deutertes Chloroform   |
| CL                   | $\epsilon$ -Caproyleinheit ( $\epsilon$ -oxycaproyl-)                          |
| $\epsilon$ -CL       | $\epsilon$ -Caprolacton  |
| CoI                  | Coinitiator  |
| d <sub>6</sub>       | sechsfach deutert  |
| DLLA                 | racemisches Gemisch aus L,L- und D,D-Lactid                                    |
| DMA                  | Adipinsäuredimethylester   |
| DMB                  | Bernsteinsäuredimethylester  |
| DMG                  | Glutarsäuredimethylester   |
| DMS                  | Sebacinsäuredimethylester  |
| DMSO                 | Dimethylsulfoxid   |
| DMT                  | Dimethylterephthalat   |
| $\overline{DP}$      | durchschnittlicher Polymerisationsgrad<br>(„average degree of polymerization“) |
| DSC                  | Differentialkalorimetrie („differential scanning calorimetry“)                 |
| EG                   | Ethylenglykol  |

|                |  |
|----------------|--|
| Et             | Ethyl(-Gruppe)   |
| EtOH           | Ethanol  |
| G              | Glykolsäureeinheit (Glykcoyl-)                               |
| GL             | Glykolid   |
| HFIP           | 1,1,1,3,3,3-Hexaflouro-2-isopropanol                         |
| HMDI           | 1,6-Hexamethylendiisocyanat                                  |
| I              | Initiator  |
| IR             | Infrarot   |
| Kap.           | Kapitel  |
| KOtBu          | Kalium- <i>tert</i> -butoxide                                |
| L              | durchschnittliche Blocklänge                                 |
| LA             | Lactid   |
| LLA            | L,L-Lactid (L,L-Dilactid)                                    |
| M              | Monomer  |
| MALDI-TOF      | „matrix-assisted laser desorption/ionisation–time of flight“ |
| M/CoI          | Verhältnis Monomer zu Coinitiator                            |
| Me             | Methyl(-Gruppe)  |
| MeOH           | Methanol   |
| M/I            | Verhältnis Monomer zu Initiator                              |
| MHz            | Megahertz  |
| MMA            | Methylmethacrylat  |
| M <sub>n</sub> | Molekulargewicht (Zahlenmittel)                              |
| MPDI           | 4-Methyl- <i>m</i> -Phenyldiisocyanat                        |
| MS.            | Massenspektrum bzw. –spektrometrie                           |
| M <sub>v</sub> | Molekulargewicht (Viskositätsmittel)                         |
| M <sub>w</sub> | Molekulargewicht (Gewichtsmittel)                            |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| m/z                   | Verhältnis Masse zu Ladung  |
| [ $\eta$ ]            | Staudinger Index  |
| $\eta_{inh}$          | Inhärente Viskosität  |
| N <sub>2</sub>        | Stickstoff  |
| n.d.                  | nicht detektierbar  |
| n.b.                  | nicht bestimmt  |
| NMR                   | Kernmagnetische Resonanz („nuclear magnetic resonance“)           |
| O <sub>2</sub>        | Sauerstoff  |
| PCL                   | Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)                                    |
| PD                    | Polydispersität   |
| PDLLA                 | Poly(D,L-Lactid)  |
| PET                   | Poly(ethylenterephthalat)   |
| PGL                   | Polyglykolid  |
| Ph <sub>3</sub> Bi    | Triphenylbismut   |
| Ph <sub>2</sub> BiBr  | Diphenylbismutbromid  |
| Ph <sub>2</sub> BiOEt | Diphenylbismutethoxid   |
| PLLA                  | Poly(L-Lactid)  |
| PTMC                  | Polytrimethylencarbonat   |
| R                     | Alkyl(-Gruppe)  |
| ROP                   | Ringöffnende Polymerisation („ring opening polymerization“)       |
| ppm                   | parts per million   |
| RT                    | Raumtemperatur  |
| SEC                   | Größenausschlusschromatographie („size exclusion chromatography“) |
| Sdp.                  | Siedepunkt  |
| SnOct <sub>2</sub>    | Zinn-(II)-bis(2'-ethylhexanoat)                                   |
| Temp.                 | Temperatur  |



|                |                              |
|----------------|------------------------------|
| T <sub>g</sub> | Glasübergangstemperatur      |
| T <sub>m</sub> | Schmelzpunkt (bzw. –bereich) |
| TEG            | Tetraethylenglykol           |
| TME            | 1,1,1-Trihydroxymethylethan  |
| TMC            | Trimethylencarbonat          |
| TMS            | Tetramethylsilan             |
| tr.            | trocken                      |

## Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Biologisch abbaubare Polymere.....</b>   | <b>3</b>  |
| 1.1.1 Definition und Anwendungen .....  | 3         |
| 1.1.2 Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) .....  | 5         |
| 1.1.3 Polytrimethylencarbonat .....   | 5         |
| 1.1.4 Polyglykolid .....  | 6         |
| 1.1.5 Polylactid.....   | 7         |
| 1.1.6 Hyperbranched Polyester .....   | 9         |
| <b>1.2 Polyreaktionsmechanismen .....</b>   | <b>12</b> |
| 1.2.1 Vorraussetzungen und Einteilung von Polyreaktionen.....   | 12        |
| 1.2.2 Ringöffnende Polymerisation.....  | 12        |
| 1.2.3 Polykondensation .....  | 18        |
| <b>1.3 Bismutverbindungen .....</b>   | <b>22</b> |
| 1.3.1 Toxizität und Anwendungen in der Medizin.....   | 22        |
| 1.3.2 Anwendungen in der Polymersynthese .....  | 22        |
| <b>2. Aufgabenstellung .....</b>  | <b>25</b> |
| <b>3. Ringöffnende Polymerisation von <math>\epsilon</math>-Caprolacton mit kovalenten<br/>    Bismutverbindungen.....</b>    | <b>27</b> |
| <b>3.1 Einführung.....</b>  | <b>27</b> |
| 3.1.1 Allgemeine Vorgehensweise.....  | 28        |
| 3.1.2 NMR-Untersuchungen .....  | 28        |
| 3.1.3 MALDI-TOF MS Untersuchungen.....  | 28        |
| <b>3.2 Ringöffnende Polymerisation mit Diphenylbismutethoxid .....</b>  | <b>30</b> |
| <b>3.3 Ringöffnende Polymerisation mit Diphenylbismutbromid .....</b>   | <b>44</b> |
| <b>3.4 Ringöffnende Polymerisation mit Triphenylbismut .....</b>  | <b>56</b> |
| <b>4. Ringöffnende Polymerisation von Trimethylencarbonat mit<br/>    Diphenylbismutethoxid und Diphenylbismutbromid.....</b> | <b>71</b> |
| <b>4.1 Einführung.....</b>  | <b>71</b> |
| 4.1.1 Allgemeine Vorgehensweise.....  | 71        |
| 4.1.2 NMR-Untersuchungen .....  | 71        |
| 4.1.3 MALDI-TOF MS Untersuchungen.....  | 72        |
| <b>4.2 ROP von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutethoxid.....</b>   | <b>74</b> |

|  |            |
|--|------------|
| 4.3 ROP von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutbromid.....  | 78         |
| 4.4 Reaktivitätsstudien.....   | 80         |
| 4.5 Zusammenfassung.....   | 83         |
| <b>5. Copolymerisation von <math>\epsilon</math>-Caprolacton und Glykolid mit Diphenylbismutethoxid.....</b> | <b>85</b>  |
| 5.1 Einführung.....  | 85         |
| 5.1.1 Allgemeine Vorgehensweise.....   | 88         |
| 5.1.2 NMR-Untersuchungen .....   | 89         |
| 5.2 Copolymerisationen mit Coinitiator.....  | 93         |
| 5.3 Copolymerisationen ohne Coinitiator .....  | 96         |
| 5.4 Diskussion des Mechanismus .....   | 98         |
| <b>6. Aliphatische hyperbranched Polyester durch Polykondensation .....</b>                                  | <b>99</b>  |
| 6.1 Einführung.....  | 99         |
| 6.1.1 Allgemeine Vorgehensweise.....   | 100        |
| <b>6.2 Hyperbranched Polyester aus 1,1,1-Trihydroxymethylethan und Dicarbonsäuredimethylestern.....</b>      | <b>101</b> |
| 6.2.1 Hyperbranched Polyester aus TME und DMS .....  | 103        |
| 6.2.2 Hyperbranched Polyester aus TME und DMA .....  | 104        |
| 6.2.3 Hyperbranched Polyester aus TME und DMG .....  | 105        |
| 6.2.4 Hyperbranched Polyester aus TME und DMB .....  | 107        |
| 6.2.5 Polymeranaloge Umsetzungen der Hydroxygruppen .....  | 108        |
| 6.2.5 Zusammenfassung der $a_2+b_3$ -Polykondensationen .....  | 110        |
| <b>6.3 Hyperbranched Polyester aus Pentaerythrit und Sebacinsäuredimethylester ....</b>                      | <b>111</b> |
| <b>7. Experimenteller Teil .....</b>   | <b>125</b> |
| 7.1 Instrumentelle Analytik, Chemikalien, Sicherheit.....  | 125        |
| 7.1.1 Instrumentelle Analytik.....   | 125        |
| 7.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel.....   | 128        |
| 7.1.3 R- und S-Sätze.....  | 131        |
| 7.1.4 Entsorgung .....   | 134        |
| 7.1.5 Silanisierung der Glasgeräte.....  | 135        |
| <b>7.2 Synthesevorschriften .....</b>  | <b>136</b> |
| 7.2.1 Katalysatorsynthesen.....  | 136        |
| 7.2.2 Ringöffnende Polymerisationen.....   | 138        |
| 7.2.3 Polykondensationen .....   | 142        |

|  |            |
|--|------------|
| 7.2.4 Polymeranaloge Umsetzungen .....             | 145        |
| 7.2.5 Radikalische Polymerisationen .....          | 147        |
| 7.2.6 Polyadditionen.....                          | 148        |
| 7.2.7 Modellreaktionen .....                       | 148        |
| <b>8. Zusammenfassungen der Dissertation .....</b> | <b>151</b> |
| <b>8.1 Zusammenfassung.....</b>                    | <b>151</b> |
| <b>8.2 Summary.....</b>                            | <b>154</b> |
| <b>9. Literaturverzeichnis.....</b>                | <b>157</b> |

# 1. Einleitung

Synthetische Polymere sind in der heutigen Gesellschaft allgegenwärtig. Seit den ersten industriellen Kunststoffsynthesen am Anfang des 20. Jahrhunderts hat eine rasante Entwicklung stattgefunden. Die Kunststoffindustrie hat großen Anteil an der Bedeutung der Chemie als Wirtschaftszweig. Der globale Kunststoffverbrauch liegt mittlerweile bei über 200 Millionen Jahrestonnen mit jährlichen Wachstumsraten von etwa 5 %.<sup>1</sup>

Die große Bedeutung der Kunststoffe beruht auf ihren mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten und relativ niedrigen Herstellungskosten. Durch die Kombination diverser Monomere, den Einsatz verschiedener Synthesestrategien sowie dem Zusatz von Additiven lassen sich die Eigenschaftsprofile der Polymere auf die unterschiedlichsten Verwendungsarten abstimmen. Gegenüber klassischen Werkstoffe wie z.B. Metall und Holz ist ihre Verwendung aus ökonomischer Sicht vorteilhaft, da Herstellungskosten und Energieverbrauch niedriger liegen.<sup>2</sup> Der Einsatz der Kunststoffe reicht von Fasern, über Folien, Formteilen bis zu Klebstoffen und Lacken sowie einer großen Zahl von Spezialanwendungen.

Aus ökonomischer und ökologischer Sicht treten zwei prinzipielle Probleme auf, zum einen die Sicherung der Rohstoffbasis und zum anderen die Beseitigung des Kunststoffmülls. Alle konventionellen Massenpolymere werden aus erdölbasierten Monomeren synthetisiert. Nach dem Energie- und Transportsektor ist die Kunststoffindustrie der größte Verbraucher von Rohöl.<sup>1</sup> Angesichts der weiter steigenden Preise und des begrenzten Vorrates nimmt die Bedeutung nachwachsender Rohstoffe stark zu. Die Auswahl solcher Monomere ist in den letzten Jahren stark angewachsen. Neben Lactid und Isosorbid, sind beispielsweise Bernsteinsäure und 1,3-Propandiol viel versprechende Substanzen, die durch Fermentation aus Kohlenhydraten gewonnen werden können.<sup>3-5</sup> Durch Verwendung von Lactid als Monomer lassen sich bereits 30-50 % fossile Rohstoffe einsparen.

Ein Großteil der eingesetzten Kunststoffe wird nicht für Langzeitanwendungen eingesetzt. Allein der Anteil der Verpackungen am Gesamtverbrauch der Kunststoffe liegt heute bei fast 30 %.<sup>6,7</sup> Im Jahr 2002 waren das nur in der europäischen Union bereits 14.5 Millionen Tonnen.<sup>3</sup> Diese großen Mengen persistenten Abfalls stellen ein wachsendes Problem dar.

Zur Beseitigung des Mülls gibt es verschiedene Lösungsansätze. Deponien verlagern das Problem nur, können aber keine endgültige Lösung darstellen.<sup>8</sup> Für das Recycling von

Kunststoff gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten, das Werkstoffrecycling, das Rohstoffrecycling und das energetische Recycling.<sup>9</sup> Alle drei Wege sind jedoch problematisch. Beim Werkstoffrecycling besteht das Problem, dass Kunststoffe durch Aufarbeitung in der Regel an Qualität verlieren. Rohstoffrecycling ist in den allermeisten Fällen nicht kosteneffektiv. Das energetische Recycling ist ebenso wie die Müllverbrennung aufgrund des Schadstoffausstoßes und der Verbrennungsrückstände, die als Sondermüll entsorgt werden müssen, bedenklich.<sup>10</sup>

Eine Lösung dieser Problematik stellen biologisch abbaubare Polymere dar, weil sie sich kosteneffizient kompostieren lassen. Nach Ablauf ihrer Verwendung können sie sich durch Umwelteinflüsse in niedermolekulare, nicht toxische Substanzen zersetzen. Anschließend können diese in den natürlichen Stoffkreislauf zurückgeführt werden.

Biologisch abbaubare Polymere werden schon seit langem im medizin-pharmazeutischen Bereich eingesetzt. Die relativ zu konventionellen Kunststoffen hohen Herstellungskosten verhinderten bis in die späten achtziger Jahre jedoch Anwendungen außerhalb dieses Bereiches. Inzwischen sind einige der biologisch abbaubaren Polymere gegenüber den konventionellen Polymeren konkurrenzfähig geworden.<sup>11</sup>

Die Entwicklung der biologisch abbaubaren Kunststoffe außerhalb von Nischenanwendungen steht noch am Anfang. Der weltweite Verbrauch lag 1996 erst bei rund 14 Tausend Tonnen, stieg aber bis 2001 auf immerhin 68 Tausend Tonnen.<sup>11</sup> Inzwischen liegen die Produktionskapazitäten bei rund 300 Tausend Tonnen.<sup>1</sup> Durch das steigende Produktionsvolumen sind weitere Preissenkungen möglich. Einen großen Einfluss haben zudem gesetzliche Regelungen. So wurde beispielsweise aufgrund einer Verpackungsnorm der europäischen Union die Freistellung kompostierbarer Kunststoffe von der „Grüner Punkt“-Regelung ermöglicht, wodurch Kosten für die Abfallentsorgung gespart werden.<sup>12</sup> Es ist aber notwendig eine Infrastruktur zur Kompostierung der Kunststoffe aufzubauen.

Mit den zur Zeit verfügbaren biologisch abbaubaren Polymeren könnte ein Anteil von 5-10 % des Kunststoffmarktes abgedeckt werden.<sup>1,4</sup> Um das gesamte Potential dieser Polymere zu entfalten, muss neben technischer Fortschritte aber auch das Bewusstsein beim Verbraucher gestärkt werden. Da biologisch abbaubare Kunststoffe optisch nicht von konventionellen Polymeren zu unterscheiden sind, ist eine deutliche Kennzeichnung notwendig. Als Kennzeichen wurde in Europa der „Keimling“ eingeführt, so kann auch das positive Image genutzt werden.

## 1.1 Biologisch abbaubare Polymere

### 1.1.1 Definition und Anwendungen

Der Begriff der biologischen Abbaubarkeit ist präzise in der harmonisierten EN Norm EN 13432 beschrieben.<sup>13</sup> Die Polymere werden in Laborversuchen und unter praxisrelevanten Bedingungen auf vollständige biologische Abbaubarkeit beim Kompostieren geprüft. Die Qualität der erhaltenen Komposte wird gegenüber Regenwürmern, Daphnien und Sommergerste getestet. Außerdem erfolgt eine chemische Prüfung unter anderem auf Schwermetalle. Zudem muss im wässrigen Medium mindestens 90 % des organischen Materials in 6 Monaten in Kohlendioxid umgewandelt werden und in einer Kompostieranlage in drei Monaten mindestens 90 % des Kunststoffs zu Partikeln kleiner 2 mm abgebaut werden.

Die biologische Abbaubarkeit von Polymeren wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Wichtig sind Sauerstoffgehalt, Wassergehalt, pH-Wert, Temperatur sowie die Vorbehandlung des Polymers.<sup>14</sup> Bei gleicher Polymerart hängt die Geschwindigkeit des Abbaus entscheidend von der Kristallinität des Polymers ab. Aufgrund des größeren freien Volumens und der größeren Kettenbeweglichkeit in den amorphen Bereichen erfolgt die Erosion dort schneller als in den kristallinen Bereichen.

Biologisch abbaubare Polymere werden in Biopolymere, die natürlich biologisch abbaubar sind, und synthetische biologisch abbaubare Polymere unterschieden. Zu den Biopolymeren zählen Polypeptide wie Proteine und bakteriell synthetisierte Polyester sowie Polysaccharide wie Stärke und Cellulose. Diese natürlichen Polymere werden hauptsächlich enzymatisch abgebaut.<sup>15</sup> Synthetische biologisch abbaubare Polymere werden hingegen in erster Linie durch chemische Hydrolyse abgebaut. Dabei werden zunächst niedermolekulare Oligomere erhalten, die anschließend weiter zu den Monomeren und schließlich bis zu Kohlendioxid und Wasser hydrolysiert werden.

Da die biologische Abbaubarkeit erst unter den Bedingungen einer Kompostieranlage von praktischer Bedeutung ist, steht sie nicht im Widerspruch zur notwendigen Stabilität während der Anwendungen. Die Abbaubarkeit kann zudem je nach Verwendungszweck variiert werden.

Eine notwendige Eigenschaft ist die Resorbierbarkeit, d. h. die biologische Abbaubarkeit im gegenwärtigen Hauptanwendungsgebiet dieser Kunststoffe, dem medizinisch-pharmazeutischen Bereich. Schon lange werden sie dort als chirurgisches Nahtmaterial verwendet, da durch die Resorbierbarkeit im menschlichen Körper das Fädenziehen

entfällt.<sup>16, 17</sup> Eine weitere wichtige Anwendung im Medizinsektor ist die Verwendung als wirkstoffhaltiges Implantat auch bezeichnet als *drug delivery system*. Der Wirkstoff soll durch den Abbau des Polymers innerhalb einer gewissen Zeit mit konstanter Geschwindigkeit an einer bestimmten Stelle abgegeben werden.<sup>18, 19</sup> Des Weiteren können biologisch abbaubare Folien als Wundabdeckungen verwendet. Sie haben den Vorteil, dass sie nicht wieder von der Wunde entfernt werden müssen.<sup>20, 21</sup> Ein Beispiel dafür ist die von Kricheldorf und Jürgens mitentwickelte Wundauflage TOPKIN®. Für den Einsatz in der Medizin kann es vorteilhaft sein, wenn das Polymer nicht hauptsächlich enzymatisch abgebaut wird. Da die Wasserkonzentration im Vergleich zur Enzymkonzentration weitergehend ortsunabhängig ist, führt dieses zu einer vom Ort weniger abhängenden Abbaugeschwindigkeit.

Weitere Anwendungsgebiete für biologisch abbaubare Kunststoffe sind Saatgutbehälter in der Landwirtschaft und Netze in der Fischerei.<sup>22</sup> Das größte Anwendungspotential liegt aber in der Verpackungsindustrie. Hier gibt es erste Anwendungen z.B. als Lebensmittelverpackungen, Plastikflaschen und Tüten. Zunehmenden Einsatz finden diese Kunststoffe zudem als Einmalgeschirr, Bioabfallbeutel und Hygieneprodukt. Weitere Entwicklungen sind ferner Anwendungen als Mobiltelefon- oder Computergehäuse. Durch Variation der Kunststoffe hin zu komplexeren Strukturen wie statistisch verzweigten (hyperbranched) Polymeren öffnen sich noch weitere Möglichkeiten, wie beispielsweise der Einsatz als biologisch abbaubare Beschichtung.<sup>1, 11</sup>

Aufgrund der relativ kurzen Verwendungsdauer vieler Produkte in der heutigen Gesellschaft ist das Anwendungspotential biologisch abbaubarer Polymere sehr groß und vielfältig.

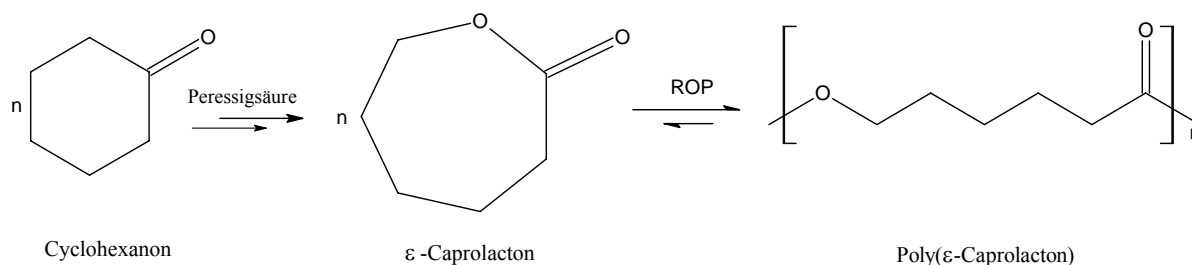
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)en, Polytrimethylencarbonaten sowie Copolymeren aus  $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid mit Hilfe von neuartigen Bismutverbindungen als Katalysatoren. Zudem wurden statistisch verzweigte (hyperbranched) Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen mit Hilfe von Bismutverbindungen synthetisiert. Im Nachfolgenden werden deren Standardsynthese und Eigenschaften kurz vorgestellt.

Untersuchungen über die Verwendung von Bismutkatalysatoren zur Synthese biologisch abbaubarer Polymere wurde erstmals vor wenigen Jahren im Arbeitskreis Kricheldorf begonnen. Auf Bismut basierende Katalysatoren sind wegen ihrer besonders niedrigen Toxizität von besonderem Interesse.



### 1.1.2 Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)

Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) (PCL) wird durch ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton ( $\epsilon$ -CL) ( $T_m = -2\text{ °C}$ ) dargestellt. Dieses Monomer wird industriell durch die Bayer-Villaegeer-Oxidation von Cyclohexanon synthetisiert.<sup>10</sup>



*Schema 1-1 Synthese von Poly( $\epsilon$ -Caprolacton).*

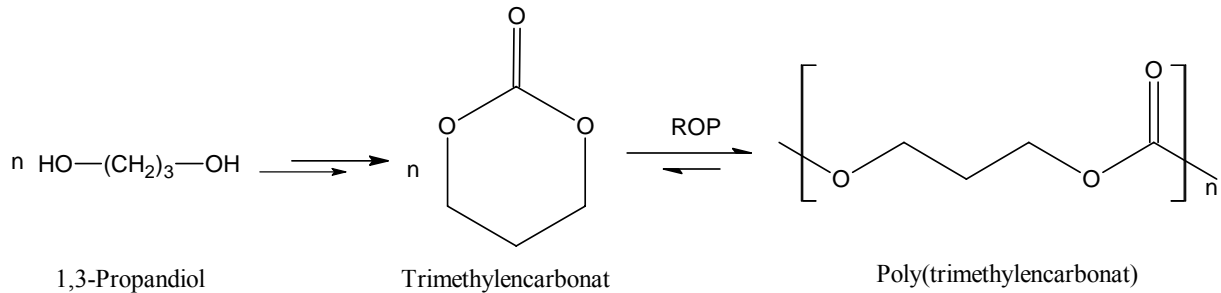
Der Kristallisationsgrad des Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)s ist abhängig vom Polymerisationsgrad. Mit abnehmendem Molekulargewicht steigt der kristalline Anteil von ca. 40 auf 80 %. Die Glasübergangstemperatur liegt in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zwischen  $-90$  und  $-60\text{ °C}$  und der Schmelzpunkt des Polymers liegt im Bereich von  $58$  bis  $65\text{ °C}$ .<sup>23, 24</sup> Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) besitzt eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und zeichnet sich durch eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit aus. Bereits 1973 wurde nachgewiesen, dass Poly( $\epsilon$ -caprolacton) biologisch abbaubar ist.<sup>25-27</sup> Aufgrund der hohen Anzahl an Methylengruppen ist Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) weniger hygroskopisch und langsamer biologisch abbaubar als beispielsweise Polylactid. Daher eignet es sich gut für den Einsatz als Matrix für Langzeitanwendungen zur kontrollierten Wirkstoffabgabe in der Medizin sowie zur Pestizid- und Herbizidabgabe in der Landwirtschaft.<sup>28-30</sup> Außerdem besitzt es eine große Fähigkeit zur Bildung homogener Polymermischungen („Blends“), z.B. mit Polyethylen oder Polystyrol. Auch Blends mit Biopolymeren werden hergestellt, wie z.B. das von Novamont mit Stärke geblendete Mater-Bi<sup>TM</sup>.<sup>31</sup> Durch seine geringe Schmelztemperatur und seinen wachsartigen Charakter bei Raumtemperatur ist es zudem ein beliebter Weichmacher.<sup>32, 33</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde  $\epsilon$ -Caprolacton dazu verwendet die Eignung einiger Organobismutverbindungen als Polymerisationskatalysatoren zu testen. Es wurden Homopolymerisationen sowie Copolymerisationen mit Glykolid durchgeführt.

### 1.1.3 Polytrimethylencarbonat

Polytrimethylencarbonat (PTMC) wird durch ringöffnende Polymerisation aus Trimethylencarbonat (TMC) ( $T_m = 38.1\text{ °C}$ ) synthetisiert. Dabei kommt es zu einer Zunahme des Volumens um 3.9 % und einer Abnahme der Dichte von  $1.25$  auf  $1.20\text{ g/cm}^3$ .<sup>34</sup>

Trimethylencarbonat wird bislang nur in geringen Mengen dargestellt. Synthetisiert wird es aus 1,3-Propandiol und beispielsweise Chlorameisensäureethylester. Propandiol lässt sich wie Lactid durch Fermentation aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen.<sup>35</sup>

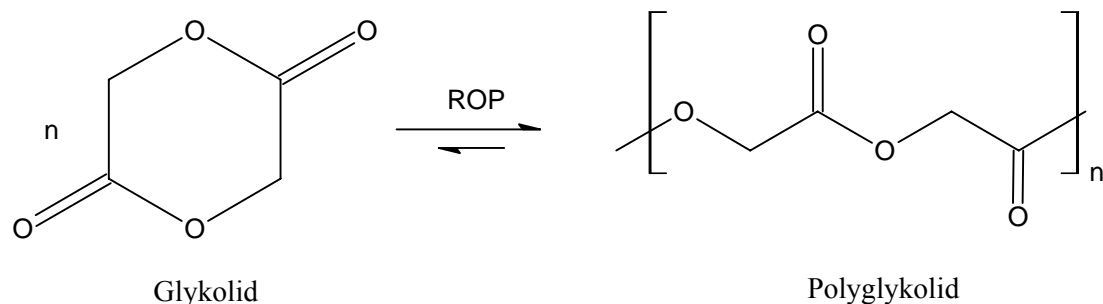


Schema 1-2 Synthese von Polytrimethylencarbonat.

Polytrimethylencarbonat ist ein amorphes Polymer, das sich durch eine hohe Flexibilität auszeichnet. Die Glasübergangstemperatur liegt bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>36-38</sup> Dieses Polycarbonat ist wie die aliphatischen Polyester biologisch abbaubar, allerdings baut es sich deutlich langsamer ab, da dessen Carbonylgruppe weniger elektrophil ist. Polytrimethylencarbonat ist mechanisch zu weich, um als Homopolymer praktische Anwendung zu finden. Als Teil eines Copolymers eignet es sich aber zur Verbesserung von Flexibilitätseigenschaften. Außerdem lässt sich so die Hydrolysezeit variieren. Es sind zahlreiche Beispiele für Copolymere in der Literatur zu finden.<sup>37-55</sup>

### 1.1.4 Polyglykolid

Polyglykolid (PGL) wird durch ringöffnende Polymerisation von Glykolid (GL) ( $T_m = 72-74\text{ }^\circ\text{C}$ ) synthetisiert, welches über die Dimerisierung von Glykolsäure synthetisiert wird.



Schema 1-3 Synthese von Polyglykolid.

Die Kristallinität des Polyglykolid liegt zwischen 45 und 55 %, der Schmelzpunkt bei  $225-230\text{ }^\circ\text{C}$  und die Glasübergangstemperatur bei  $35-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Das Polymer besitzt ein sehr stabiles Kristallgitter, was neben dem relativ hohen Schmelzpunkt zu einer geringen

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln führt. Das Homopolymer ist nur in Hexafluoroisopropanol löslich.<sup>56</sup>

Polyglykolid ist durch die kurze Alkylkette deutlich hydrophiler als Poly( $\epsilon$ -Caprolacton), so dass es schneller abgebaut wird. Um die Löslichkeit zu verbessern und die Abbauphase variieren zu können werden meist Copolymere mit  $\epsilon$ -Caprolacton oder Lactid eingesetzt. Nahezu statistische Copolymere sind meist amorph oder weisen nur einen geringen Kristallisationsgrad auf. Diese Materialien werden aufgrund ihrer guten biologischen Verträglichkeit und den vorteilhaften mechanischen Eigenschaften in erster Linie im medizinisch-pharmazeutischen Bereich eingesetzt. Dort werden sie beispielsweise als „drug delivery“ Systeme, chirurgisches Nahtmaterial und als Implantate verwendet.<sup>18</sup>

Der Polyglykolidanteil verbessert die Zug-, Biege- und Scherfestigkeiten des Polymers. Durch die über einen weiten Bereich variierbare Schmelzviskosität können diese Polymere durch Spritzguss, Schmelzspinnen, Foliengießen und Thermoformen verarbeitet werden. Diese Eigenschaften ermöglichen auch den Einsatz als Massenkunststoff, z.B. für Lebensmittelverpackungen.<sup>57-59</sup>

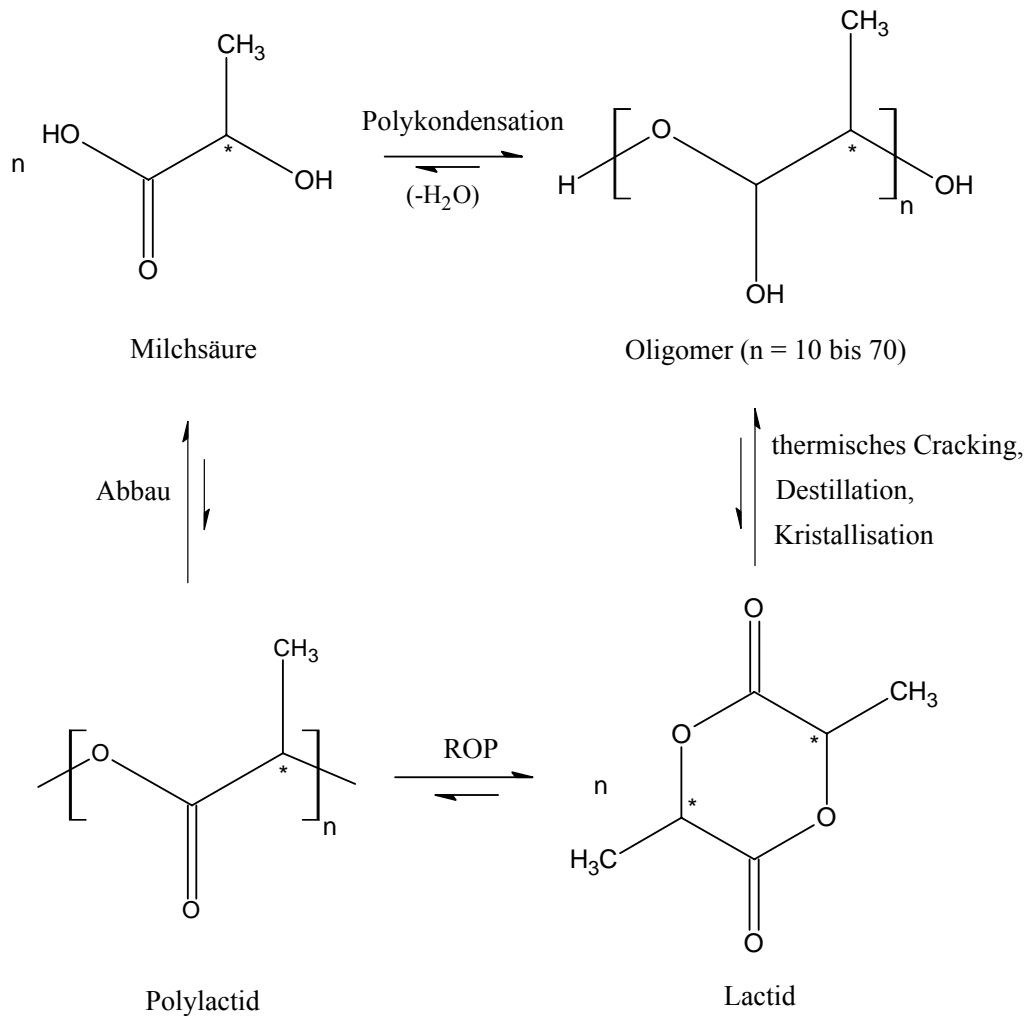
### 1.1.5 Polylactid

Polylactid war eines der ersten Polymere, das im menschlichen Körper eingesetzt wurde. Bereits 1966 wurde die Absorbierbarkeit von Nahtfäden aus Polylactid im menschlichen Körper nachgewiesen.<sup>60</sup> Bei Polylactid handelt es sich analog dem Polyglykolid um eine Poly( $\alpha$ -hydroxycarbonsäure). Hergestellt wird Polylactid über die ringöffnende Polymerisation von Lactid. Diese Methode hat gegenüber der Polykondensation von Milchsäure den Vorteil, dass höhermolekulare Polymere einfacher erhalten werden können und dass das azeotrope Entfernen des Wassers entfällt. Außerdem ist das Molekulargewicht über das Monomer/Initiator-Verhältnis steuerbar. Ferner lassen sich statistische und blockartige Copolymere mittels ringöffnender Polymerisation leichter herstellen

Lactid ist das zyklische Dimer der Milchsäure und enthält somit zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es existieren also drei Stereoisomere: L,L-, D,D-Lactid ( $T_m = 97^\circ\text{C}$ ) und *meso*-D,L-Lactid ( $T_m = 44^\circ\text{C}$ ), außerdem ist das Racemat ( $T_m = 129^\circ\text{C}$ ) erhältlich. Lactid wird industriell aus Milchsäure hergestellt, die biotechnologisch durch Fermentation von Stärke oder anderen Kohlenhydraten mit Lactobazillen erhalten wird.<sup>5</sup>

Die Milchsäure wird durch Polykondensation zu oligomerem Polylactid umgesetzt. Diese Oligomere werden im Vakuum thermisch durch Zyklisierung abgebaut, wobei bevorzugt die

sechsgliedrigen Diester entstehen, die anschließend durch Destillation und Kristallisation gereinigt werden.<sup>61-63</sup>



Schema 1-4 Synthese und Abbau von Polylactid aus bzw. zu Milchsäure.

Seit April 2002 hat die Firma CargillDow eine Polylactidanlage mit einer Kapazität von 140 000 Jahrestonnen in Betrieb. Als nachwachsende Rohstoffquelle wird dort Maisstärke eingesetzt.<sup>5</sup>

Die Eigenschaften des Polylactids werden entscheidend durch die isomeren Formen der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffe der Polymerketten bestimmt. Poly(L-Lactid) und Poly(D-Lactid) sind semikristallin mit einem Kristallisationsgrad um 37 % und haben abhängig vom Molekulargewicht einen Schmelzpunkt um 175 °C und eine Glasübergangstemperatur zwischen 60 und 65 °C. Poly(D,L-Lactid) hingegen ist amorph und die Glasübergangstemperatur liegt zwischen 55 und 60 °C. Die Teilkristallinität von Poly(L-Lactid) und Poly(D-Lactid) führt dazu, dass sie langsamer biologisch abgebaut werden als das amorphe Poly(D,L-Lactid).<sup>56</sup>

### 1.1.6 Hyperbranched Polyester

Durch komplexere Strukturen wie Verzweigungen der linearen Polyester eröffnen sich neue Eigenschaftsprofile. Verzweigte Polymere werden nach ihrer Struktur in die folgenden Klassen eingeteilt, Dendrimere, Sternpolymere, Kammpolymere und hyperbranched Polymere. Die verzweigten Polymere mit der höchsten Symmetrie werden Dendrimere genannt (griechisch: dendron = Baum). Sie besitzen eine perfekt verzweigte Struktur mit radialer Symmetrie. Sternpolymere hingegen bestehen aus linearen Kettenmolekülen, die an einem Kernpunkt verteilt sind. Kammpolymere besitzen eine lineare Hauptkette, die Seitenketten gleicher Länge trägt. Bei hyperbranched Polymeren handelt es sich dagegen um statistisch verzweigte Kunststoffe. Nach einem frühen Start der Forschung an hyperbranched Polymeren Mitte des 20. Jahrhunderts durch Flory ließen kommerzielle Erfolge aufgrund der Komplexität der Strukturen lange auf sich warten.<sup>64, 65</sup> Mittlerweile gibt es aber zahlreiche Publikationen, allein im Jahre 2004 waren es über 2000.<sup>64</sup> Außerdem gibt es schon einige Kommerzialisierungen wie beispielsweise das Polymer Starburst® von Dendritech sowie Boltorn® von Perstorp.

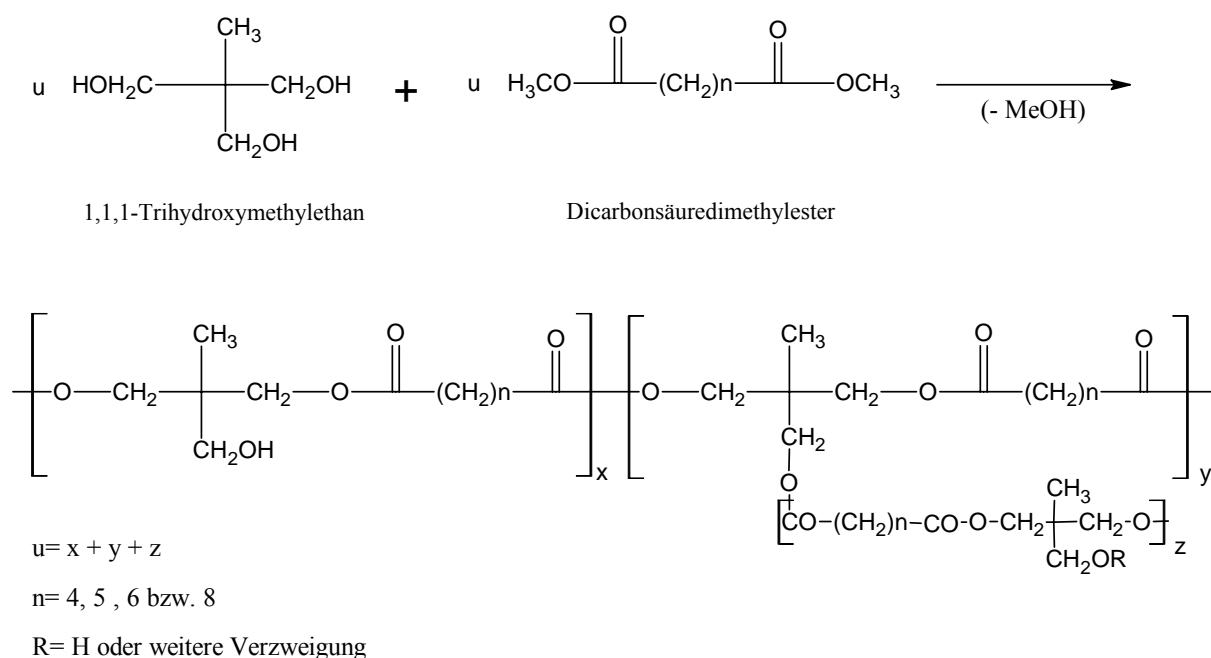
Eine hyperbranched Polymerstruktur hat einige Vorteile. Die Verzweigungen führen zu einer größeren Dichte an funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Damit wächst nicht nur das katalytische Potential, auch die Eigenschaften der funktionellen Gruppen kommen stärker zur Geltung. Dieses ist beispielsweise beim Einsatz als Klebstoff von Vorteil. Durch polymeranaloge Reaktionen können die Endgruppen je nach Anwendung modifiziert werden. Des Weiteren ist bei solchen Strukturen die Schmelz- und die Lösungsviskosität geringer sowie die Löslichkeit und die Mischbarkeit höher als bei einem vergleichbaren linearen Polymer. Genutzt werden diese Eigenschaften bislang zum Einsatz in Beschichtungen und Additiven.<sup>66, 67</sup> In Beschichtungen lassen sie sich besonders vorteilhaft als multifunktionelle Vernetzermoleküle einsetzen. Schon bei Zusatz geringer Mengen lassen sich beispielsweise die Fließeigenschaften oder auch die Färbungseigenschaften entscheidend verbessern.<sup>64</sup> Daher werden hyperbranched Polymere schon seit Anfang der 90iger Jahre zu linearen Kunststoffen zugemischt.<sup>68</sup>

Eine sehr vielseitige Methode für die Synthese von hyperbranched Polyestern ist die Polykondensation. Als Monomere eignen sich mehrwertige Alkohole. Sie sind gut verfügbar und lassen sich mit Carbonsäurederivaten zu Polymeren mit Hydroxyendgruppen umsetzen. Hydroxyendgruppen haben den Vorteil, dass sie sich auf einfache Weise modifizieren lassen. Beispielsweise lassen sie sich mit Methacrylsäureanhydrid verestern, so dass anschließend eine radikalische Vernetzung möglich ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Vernetzung mit

Diisocyanaten. Vernetzte Polymere haben den Vorteil, dass sie lösungsmittelfest und formstabil sind. Die Vernetzung darf allerdings erst nach der Formgebung stattfinden, da sich die Kunststoffe anschließend nicht mehr verarbeiten lassen.

Hyperbranched Polymere können sowohl aus  $a_2b_n$ -Monomeren als auch aus  $a_2$ -Monomeren mit  $b_n$ -Monomeren synthetisiert werden. Der Einsatz von  $a_2$ -Monomeren mit  $b_n$ -Monomeren hat den Vorteil, dass diese Monomere oftmals günstiger und besser verfügbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden  $a_2+b_3$ -Polykondensationen und  $a_2+b_4$ -Polykondensationen durchgeführt.

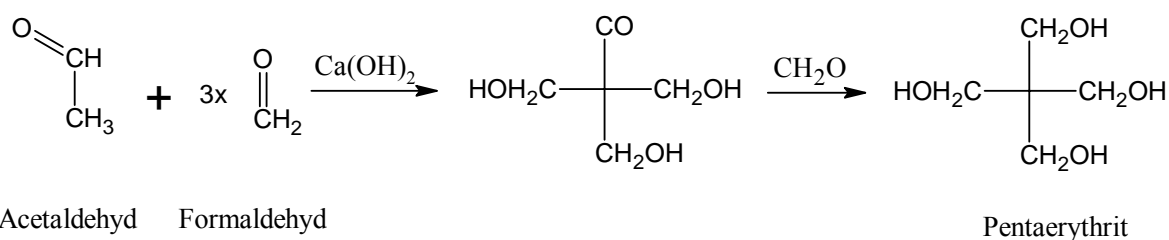
Als  $b_3$ -Monomer wurde der dreiwertige Alkohol 1,1,1-Trihydroxymethylethan (TME) (Sdp = 204 °C) eingesetzt. Durch Schmelzpolykondensation lässt sich dieses Monomer mit Carbonsäuredimethylestern umsetzen. Als  $a_2$ -Monomere wurden daher Bernsteinsäure- (DMB) (Sdp = 200 °C), Glutarsäure- (DMG) (Sdp = 212 °C), Adipinsäure- (DMA) (Sdp = 225 °C) und Sebacinsäuredimethylester (DMS) (Sdp = 293 °C) verwendet.<sup>69</sup> Die Reaktivität der Monomere nimmt vom Bernsteinsäuredimethylester zum Sebacinsäuredimethylester hin ab, während die Siedepunkte zunehmen. Bernsteinsäure und Glutarsäure haben den Vorteil, dass sie sich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen lassen.<sup>3</sup>



*Schema 1-5 Synthese von hyperbranched Polyestern aus TME und aliphatischen Carbonsäuredimethylestern.*

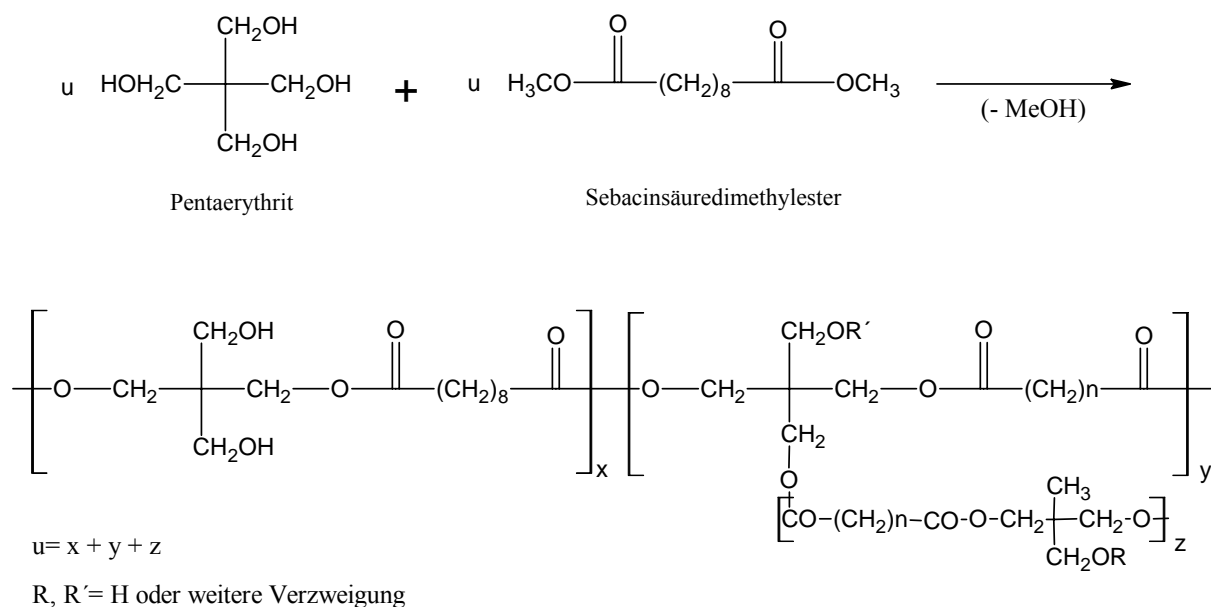
In dieser Arbeit wurde zudem als  $a_4$ -Monomer Pentaerythrit (PENT) eingesetzt. Die technische Herstellung des Pentaerythrits erfolgt durch eine dreifache Aldolreaktion von

Acetaldehyd und drei äquivalenten Formaldehyd und anschließender gekreuzter Cannizaro-Reaktion.



Schema 1-6 Synthese von Pentaerythrit.

Als Carbonsäureester wurde nur Sebacinsäuredimethylester (Sdp = 293 °C) eingesetzt, da dessen Siedepunkt über dem Schmelzpunkt des Pentaerythrits (262 °C) liegt, so dass Schmelzpolykondensationen durchgeführt werden können.<sup>69</sup> Aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln ist es nicht möglich in Lösung zu arbeiten.



Schema 1-7 Synthese von hyperbranched Polyestern aus PENT und DMS.

Bei obigen Polykondensationen handelt es sich um alkoholytische Umesterungen. Diese werden auch industriell angewendet beispielsweise zur Produktion von Poly(butylenterephthalat). Zugesezt werden dabei Umesterungskatalysatoren wie das Titantrabutoxid.<sup>70</sup>

# 1.2 Polyreaktionsmechanismen

## 1.2.1 Vorraussetzungen und Einteilung von Polyreaktionen

*Gleichung 1-1*

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Polyreaktionen können wie alle chemischen Reaktionen nur dann ablaufen, wenn die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  negativ ist. Die freie Standardreaktionsenthalpie ist durch die in Gleichung 1-1 dargestellte Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  und der Standardreaktionsentropie  $\Delta S^\circ$  verknüpft.

Polyreaktionen werden in Kettenwachstumsreaktionen und Stufenwachstumsreaktionen unterteilt. Zu den Kettenwachstumsreaktionen werden radikalische, kationische, anionische und koordinative Polymerisationen gezählt, während Polykondensationen und Polyadditionen zu den Stufenwachstumsreaktionen gehören.

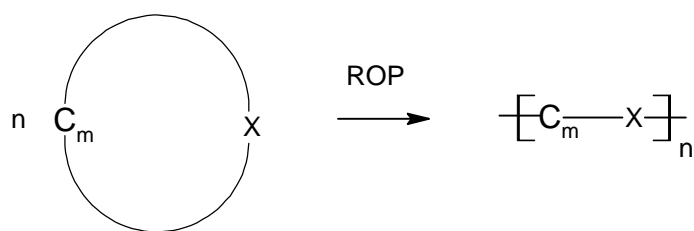
Das Charakteristikum von Kettenwachstumsreaktionen ist, dass jeweils nur das aktive Kettenende mit den Monomeren reagiert. Bei Stufenwachstumsreaktionen reagieren hingegen die funktionellen Gruppen der Edukte und der Zwischenprodukte untereinander, wobei die Reaktivität der Endgruppen unabhängig von der Kettenlänge ist.<sup>71-73</sup>

Im Unterschied zu Kettenwachstumsreaktionen und Polyadditionen haben Polykondensationen den Vorteil das  $\Delta S^\circ$  annähernd null ist und daher geringe  $\Delta H^\circ$  Werte ausreichen um ein negatives  $\Delta G^\circ$  zu erreichen.

## 1.2.2 Ringöffnende Polymerisation

Wie oben beschrieben eignet sich die ringöffnende Polymerisation (ROP) zur Synthese diverser aliphatischer Polyester. Gegenüber der Polykondensation besteht der Vorteil, dass in der Regel die Reaktionstemperaturen deutlich niedriger und die Reaktionszeiten kürzer sind. Außerdem lassen sich leichter hohe Molekulargewichte erreichen und die Polydispersitäten liegen um vieles niedriger. Zur Synthese aliphatischer Polyester findet daher fast ausschließlich die ROP Anwendung. Allgemein lässt sich die ROP durch Schema 1-8 beschreiben.





Schema 1-8 Allgemeine Synthese durch ROP.

Die funktionelle Gruppe X kann C=C-Doppelbindungen oder Bindungen mit einem oder zwei Heteroatomen wie O, N, Si, S, P umfassen.<sup>74</sup> In dieser Arbeit wurden in erster Linie Lactone sowie Trimethylencarbonat verwendet. Die ROP zyklischer Carbonate verläuft sehr ähnlich der ROP der Lactone, deshalb werden in den folgenden Kapiteln die Mechanismen der ROP von Lactonen vorgestellt.<sup>75</sup>

Die ROP wird zu den Kettenwachstumsreaktionen gezählt. Durch den Verlust von Translationsfreiheitsgraden ist die Standardreaktionsentropie in der Regel negativ. Damit eine ROP von Lactonen ablaufen kann, muss also die Änderung der Standardreaktionsenthalpie diesen Term überwiegen. Bei drei- und viergliedrigen Ringen resultiert dieser Energiegewinn aus der Ringspannung,<sup>76</sup> dagegen sind die nicht gespannten  $\gamma$ -Lactone nicht homopolymerisierbar.<sup>77</sup> Da unterhalb einer Ringgröße von zehn Ringgliedern die Rotation der einzelnen Glieder gehindert ist, wird zudem der Verlust von Translationsfreiheitsgraden teilweise durch den Gewinn an inneren Rotationsfreiheitsgraden kompensiert. Durch die energetisch ungünstigen transannularen Wechselwirkungen bei höhergliedrigen Ringen kommt eine negative Polymerisationsenthalpie zustande.

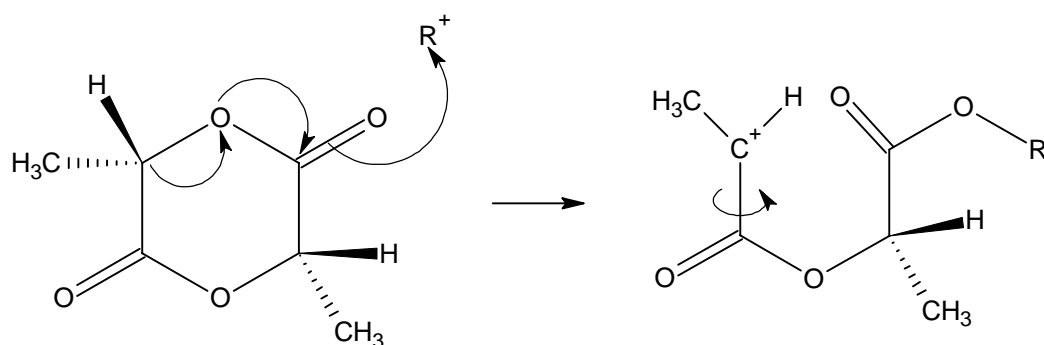
Zur Initiierung können verschiedene Initiatorarten verwendet werden, dabei bestimmt die Art des Initiators entscheidend den Mechanismus und damit die Qualität des Produktes. Es werden drei Mechanismen unterschieden, der kationische, der anionische und der Koordinations-Insertions Mechanismus. Neuerdings sind zudem enzymatische ringöffnende Polymerisationen bekannt geworden.

### Kationischer Mechanismus

Kationische Polymerisationen werden durch Brönstedt-Säuren, Lewis-Säuren sowie Alkylierungs- oder Acylierungsmittel initiiert. Mittels NMR-spektroskopischer Endgruppenanalyse konnten Penczek *et al.*<sup>78</sup> und Kricheldorf *et al.*<sup>79, 80</sup> Mitte der 80er Jahre unabhängig voneinander zeigen, dass der elektrophile Angriff nicht wie anfangs angenommen am endozyklischen Sauerstoff erfolgt sondern am exozyklischen.<sup>81</sup> Das dabei gebildete

Dioxocarbeniumion wird über die Delokalisierung der positiven Ladung stabilisiert und greift den exozyklischen Sauerstoff eines weiteren Monomeren unter Alkyl-Sauerstoff-Spaltung an. Untersuchungen von Kricheldorf *et al.* bewiesen allerdings, dass bestimmte Lewis-Säuren einen Koordinations-Insertions Mechanismus initiieren.<sup>82-84</sup>

Die kationische ROP findet nur sehr wenig Anwendung, weil das Ausmaß an Nebenreaktionen sehr groß ist. Daher liegt hier auch keine lebende Polymerisation vor und es werden im Allgemeinen keine hohen Molekulargewichte erreicht. Zudem kommt es beim Einsatz optisch aktiver Monomere leicht zur Racemisierung, wie im Schema 1-9 am Beispiel von L-Lactid gezeigt wird.



Schema 1-9 Mechanismus der Racemisierung von L-Lactid durch ein Alkylierungsreagenz.

### Anionischer Mechanismus

Die anionische, ringöffnende Polymerisation von Lactonen wird durch Alkoxide der Alkalimetalle, wie Kalium-*tert*-butylat sowie Alkalisalze organischer Säuren, wie Kaliumbenzoat, initiiert. Der Mechanismus der anionischen Polymerisation hängt von der Ringgröße des Lactons ab. Für  $\beta$ -Lactone wurde von Penczek *et al.* nachgewiesen, dass das Nukleophil das Alkoxy-Kohlenstoffatom unter Alkyl-Sauerstoff-Spaltung angreift und die entstehende anionische Carboxylat-Endgruppe mit dem nächsten Monomer weiterreagiert.<sup>85, 86</sup>

Für höhergliedrige Ringe wie  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Lactone wurde erstmals von Chedron *et al.* ein anderer Mechanismus bewiesen.<sup>81</sup> Dabei greift das Nukleophil das Lacton unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung am Carbonyl-Kohlenstoff an. Anschließend setzt das entstehende Alkoxidkettenende die Wachstumsreaktion fort und bleibt bei Ausschluss von Verunreinigungen dauerhaft erhalten. Daher handelt es sich bei der anionischen ROP um eine Art lebender Polymerisation.

Es treten jedoch auch hier einige Nebenreaktionen auf. Durch die hohe Aktivität der Alkoxide kann es zu intra- und intermolekulare Umesterungen kommen. Durch die Modifizierung des

Gegenions können diese reduziert werden.<sup>87, 88</sup> Bei intramolekularen Umesterungen, wie dem so genannten „back biting“, werden die Polymerketten vom aktiven Kettenende her unter Bildung zyklischer Oligomere abgebaut. Intermolekulare Umesterungen führen hingegen durch Abbau der Ketten zu linearen Oligomeren. Diese Umesterungen sind reversibel, so dass das Ring-Ketten-Gleichgewicht durch die Wahl der Reaktionsparameter eingestellt werden kann.<sup>92-94</sup> Solche Umesterungen führen in der Regel zu höheren Polydispersitäten.

Wenn am asymmetrischen Kohlenstoff des Monomeren ein acides Proton vorhanden ist, kann es vom Anion abstrahiert werden, wodurch ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoff-Anion gebildet wird, das bei der Rückprotonierung von beiden Seiten angegriffen werden kann. Dieses führt, wie bei der kationischen ROP, bei chiralen Monomeren zur Racemisierung.<sup>89-91</sup>

### **Koordinations-Insertions Mechanismus**

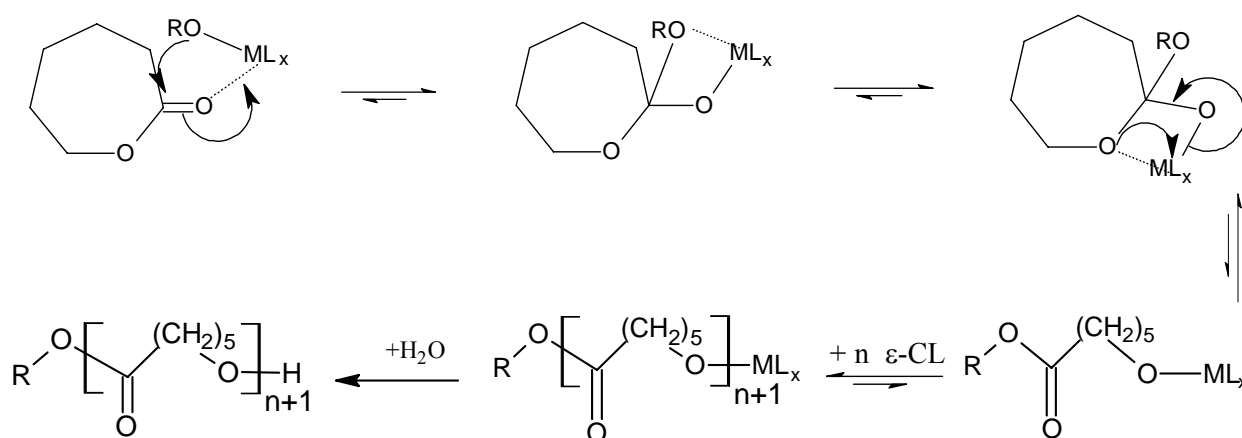
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ROP von Lactonen nach dem Koordinations-Insertions Mechanismus untersucht, daher wird auf diesen im Folgenden genauer eingegangen.

In Forschung und Technik ist die nach dem Koordinations-Insertions Mechanismus verlaufende ROP die wichtigste Methode. Die Initiierung erfolgt durch Organometallverbindungen mit freien p- oder d-Orbitalen. In erster Linie werden Alkoxide des Zinns und des Aluminiums,<sup>92-101</sup> aber auch Verbindungen des Antimons, Bleis, Germaniums, Magnesiums, Titans und Zinks<sup>102-105</sup> sowie diverse Lanthanoidenkomplexe verwendet.<sup>106-109</sup> Ein weiteres interessantes Element ist das Bismut, da es den Vorzug einer geringen Toxizität besitzt.<sup>110, 111</sup> Von Kricheldorf *et al.* wurden bereits einige Untersuchungen unternommen, die viel versprechende Eigenschaften von Bismutinitiatoren offenbarten. Eine große Zahl an Bismutverbindungen wird seit langem in der Medizin eingesetzt. Das Bismutsubsalicylat wird bereits seit mehr als einem Jahrhundert als Wirkstoff gegen Magengeschwüre eingesetzt.<sup>111-114</sup> Es wurde bereits erfolgreich für Homopolymerisationen verwendet (siehe auch Kapitel 1.3).

Im Unterschied zur anionischen und zur kationischen ROP hat die Initiierung nach dem Koordinations-Insertions Mechanismus den Vorteil, dass keine ionischen Zwischenstufen durchlaufen werden und es so nicht zu einer Racemisierung chiraler Monomere kommen kann.

Der erste Reaktionsschritt ist die Koordinierung des Metallatoms des Initiators an den Carbonyl-Sauerstoff des Monomers. Im zweiten Schritt erfolgt die Insertierung des

koordinierten Monomers unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung in die Metalloxidbindung. Die Alkylestergruppe des Initiators stellt das tote Kettenende dar, während sich am anderen Ende der Kette das aktive Metallalkoxid befindet (s. Schema 1-10).<sup>115, 116</sup> Wie beim anionischen Mechanismus handelt es sich auch hier um eine lebende Polymerisation. Der größte Teil der Initiatoren besitzt mehr als eine Alkoxid-Gruppe, so dass mehrere Polymerketten annähernd gleichzeitig von einem Metallzentrum aus wachsen können. Das Ausmaß hängt in erster Linie von der Temperatur und der sterischen Beanspruchung der Alkoxid-Gruppen ab.<sup>117, 118</sup> Bei der Aufarbeitung der Polymere, beispielsweise durch Fällung aus nicht absolutem Diethylether, werden die Metallalkoxidbindungen hydrolytisch gespalten, wodurch im Polymer Hydroxyendgruppen gebildet werden.



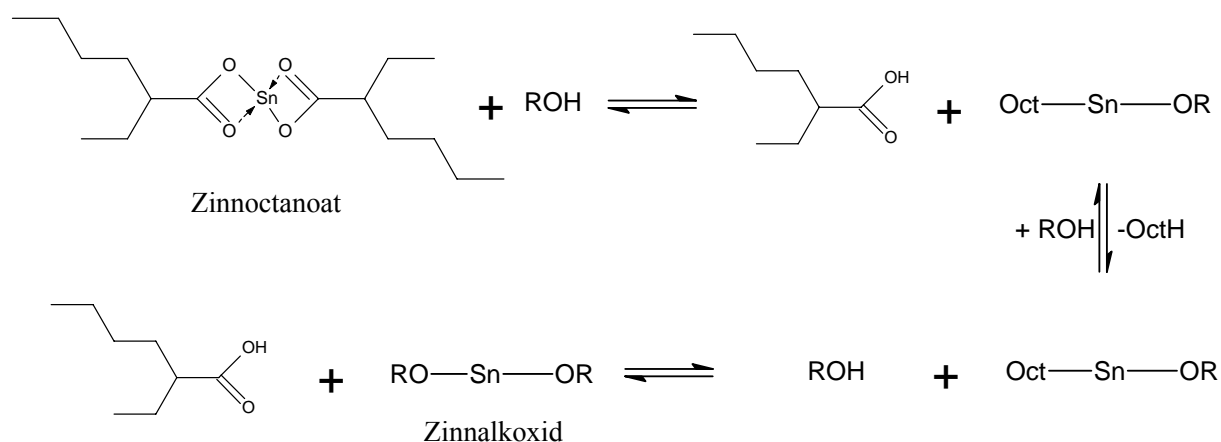
Schema 1-10 Koordinations-Insertions Mechanismus der ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton ( $M$ =Metallion,  $L$ =Ligand).

Ein großer Vorteil der nach dem Koordinations-Insertations Mechanismus ablaufenden ringöffnenden Polymerisationen ist, dass sich das Molekulargewicht über das Monomer/Initiator-Verhältnis regeln lässt.

Für solche Polymerisationen eignen sich nicht nur Metallalkoxidverbindungen, auch Metallcarboxylate in Kombination mit Alkoholen lassen sich einsetzen. Die größte Bedeutung hat das Zinn(II)-bis-(2-ethylhexanoat), im Allgemeinen als Zinnoctanoat ( $SnOct_2$ ) bezeichnet. Neben seiner hervorragenden Eignung als Katalysator hat es den Vorteil, dass es als Lebensmittelstabilisator zugelassen ist. Daher ist es der von der Industrie bevorzugte Katalysator.<sup>119, 120</sup> Die Verwendung als Lebensmittelstabilisator beruht jedoch auf seiner großen cytotoxischen Wirkung, was ihn für den Einsatz im medizinisch-pharmazeutischen Bereich problematisch macht.

Metallcarboxylate sind deutlich weniger nukleophil als Metallalkoxide. Daraus resultieren Unterschiede im Mechanismus der ROP. Der Mechanismus wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen weitgehend aufgeklärt.<sup>121-125</sup>

Anders als Metallalkoxide agieren Metallcarboxylate nicht als Initiatoren, sondern als Katalysatoren. Die Reaktion wird durch Zusatz von Alkoholen stark beschleunigt. In deren Abwesenheit können Spuren von Wasser die Rolle des Coinitiators übernehmen.<sup>126-129</sup> Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich die Aktivierung des Katalysators durch einen Ligandenaustausch vollzieht. Bei diesem handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die auch während der Polymerisation so schnell ist, dass nur katalytische Mengen an Metallcarboxylat eingesetzt werden müssen (s. Schema 1-11). Das ist im Hinblick auf Kosten und Toxizität von Schwermetallverbindungen von großem Vorteil. Das *in situ* gebildete Metallalkoxid initiiert die ROP analog dem oben dargestellten Mechanismus. So lässt sich das Molekulargewicht über das eingesetzte Monomer/Coinitiator-Verhältnis steuern.



Schema 1-11 Ligandenaustausch von Zinnoctanoat mit Alkoholen.

Als Nebenreaktionen bei der ROP nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus sind nur Umesterungen von Bedeutung. Umesterungen treten auf, weil gute ROP Initiatoren in der Regel auch gute Umesterungskatalysatoren sind. Daher kommt es analog zur anionischen ROP auch hier zu „back biting“ (s. Schema 1-12).<sup>116, 130-134</sup> Allerdings ist das „back biting“ hier langsamer und weniger effizient.

Das Ausmaß an Umesterungen ist abhängig von der Reaktionstemperatur, dem Initiatorsystem und der Reaktionszeit. Durch die beim „back biting“ entstehenden Zyklen vermindert sich das Molekulargewicht und es kann eine bimodale Molekulargewichtsverteilung erhalten werden. Analog der intramolekularen Umesterung laufen auch intermolekulare Umesterungen ab. Der Unterschied besteht nur darin, dass das aktive Kettenende eine an einem anderen Metallzentrum wachsende Polymerkette angreift. Daher werden keine Zyklen sondern verkürzte lineare Ketten erhalten, was zu einer Molekulargewichtsverbreiterung führt. Bei Copolymerisationen tritt zudem das Problem auf, dass die Sequenz verändert wird. Das ist vor allem bei Blockcopolymeren unerwünscht.

Die wichtigste Methode zur Synthese von Polyestern ist die Polykondensation. Bei Polykondensationen erfolgen die Wachstumsschritte unter Abspaltung kleiner Moleküle, wie Wasser oder Methanol. Dadurch gehen keine Translationsfreiheitsgrade verloren, so dass die Reaktionsentropie um Null liegt und damit die Reaktionsenthalpie nicht stark negativ sein muss. Durch die Entfernung des abgespaltenen Moleküls kann das Gleichgewicht stark auf die Produktseite geschoben werden. Durch die entropische Begünstigung ist die Polykondensation die vielseitigste Synthesemethode für Polymere.

18

Abhängig von der Art der Reaktionsführung und den funktionellen Gruppen der verwendeten Monomere gibt es eine Reihe von Synthesemethoden für Polyester. Die azeotrope Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen bzw. Hydroxycarbonsäuren wird aufgrund der schlechten Löslichkeit der Monomere und Polymere in den verwendeten Lösungsmitteln meist nur für die Umsetzung aromatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen eingesetzt. Weitere Methoden sind die Acylierung von Alkoholen mit Carbonsäurechloriden sowie die Silylmethode, bei der Carbonsäurechloride mit Trimethylsilylethern als Hydroxykomponente umgesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Polyester durch alkoholytische Umesterung aus Carbonsäuredimethylestern und mehrwertigen Alkoholen hergestellt.

Im Unterschied zur Synthese linearer Polymerer handelt es sich bei Polykondensationen zur Synthese von hyperbranched Polymeren um dreidimensionale Polyreaktionen. In dieser Arbeit wurden  $a_2+b_3$  sowie  $a_2+b_4$ -Polykondensationen durchgeführt.

Die ersten systematischen Untersuchungen über dreidimensionale Polykondensationen führte Flory durch.<sup>135-139</sup> General Electric hatte zuvor bereits Forschung an  $a_2+b_3$ -Systemen betrieben, die zu einigen Patenten führten.<sup>140-145</sup> Die ersten Forschungsgruppen arbeiteten alle mit Glycerin als  $b_3$ -Komponente und Dicarbonsäuren oder zyklischen Anhydriden als  $a_2$ -Komponente. Die Untersuchungen wurden als Schmelzpolykondensation mit einem äquifunktionalem Verhältnis der Monomere (1.5:1.0) durchgeführt. Die Experimente zeigten eine Umwandlung der viskosen Schmelze in ein elastisches Material von unendlicher Viskosität - allgemein als Gelierung bezeichnet - bei Umsätzen von 78 %. Von Florys Theorie wird dieser Gelpunkt für einen Umsatz von 70 % vorhergesagt. Dieser Unterschied kann durch Zyklisierungsreaktionen erklärt werden, die in Florys Berechnungen vernachlässigt wurden. Technisch ist die Kenntnis des Gelpunktes von großer Bedeutung, da die Verarbeitung des Kunststoffes vor der Gelierung stattfinden muss. Zur Kalkulierung des Gelpunktes führte Flory den Verzweigungskoeffizienten  $\alpha$  ein. Er ist definiert als die Wahrscheinlichkeit der Verknüpfung zweier Polymerketten. Die Korrelation des Verzweigungskoeffizienten mit dem Umsatz  $P$  beziehungsweise die Korrelation mit den funktionellen Gruppen des  $b_n$ -Monomers wird durch Gleichung 1-2 und 1-3 beschrieben.

*Gleichung 1-2*

$$\alpha = P_a^2 \quad \text{oder} \quad P_b^2 / r$$

Durch  $r$  wird das molare Verhältnis der funktionellen Gruppen der beiden Monomere ausgedrückt und durch  $f$  die Funktionalität des  $b_n$ -Monomers.

*Gleichung 1-3*

$$\alpha = \frac{1}{f-1}$$

Daraus kann gefolgert werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Vernetzung mit zunehmender Funktionalität des  $b_n$ -Monomers steigt.



In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der Zyklisierungstendenz der Monomere werden stark unterschiedliche Polymerarchitekturen erhalten. Folgende Fälle lassen sich unterscheiden:

- I. Ein äquifunktionales Monomerverhältnis in Kombination mit hoher Konzentration und hohem Umsatz sowie einer eher geringen Zyklisierungstendenz der Monomere führt zu vernetzten Polymeren.<sup>146-148</sup>
- II. Ein äquifunktionales Monomerverhältnis in Kombination mit hoher Konzentration aber einem Umsatz unterhalb des Gelpunktes ergibt verzweigte Oligomere.
- III. Ein äquimolares Monomerverhältnis kombiniert mit hohem Umsatz, hoher Konzentration und einer geringen Zyklisierungstendenz führt zu hyperbranched Polymeren.<sup>149-168</sup>
- IV. Ein äquifunktionales Monomerverhältnis kombiniert mit hohem Umsatz und extrem niedriger Konzentration (nach dem Ruggli-Ziegler-Verdünnungsprinzip) ergibt bizyklische Oligomere.<sup>169-173</sup>
- V. Ein äquifunktionales Monomerverhältnis in Kombination mit hohem Umsatz mittlerer Konzentration und relativ hoher Zyklisierungstendenz führt zu Multizyklischen Polymeren.<sup>174-184</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthesestrategie von Punkt III verwendet, um hyperbranched Polymere zu erhalten.

### 1.3 Bismutverbindungen

#### 1.3.1 Toxizität und Anwendungen in der Medizin

Zur Synthese von Kunststoffen werden in vielen Fällen Schwermetallverbindungen als Katalysatoren eingesetzt. Schwermetalle sind im Allgemeinen toxikologisch bedenklich, was ihren Einsatz oftmals problematisch macht. Besonders für die Synthese von biologisch abbaubaren Polymeren, die in erster Linie im medizinisch-pharmazeutischen Bereich eingesetzt werden, ist dies ein Problem.

Bismutverbindungen zeichnen sich durch eine sehr geringe Toxizität aus. Bismut erwies sich gegenüber Nieren-Tubuli sogar als weniger toxisch als das körpereigene Zink. Nieren-Tubuli reagieren besonders empfindlich auf Schwermetalle. Damit lässt sich Bismut als das Schwermetall mit der geringsten Toxizität bezeichnen.<sup>185</sup> Die außerordentlich geringe Toxizität des Bismuts spiegelt sich auch in dem vielfältigem Einsatz von Bismutverbindungen als Wirkstoff in der Medizin wieder.

Bismut-(III)-Carboxylate und Subsalicylate finden Anwendung in Salben zur Wundabdeckung. Beispiele sind die Salben Noviform<sup>®</sup>, Xeroform<sup>®</sup> und Dermatol<sup>®</sup>, die bei Brandwunden eingesetzt werden. Bismutsubsalicylate und Citrate sind zudem in diversen Tabletten gegen Magen-Darm Beschwerden enthalten.<sup>111-114</sup> Auf diesem Gebiet werden sie schon seit über hundert Jahren eingesetzt. Das bekannteste dieser Präparate ist das Pepto-Bismol<sup>®</sup>, welches vor allem in den Vereinigten Staaten sehr weit verbreitet ist. Inzwischen sind eine Reihe von Studien über Struktur, medizinische Anwendung, Metabolismus und Toxizität von Bismutverbindungen publiziert worden.<sup>111, 113, 114, 185</sup>

#### 1.3.2 Anwendungen in der Polymersynthese

Die im vorherigen Kapitel beschriebene geringe Toxizität des Bismuts hat Kricheldorf *et al.* dazu veranlasst die Eignung von Bismutverbindungen als Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisation zur Synthese von biologisch abbaubaren Kunststoffen zu untersuchen. Aufgrund der Anwendung dieser Polymere im medizinisch-pharmazeutischen Bereich ist eine geringe Toxizität dort besonders wichtig. Bisher wird die industrielle Synthese dieser Polyester durch ROP mit Zinnoctanoat in Kombination mit einem Coinitiator durchgeführt. Dieser Katalysator hat einige Vorteile. Er besitzt eine hohe Effektivität und Flexibilität und erlaubt auch noch bei Temperaturen nahe 200 °C eine racemisierungsfreie Substanzpolymerisation. Außerdem wurde er von der American FDA („food and drug administration“) als Lebensmittelstabilisator zugelassen. Diese Verwendung beruht allerdings

auf der hohen Cytotoxizität der Zinnverbindungen, weswegen Zinnverbindungen auch in Farben als „Antifouling-Additive“ eingesetzt werden.<sup>119, 120</sup> Im Jahr 2003 wurde aufgrund dieser Toxizität die Anwendung von Tributylzinnderivaten in Schiffsanstrichen verboten. Für den Einsatz im medizinisch-pharmazeutischem Bereich stellt diese Toxizität ebenfalls einen großen Nachteil dar. Wegen dieser Toxizität müssen auch katalytische Rückstände von Zinnverbindungen durch aufwendige Reinigungsverfahren aus den Kunststoffen entfernt werden.

Daher wurde bereits von diversen Forschungsgruppen nach alternativen Katalysatoren gesucht. Wegen ihrer deutlich geringeren Toxizität wurden Verbindungen des Magnesiums,<sup>186-190</sup> Calciums,<sup>191-193</sup> Eisens,<sup>194-198</sup> Zinks<sup>199-207</sup> und des Bismuts<sup>208-220</sup> auf ihre Eignung zur ROP von zyklischen Estern, Diestern und Carbonaten hin erforscht. Die untersuchten Bismutverbindungen zeigten sich als besonders geeignet, da diese auch bei Temperaturen von 180 °C bei der Polymerisation von L-Lactid noch zu keiner Racemisierung führen.<sup>208</sup> Der Einsatz der Metallsalze des Magnesiums, Calciums und des Zinks führt hingegen zu ionischen Nebenreaktionen. Kürzlich wurden auch Zirconiumacetylacetonate sowie Zirconiumalkoxide untersucht.<sup>186, 191</sup> Diese sind zwar weniger toxisch als die Zinnverbindungen, aber ihre Aktivität als Katalysator ist relativ gering.

Kricheldorf *et al.* führen seit 6 Jahren Untersuchungen zur ROP verschiedener Lactone, zyklischer Diester und Carbonate mittels Bismutkatalysatoren durch.<sup>208-220</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich Bismut-(III)-Carboxylate und Subsaliolate zur Synthese telecheler Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)e, Polylactide und Polytrimethylencarbonate eignen. Außerdem konnten Copolymere aus Glykolid und Lactid,  $\epsilon$ -Caprolacton und Trimethylencarbonat,  $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid,  $\epsilon$ -Caprolacton und L-Lactid sowie A-B-A-Triblock-Copolymere aus  $\epsilon$ -Caprolacton, Glykolid und L-Lactid hergestellt werden. Bei den Copolymerisationen wurde eine Besonderheit gefunden. Der Anteil der alternierenden Diaden lag bei diesen Polymerisationen deutlich über dem zu erwartenden Wert für statistische Polymere (s. auch Kap. 5).

Des Weiteren wurden A-B-A-Triblock-Copolymere aus  $\epsilon$ -Caprolacton, Glykolid und L-Lactid sowie aus  $\epsilon$ -Caprolacton, Trimethylencarbonat und L-Lactid synthetisiert, die im Eintopfverfahren mit Diisocyanaten zu elastischen, thermoplastischen Multiblockcopolymeren umgesetzt wurden. Die Fähigkeit von Bismutverbindungen Polyadditionen zu katalysieren, spiegelt sich auch in ihrer industriellen Anwendung zur Synthese von Polyurethanen wieder.<sup>221-226</sup> Seit einigen Jahren untersucht Kricheldorf *et al.* zudem die Eignung von Bismutverbindungen für Polykondensationen.<sup>227-229</sup> Es konnte gezeigt

werden, dass sich nicht nur Bismut-(III)-Carboxylate und Subsaliolate sondern auch beispielsweise Bismut-(III)-oxid und Bismut-(III)-Chlorid als Katalysatoren für alkoholische Umesterungen eignen. Auf diese Weise wurden nicht nur sehr saubere telechelle aliphatischer Polyester sondern auch solche des Poly(ethylterephthalat)s und des Poly(butylterephthalat)s synthetisiert.

## 2. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung biologisch abbaubarer Polyester mit Hilfe von Bismutverbindungen. In diesem Rahmen wurden neben der Synthese von Bismutverbindungen in erster Linie die Eignung verschiedener Bismutverbindungen zur ringöffnenden Homo- und Copolymerisation von Lactonen, zyklischen Diestern und Carbonaten untersucht sowie die Eignung als Katalysatoren für die Synthese von hyperbranched Polyestern durch Polykondensation. Die Arbeit gliedert sich in vier Teile:

- 1.) Synthese des Single-Site-Initiators Diphenylbismutethoxid und Untersuchung seiner Eignung für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen am Beispiel von  $\epsilon$ -Caprolacton. Des Weiteren sollten die Synthesestufen Diphenylbismutbromid und Triphenylbismut auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden.
- 2.) Darstellung von Polytrimethylencarbonat mittels Diphenylbismutethoxid und Diphenylbismutbromid. Besonderen Wert sollte auf die Herstellung hoher Molekulargewichte gelegt werden. Dabei sollten die Aktivitäten sowie die Einflüsse der beiden Initiatoren auf die Endgruppen der Polymere untersucht werden.
- 3.) Untersuchung der Eignung von Diphenylbismutethoxid als Initiator und Katalysator für die Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid. Es sollte ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss des Diphenylbismutethoxids auf die Sequenz des Copolymers gelegt und dieser mit dem Standardkatalysator Zinnoctanoat verglichen werden.
- 4.) Synthese und Charakterisierung neuer aliphatischer hyperbranched Polyester durch  $a_2+b_3$ - sowie  $a_2+b_4$ -Polykondensationen. Dabei sollten zwei Aspekte verfolgt werden, zum einen die Suche nach geeigneten Synthesemethoden für biologisch abbaubare hyperbranched Polyester unter Verwendung von Bismutkatalysatoren und zum anderen die Untersuchung dieser Polykondensationen als repräsentative Beispiele für dreidimensionale Polykondensationen.



### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

#### 3.1 Einführung

Bislang wurden von Kricheldorf *et al.* eine ganze Reihe Untersuchungen zur ringöffnenden Polymerisation (ROP) von Lactonen, zyklischen Diestern und Trimethylencarbonaten mit Bismutverbindungen durchgeführt (s. auch Kap. 1.3.2).<sup>208-220</sup> Das Bismut wurde wegen seiner für Schwermetalle außergewöhnlich niedrigen Toxizität ausgesucht (s. Kap. 1.3.1). Verwendet wurden zu Beginn die im Handel erhältlichen Salze Bismutsubsalicylat und Bismut-(III)-Acetat sowie das aufgrund seiner guten Löslichkeit interessante Bismut-(III)-*n*-Hexanoat. Die Eignung dieser Verbindungen wurde mit der des Standardkatalysators Zinnoctanoat verglichen. Es wurden Homopolymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton, Lactid, Glykolid sowie verschiedene Copolymerisationen, darunter auch Blockcopolymerisationen, zur Synthese thermoplastischer Elastomere durchgeführt.

Dabei zeigte sich, dass das Aktivitätsprofil der verwendeten Bismutverbindungen zwei grundlegende Mängel aufweist. Zum einen verliefen alle mit Bismutverbindungen katalysierten Reaktionen deutlich langsamer als die mit Zinnoctanoat katalysierten Vergleichsreaktionen. Und zum anderen war es nicht möglich hohe Molekulargewichte ( $M_n > 40\,000$  Da) zu synthetisieren.

Daher war ein Ziel der vorliegenden Arbeit diese Probleme zu lösen. Von anderen Metallen ist bekannt, dass Single-Site-Initiatoren in der ROP von Lactonen besonders reaktiv sind und dass sich das Molekulargewicht mit ihnen gut steuern lässt.<sup>230-234</sup> Daher sollte ein Bismut-Single-Site-Initiator synthetisiert werden. Für diese Arbeit wurde Diphenylbismutethoxid ausgewählt, da dessen Synthese aus der Literatur bekannt und relativ einfach ist. Diphenylbismutethoxid wurde in drei Stufen über Triphenylbismut und Diphenylbismutbromid hergestellt. Da ähnliche Verbindungen des Zinns katalytische Aktivität gezeigt haben, wurden auch Diphenylbismutbromid und Triphenylbismut auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.<sup>235-240</sup>

Zur Untersuchung der Eignung dieser drei Bismutverbindungen als Initiatoren und Katalysatoren für die ROP wurde  $\epsilon$ -Caprolacton als Monomer eingesetzt. Dieses Monomer wurde ausgewählt, weil es eines der am wenigsten reaktiven Monomere ist. Daher eignet es sich für Aktivitätsvergleiche von Katalysatoren und es lassen sich gut Zeit/Umsatz-Kurven aufnehmen.

Beim Einsatz der drei Bismutverbindungen stellte sich auch die Frage, ob und auf welche Weise die Liganden in die Polymerkette eingebaut werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses auch in Zusammenhang mit dem Einsatz eines Coinitiators untersucht sowie ein Vergleich mit Zinnoctanoat angestellt.

#### 3.1.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Polymerisationen wurden in der Schmelze durchgeführt, um Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln zu vermeiden. Lediglich die bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktionen wurden in Lösung durchgeführt, damit der Reaktionsansatz bei fortgeschrittenem Umsatz nicht heterogen wird. Alle Reaktionen wurden nach Umsätzen von  $>97\%$  abgebrochen.

Als Coinitiator wurde Tetraethylenglykol verwendet, da dieses destillativ gut zu reinigen ist und anders als die höheren Oligo- und Poly(ethylenglykol)e, monodispers vorliegt und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein leicht zu detektierendes Signal liefert.

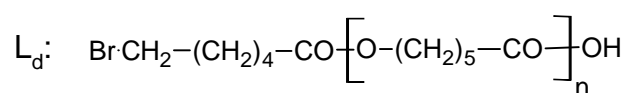
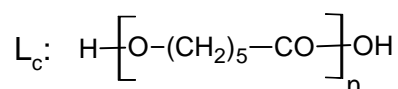
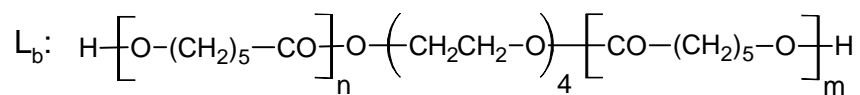
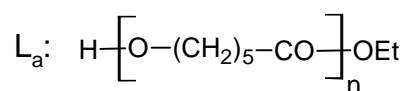
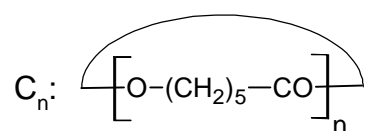
#### 3.1.2 NMR-Untersuchungen

Zur Zeit/Umsatz-Kontrolle wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  aufgenommen. Der Umsatz wurde über die Methylenprotonen des  $\epsilon$ -CL bei 2.6 ppm und des Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)s bei 2.3 ppm bestimmt. Außerdem konnten aus den Spektren Informationen über die Struktur der Polymerketten gewonnen werden. Hydroxyendgruppen wurden durch ihre Tieffeldverschiebung nach Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid identifiziert. Aus dem Verhältnis der Methylenprotonen des Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)s und dem Signal der jeweiligen Endgruppe wurde der Polymerisationsgrad bestimmt.

#### 3.1.3 MALDI-TOF MS Untersuchungen

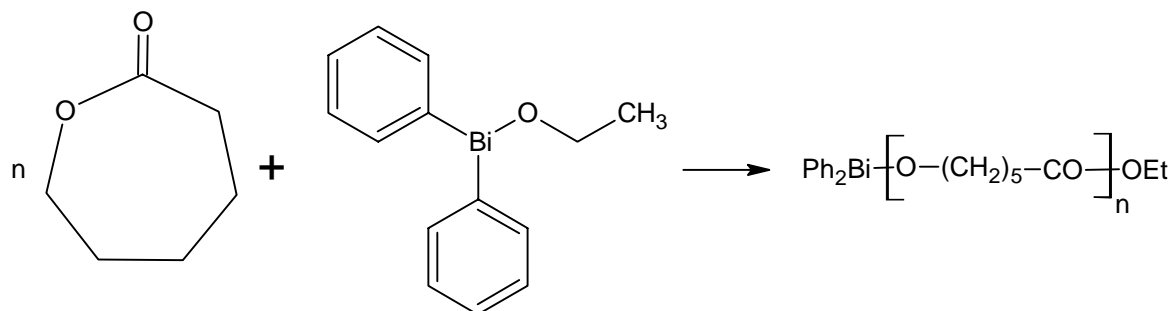
Zur Untersuchung der Polymerstruktur wurden MALDI-TOF Massenspektren aufgenommen. In Schema 3-1 sind die möglichen Produkte der durchgeführten Polymerisationen aufgeführt. Neben der Bildung von Zyklen ( $\text{C}_n$ ) ist der Einbau verschiedener Coinitiatoren möglich. Eingesetzt wurden EtOH, ( $\text{L}_a$ ) und TEG ( $\text{L}_b$ ). Zudem sind Spuren von Wasser oft nicht ganz zu vermeiden, was zur Struktur  $\text{L}_c$  führen kann. Bei der Verwendung von Diphenylbismutethoxid als Initiator ist außerdem der Einbau des Ethoxids in die Polymerkette möglich, was ebenfalls zur Struktur  $\text{L}_a$  führt. Wird Diphenylbismutbromid als Initiator eingesetzt, ist der Einbau des Bromids denkbar, was zur Struktur  $\text{L}_d$  führen würde.





Schema 3-1 Mögliche Produkte der ROP von  $\epsilon$ -CL und mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ,  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  bzw.  $\text{BiPh}_3$  mit bzw. ohne TEG und EtOH.

### 3.2 Ringöffnende Polymerisation mit Diphenylbismutethoxid



Schema 3-2 Ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -CL mit Diphenylbismutethoxid.

Ziel dieses Kapitels ist es, die Effizienz des Diphenylbismutethoxid bei der ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton zu untersuchen. Zunächst wurde geprüft ob sich das Molekulargewicht ( $M_n$ ) mit Diphenylbismutethoxid als Initiator über das Monomer/Initiator (M/I) Verhältnis steuern lässt.

In Tabelle 3-1 sind die in diesem Zusammenhang durchgeführten Polymerisationen aufgeführt. Durch einige Vorexperimente wurde 120 °C als geeignete Reaktionstemperatur ermittelt, um innerhalb eines Tages zu vollständigem Umsatz zu gelangen.

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-1 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bei 120 °C, Variation des M/I-Verhältnisses

| Nr.              | M/I     | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | $M_n^{\text{b)}}$ | $M_n^{\text{c)}}$<br>(berechn.) | $M_n^{\text{d)}}$<br>(korr.) | PD   |
|------------------|---------|-------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|------|
| 1 <sup>a)</sup>  | 50/1    | 0.5         | 66              | 0.26                          | 10 500            | 6 000                           | 7 000                        | 1.70 |
| 2                | 100/1   | 0.5         | 82              | 0.40                          | 20 000            | 11 500                          | 13 500                       | 1.73 |
| 3                | 150/1   | 0.5         | 86              | 0.47                          | 23 500            | 17 000                          | 16 500                       | 2.00 |
| 4                | 200/1   | 6.0         | 81              | 0.55                          | 23 500            | 22 000                          | 18 500                       | 1.87 |
| 5                | 300/1   | 6.5         | 80              | 0.75                          | 41 500            | 34 000                          | 30 000                       | 1.82 |
| 6A               | 400/1   | 8.0         | 82              | 0.68                          | 50 500            | 45 000                          | 35 500                       | 1.75 |
| 6B <sup>a)</sup> |         | 5.0         | 93              | 1.00                          | 61 000            |                                 | 44 000                       | 2.21 |
| 7A               | 600/1   | 24.0        | 86              | 1.01                          | 52 000            | 68 000                          | 36 500                       | 2.15 |
| 7B <sup>a)</sup> |         | 2.0         | 92              | 1.33                          | 97 000            |                                 | 68 000                       | 2.29 |
| 8A               | 1 000/1 | 24.0        | 97              | 1.12                          | 85 000            | 110 000                         | 50 000                       | 1.89 |
| 8B <sup>a)</sup> |         | 17.0        | 93              | 1.62                          | 120 000           |                                 | 85 000                       | 1.95 |
| 8C <sup>a)</sup> |         | 2.0         | 96              | 1.87                          | 160 000           |                                 | 110 000                      | 1.95 |

<sup>a)</sup> Unter Argon durchgeführt,  $\epsilon$ -CL zweifach getrocknet (s. 7.1.2).

<sup>b)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem M/I-Verhältnis für vollständigen Umsatz.

<sup>d)</sup> SEC-Messungen korrigiert mit Faktor 0.68.

Der Einfluss des M/I-Verhältnisses auf das Molekulargewicht wurde durch zwei Versuchsreihen untersucht. Zunächst wurde eine Serie von Versuchen mit einfach getrocknetem  $\epsilon$ -CL (s. 7.1.2) durchgeführt (Nr. 2-5, 6A, 7A, 8A). Das ermittelte Molekulargewicht stimmte aber nur für die niedrigen M/I-Verhältnisse mit dem berechneten Molekulargewicht überein. Nach zusätzlicher Trocknung des Monomers mittels Phosphorpentoxid (s. 7.1.2) und Einsatz von Argon statt Stickstoff als Schutzgas wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt (1, 6B, 7B, 8B, 8C). Unter diesen Bedingungen stimmten die durch SEC-Messungen ermittelten Molekulargewichte mit den Berechneten überein. Mit Diphenylbismutethoxid lässt sich also das Molekulargewicht bis zu Werten von über  $10^5$  Da über das M/I-Verhältnis steuern.

Die Struktur der Polymerketten wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektroskopie analysiert. Wie in Abbildung 3-1 zu sehen, fanden sich im NMR-Spektrum die Signale der ethylesterterminierten Polymerkette wieder.

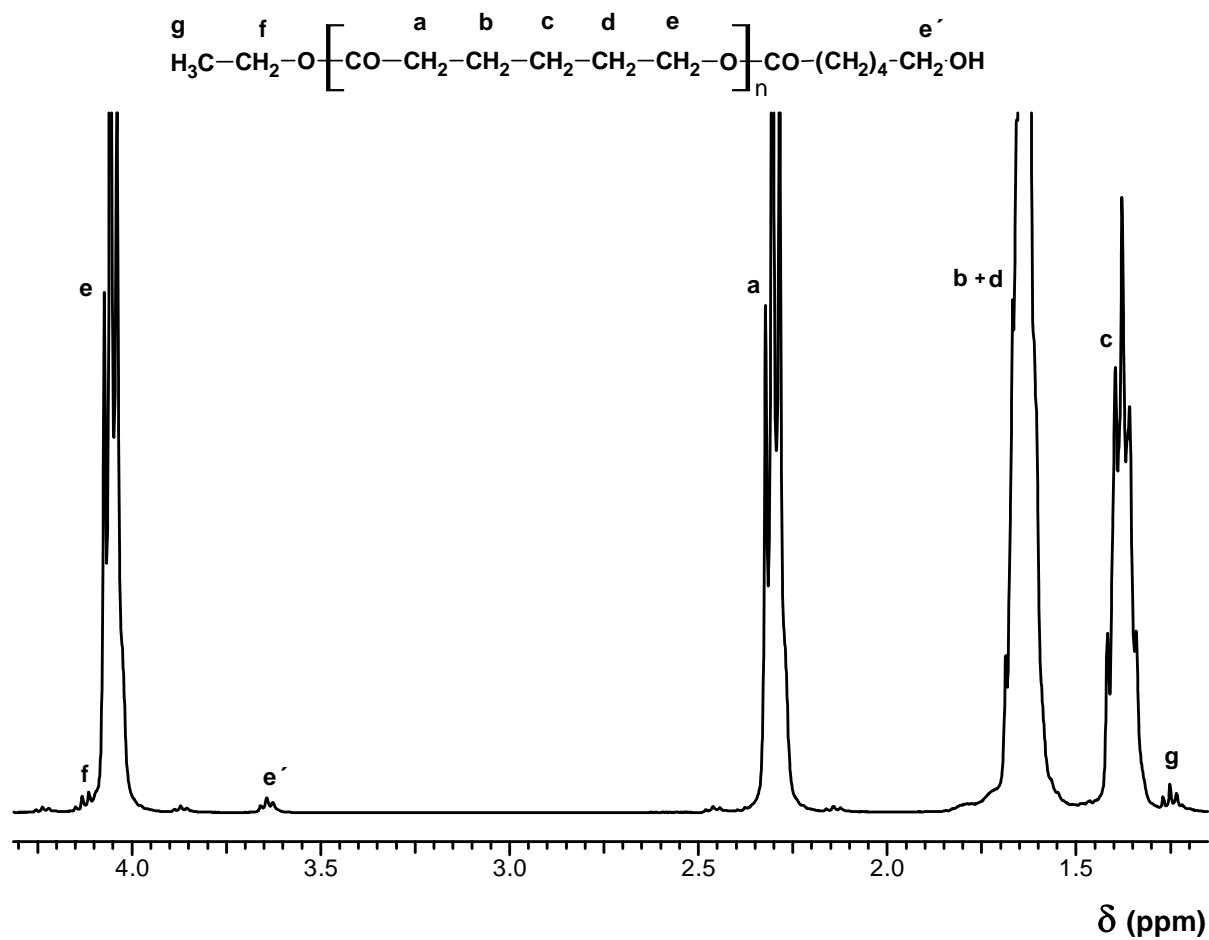


Abb. 3-1  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr.1 aus Tabelle 3-1.

Die MALDI-TOF Massenspektren bestätigen diese Struktur (s. Abb. 3-2). Außer der ethylesterterminierten Polymerkette ( $\text{L}_a$ , s. auch Kap. 3.1.3) finden sich lediglich einige oligomere Zyklen in den Spektren.

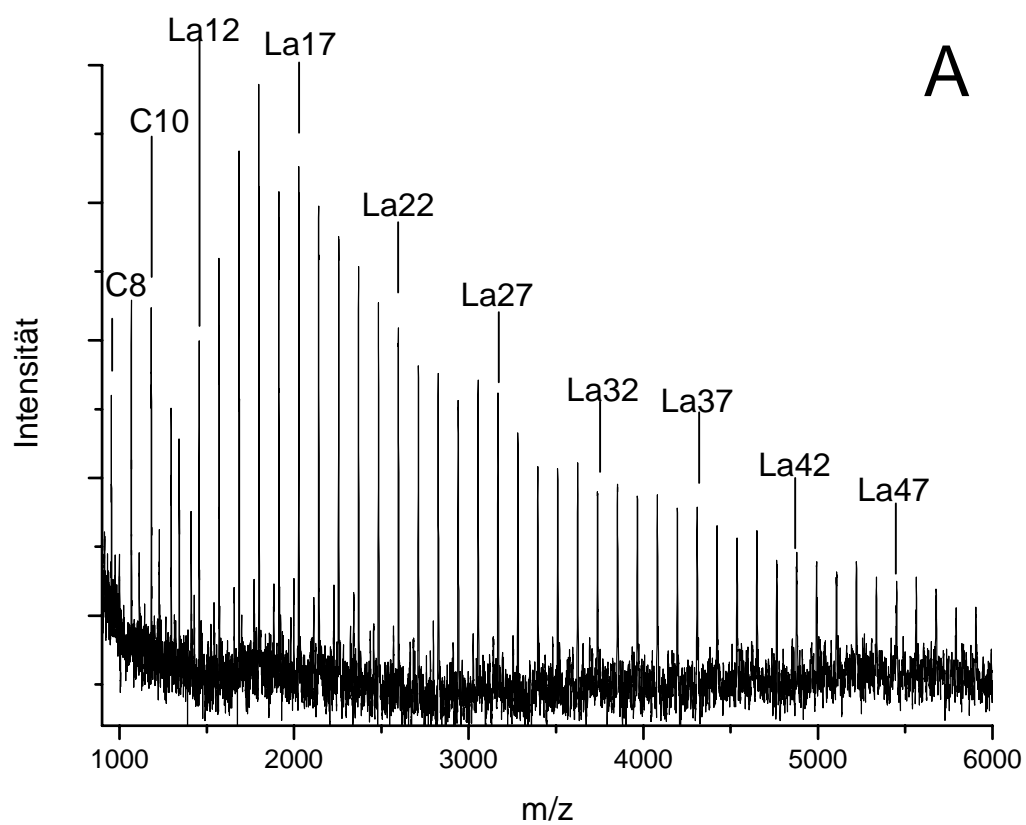


Abb. 3-2a MALDI-TOF des Polymers Nr.1 aus Tabelle 3-1.

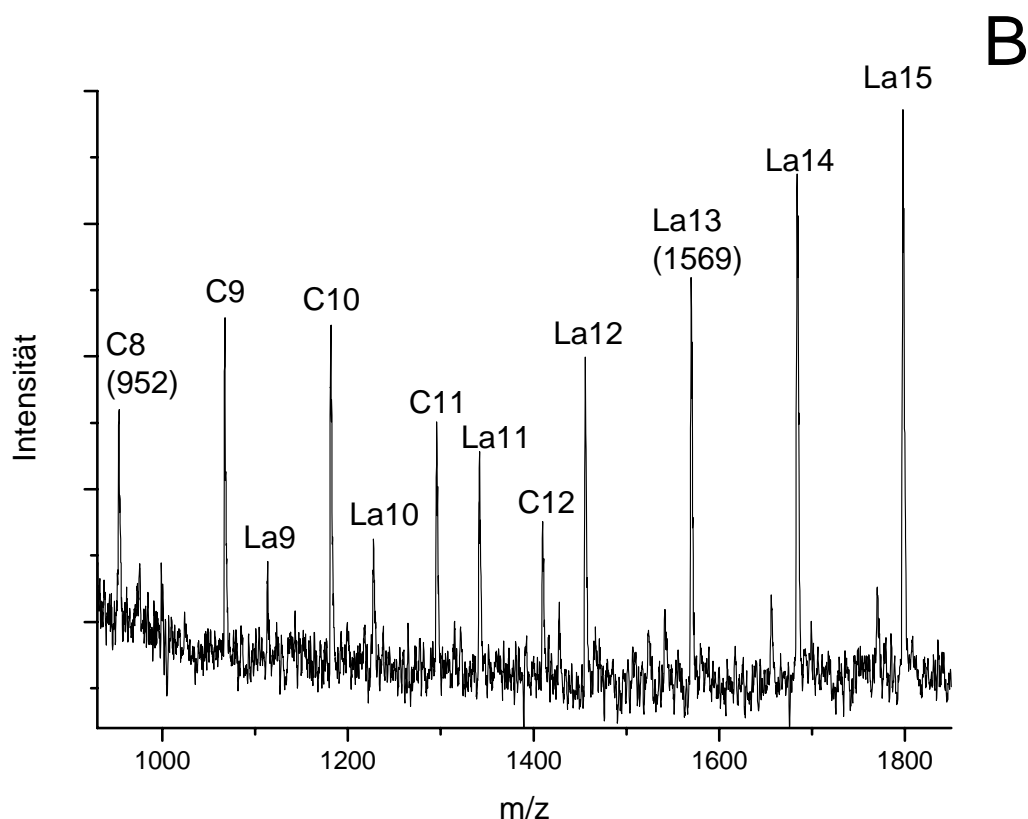
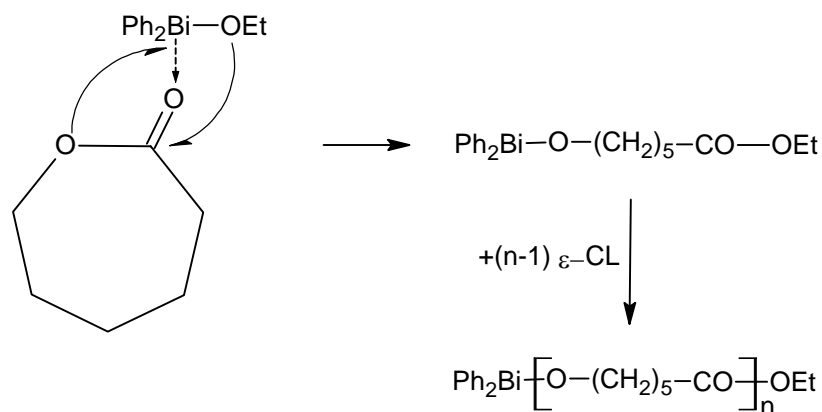


Abb. 3-2b Ausschnitt des MALDI-TOF des Polymers Nr.1 aus Tabelle 3-1.

Der Anteil der Oligomeren, zyklischer wie linearer, ist aber so gering, dass er nicht als separates Maximum in den SEC-Kurven erkennbar ist.

Diese Untersuchungsergebnisse bestätigen die Annahme, dass die ROP von  $\epsilon$ -CL mit Diphenylbismutethoxid nach dem im Kapitel 1.2.2 beschriebenen Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft (s. auch Schema 3-3).



Schema 3-3 Mechanismus der ROP von  $\epsilon$ -CL mit Diphenylbismutethoxid.

Um zu überprüfen, ob sich nicht doch auch mit den bislang verwendeten Bismutcarboxylaten hohe Molekulargewichte erzielen lassen, wurden vier Experimente mit Bismut(III)-acetat durchgeführt. Dieses wurde bereits für eine ganze Reihe ringöffnender Polymerisationen eingesetzt.<sup>209, 210</sup> Es wurde unter Argon mit zweifach getrocknetem  $\epsilon$ -Caprolacton gearbeitet. Als Coinitiator wurde Tetraethylenglykol eingesetzt. Wegen der geringeren Reaktivität des Bismutacetats wurden zusätzlich höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten angewandt.

Tab. 3-2 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ,  $M/I=1000/1$ ,  $M/CoI=1000/1$

| Nr. | T<br>(°C) | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | $M_n^{\text{a)}}$<br>(korr.) | PD  |
|-----|-----------|-------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-----|
| 1   | 120       | 13          | 87.0            | 1.15                          | 48 000                       | 2.2 |
| 2   |           | 40          | 87.5            | 0.96                          | 42 000                       | 2.2 |
| 3   | 150       | 3.0         | 86.0            | 0.88                          | 35 000                       | 2.1 |
| 4   |           | 7.0         | 86.5            | 0.85                          | 33 000                       | 2.1 |

<sup>a)</sup> Unter Argon durchgeführt,  $\epsilon$ -CL zweifach getrocknet (s. 7.1.2).

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem M/I-Verhältnis für vollständigen Umsatz..

<sup>c)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>d)</sup> SEC-Messungen korrigiert mit Faktor 0.68.

Bei allen Variationen der Temperatur und der Reaktionszeit zeigen die SEC-Messungen sowie die inhärenten Viskositäten, dass nicht das bei einer Kontrolle des Molekulargewichts über das M/I-Verhältnis zu erwartende Molekulargewicht erhalten wurde. Es ist also anzunehmen, dass Bismutcarboxylate nicht die nötige Reaktivität besitzen, um hochmolekulare Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)e zu synthetisieren.

Nachdem gezeigt wurde, dass sich Diphenylbismutethoxid zur Synthese von Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) mit definiertem Molekulargewicht eignet, wurde die Reaktivität des Katalysators genauer untersucht. Dazu wurden Vergleiche mit dem Standardkatalysator Zinnoctanoat sowie dem in bisherigen Studien eingesetzten Bismuthexanoat angestellt. Wie in Kapitel 1.3.2 beschrieben, wurden mit Bismuthexanoat bereits verschiedene Lactone sowie zyklische Diester ringöffnend polymerisiert. Bei allen diesen Untersuchungen war die Reaktivität des Bismuthexanoats deutlich geringer als die des Zinnoctanoats.<sup>208, 211, 215</sup>

Zum Vergleich der drei Katalysatoren wurden bei 120, 90 und 60 °C Zeit/Umsatz-Kurven aufgenommen. Bei den Experimenten mit Bismuthexanoat und Zinnoctanoat wurde zur

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

besseren Vergleichbarkeit der Katalysatoren als Coinitiator Ethanol zugesetzt. Die durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tab. 3-3 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ,  $\text{SnOct}_2$ , und  $\text{BiHex}_3$  mit  $\text{EtOH}$  als Coinitiator, Variation der Temperatur

| Nr. | Initiator                 | M/I   | M/CoI | T<br>(°C) | Zeit<br>(h) |
|-----|---------------------------|-------|-------|-----------|-------------|
| 1A  | $\text{SnOct}_2$          | 200/1 | 200/1 | 120       | 3.0         |
| 1B  | $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ |       | -     |           | 6.0         |
| 1C  | $\text{BiHex}_3$          |       | 200/1 |           | 24.0        |
| 2A  | $\text{SnOct}_2$          | 50/1  | 50/1  | 90        | 3.5         |
| 2B  | $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ |       | -     |           | 2.5         |
| 2C  | $\text{BiHex}_3$          |       | 50/1  |           | 7.0         |
| 3A  | $\text{SnOct}_2$          | 50/1  | 50/1  | 60        | 140         |
| 3B  | $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ |       | -     |           | 5.0         |
| 3C  | $\text{BiHex}_3$          |       | 200/1 |           | 220         |

Wie erwartet war Diphenylbismutethoxid deutlich aktiver als Bismuthexanoat. Dieser Zusammenhang zwischen Single-Site-Verbindungen und Carboxylaten wurde erst kürzlich für verschiedene Zinnalkoxide und Zinn-carboxylate festgestellt.<sup>121, 122, 243</sup> In Abbildung 3-3 sind die Zeit/Umsatz-Kurven der drei Katalysatoren bei 120 °C zu sehen.



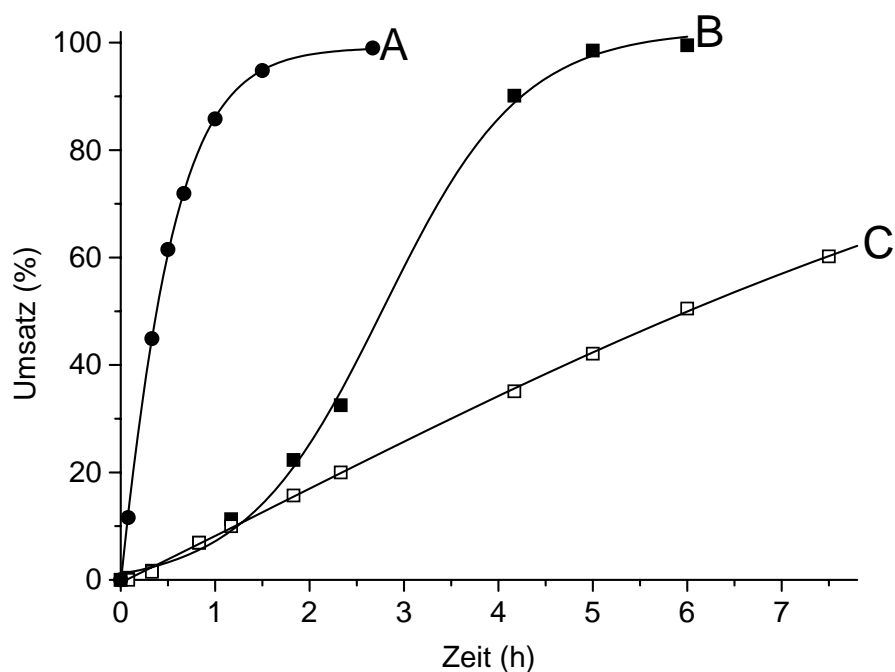


Abb. 3-3 Zeit/Umsatz-Kurven der Polymere Nr. 1A ( $\text{SnOct}_2 + \text{EtOH}$ ), 1B ( $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ), 1C ( $\text{BiHex}_3 + \text{EtOH}$ ) aus Tabelle 3-3,  $M/I=500/1$ ,  $M/\text{EtOH}=500/1$  bei  $120^\circ\text{C}$ .

Es ist deutlich zu sehen, dass das Diphenylbismutethoxid bei  $120^\circ\text{C}$  weniger reaktiv ist als das Zinnoctanoat. Bei  $90^\circ\text{C}$  sieht dies allerdings anders aus, dort ist Diphenylbismutethoxid der aktivere Katalysator (s. Abb. 3-4).

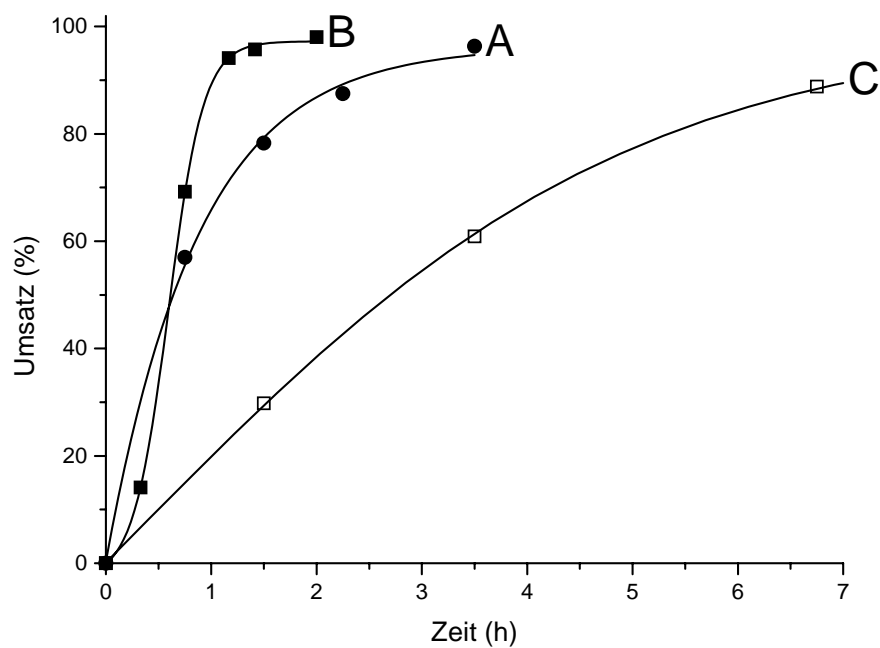


Abb. 3-4 Zeit/Umsatz-Kurven der Polymere Nr. 2A ( $\text{SnOct}_2 + \text{EtOH}$ ), 2B ( $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ), 2C ( $\text{BiHex}_3 + \text{EtOH}$ ) aus Tabelle 3-3,  $M/I=50/1$ ,  $M/\text{EtOH}=50/1$  bei 90 °C.

Die Polymerisationen bei 60 °C zeigen diesen Unterschied noch erheblich deutlicher (s. Abb. 3-5).

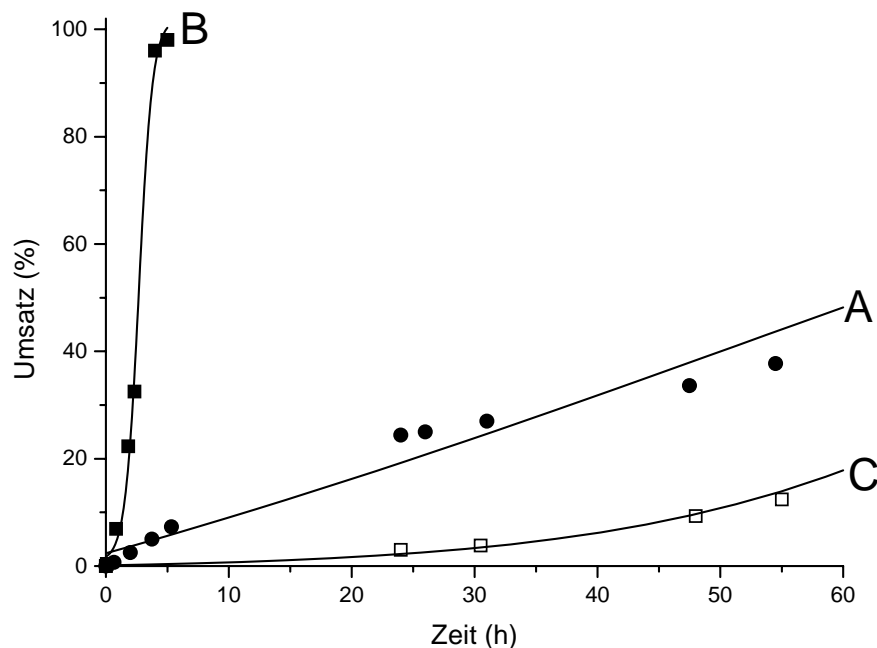


Abb. 3-5 Zeit/Umsatz-Kurven der Polymere Nr. 3A ( $\text{SnOct}_2 + \text{EtOH}$ ), 3B ( $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ), 3C ( $\text{BiHex}_3 + \text{EtOH}$ ) aus Tabelle 3-3,  $M/I=50/1$ ,  $M/\text{EtOH}=50/1$  bei  $60^\circ\text{C}$ .

Das Reaktivitätsverhältnis von Zinnoctanoat und Bismuthexanoat ändert sich nicht signifikant in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aufgrund der besonders hohen Aktivität des Diphenylbismutethoxids bei niedrigen Temperaturen wurden noch weitere Reaktionen bei  $40^\circ\text{C}$  sowie bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei  $40^\circ\text{C}$  wurde trotz des partiell auskristallisierenden Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)s innerhalb eines Tages ein vollständiger Umsatz erreicht. Die Reaktionen bei Raumtemperatur wurden in konzentrierter Lösung durchgeführt, um das entstehende Polymer in Lösung zu halten. Dabei wurde festgestellt, dass der Erfolg der Polymerisation entscheidend vom Lösungsmittel abhängt. Es wurden drei sehr unterschiedliche Lösungsmittel gewählt: Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan (DCM) und Toluol. Erwartet wurde, dass die Aktivität des Diphenylbismutethoxids durch die Donizität des Tetrahydrofurans behindert werden würde, indem es sich in Konkurrenz zum Monomeren an den Katalysator anlagert. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Eine Polymerisation wurde ausschließlich in THF (s. Abb. 3-6 Graph A) beobachtet. In DCM (Graph B) und in Toluol (Graph C) fand keinerlei Reaktion statt.

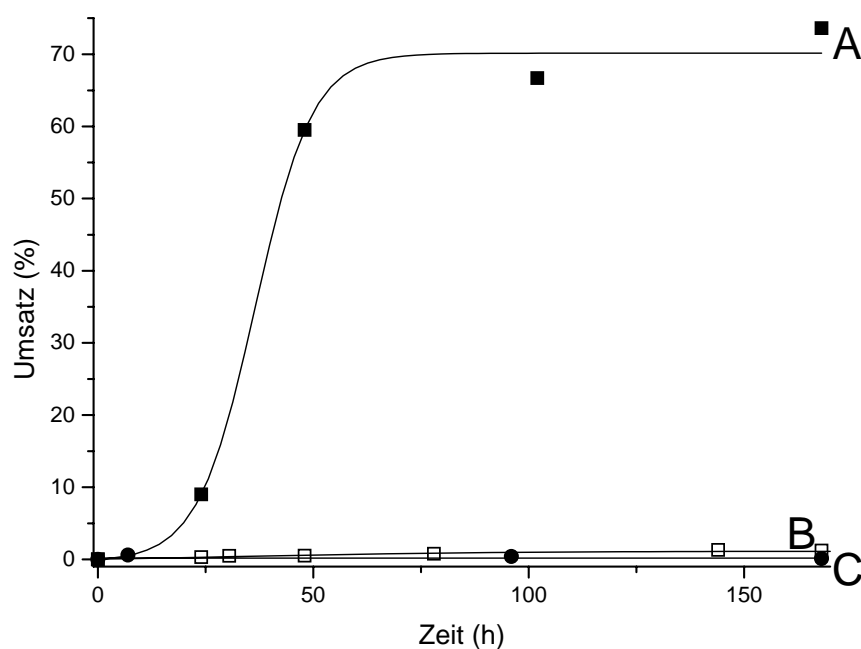


Abb. 3-6 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP in THF (A), DCM (B), Toluol (C) bei RT.

Eine Erklärung hierfür lässt sich in der Struktur des Katalysators finden. Wie viele Bismutverbindungen ist auch diese durch eine kettenartige Anordnung von Bismut und Sauerstoffatomen und eine schlechte Löslichkeit gekennzeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erste Röntgenstruktur des Diphenylbismutethoxids aufgenommen (s. Abb. 3-7).

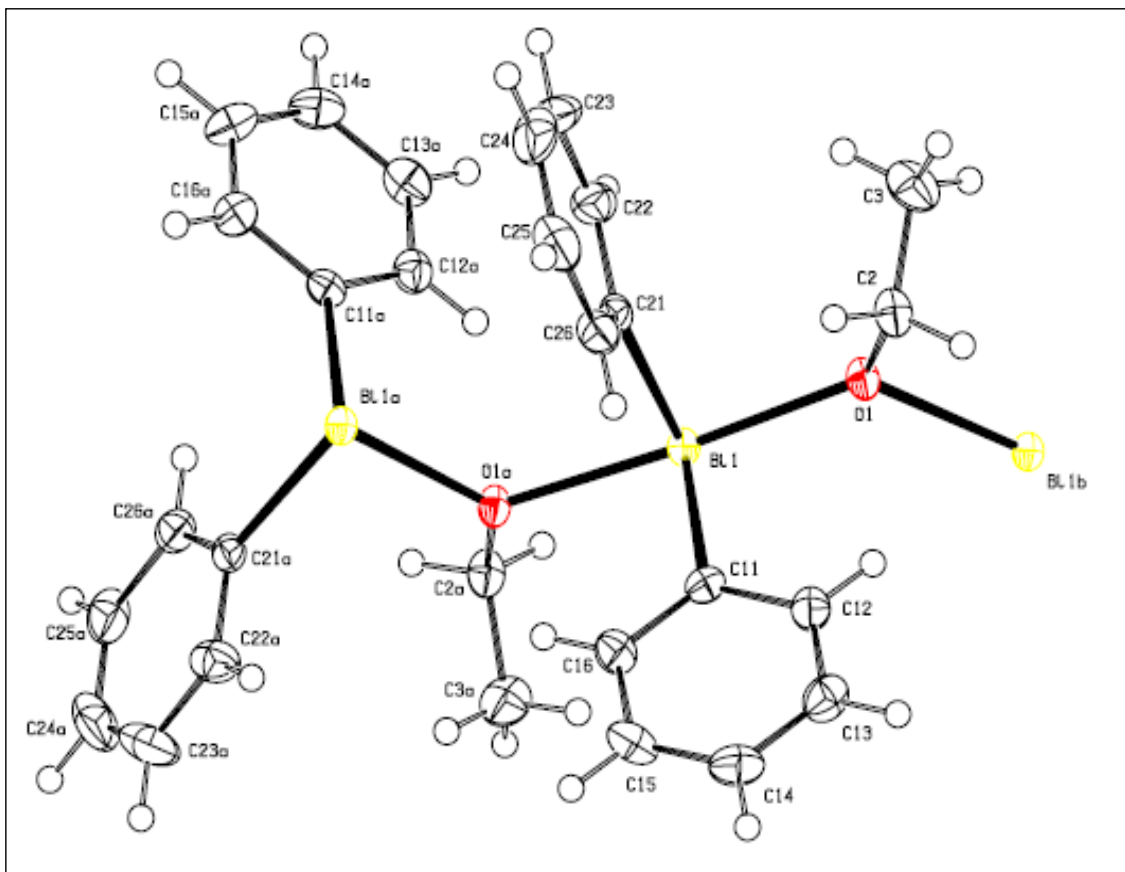


Abb. 3-7 Verfeinerte Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ , Wahrscheinlichkeitsellipsoide bei 50 %.

Die Röntgenstruktur zeigt, dass die Sauerstoffatome eine Brücke zwischen den Bismutatomen ausbilden. Damit kann die Wirkung des THFs so erklärt werden, dass es durch seine Koordination am Bismut diese Brücke aufbricht und damit den Zutritt des Monomers erleichtert. In diesem Zusammenhang ist auch die sigmoidale Form aller Zeit/Umsatz-Kurven des Diphenylbismutethoxids interessant. Diese weist deutlich auf einen der Polymerisation vorgelagerten Aktivierungsprozess hin.

Des Weiteren ist bemerkenswert, dass die MALDI-TOF Massenspektren auch bei Raumtemperatur noch zyklische Oligomere aufweisen. Das Massenspektrum des bei Raumtemperatur in THF dargestellten Polymers ist in Abbildung 3-8 zu sehen. Es weist nur etwas weniger Zyklen als die der bei 120 °C synthetisierten Polymere auf.

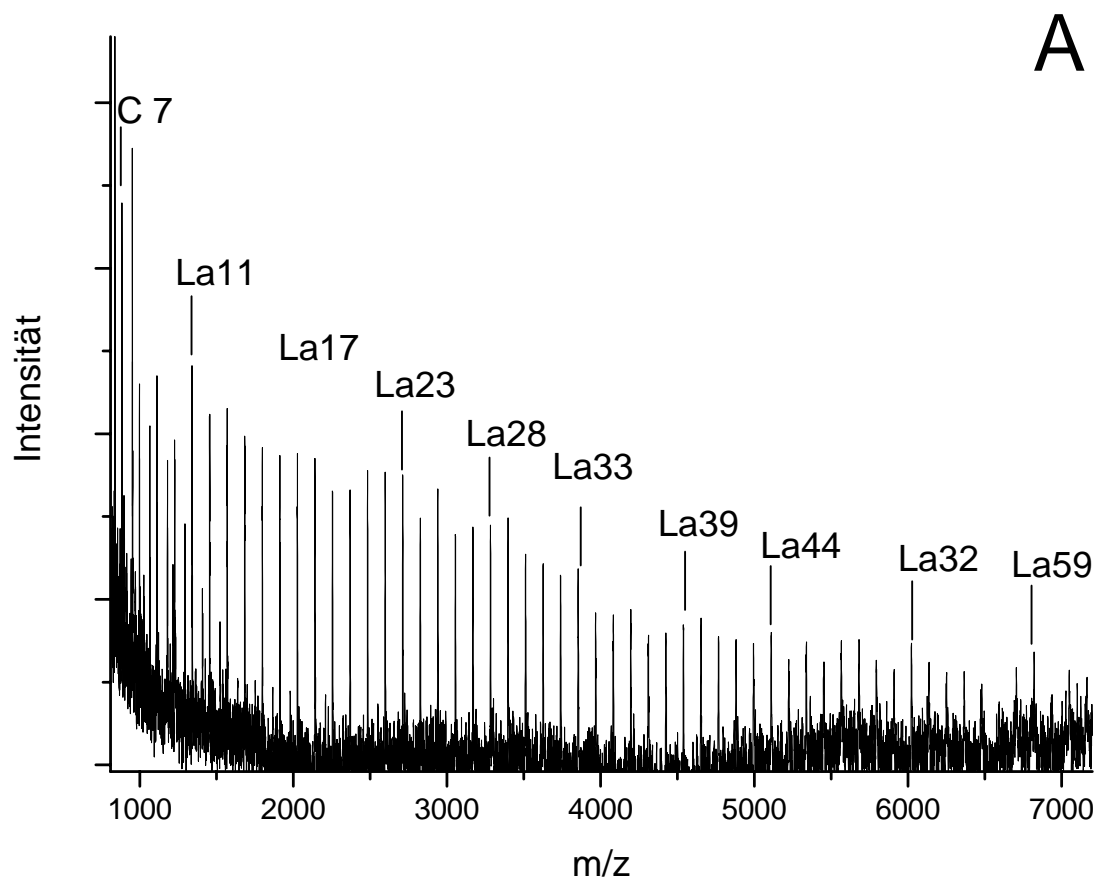


Abb. 3-8a MALDI-TOF des bei RT in THF hergestellten Polymers.

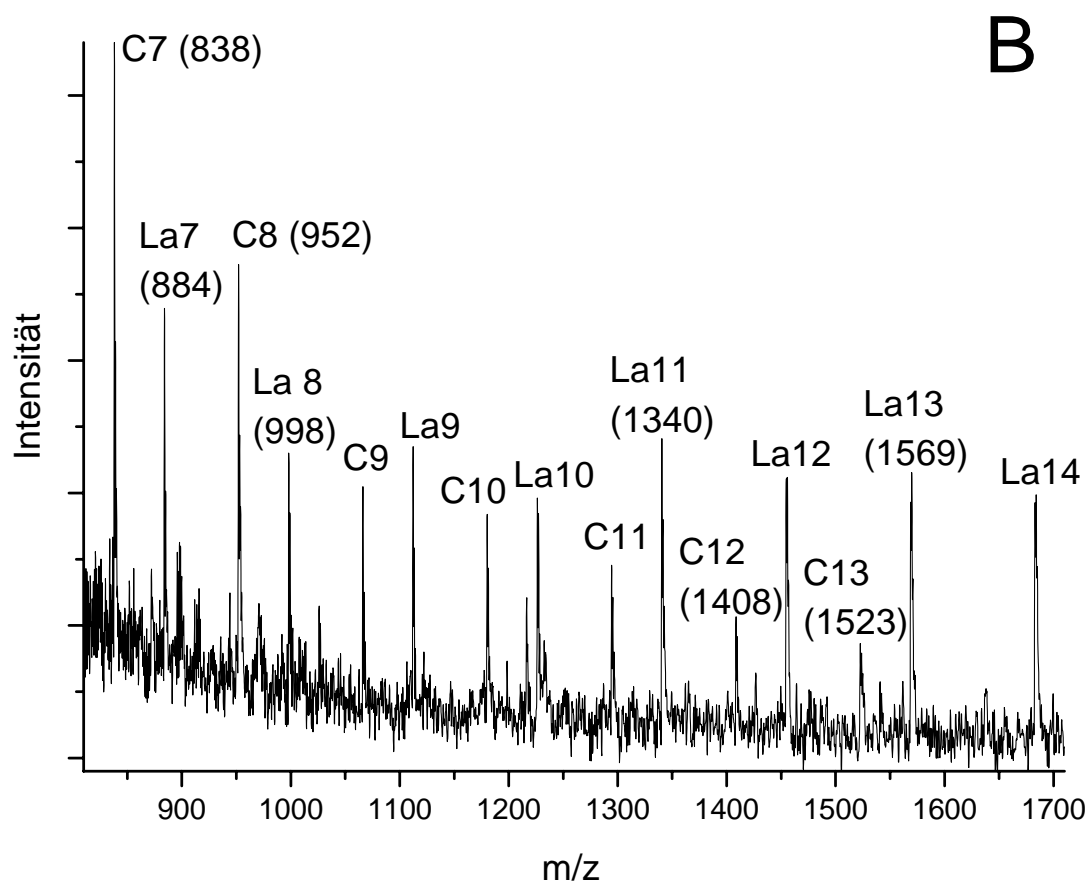


Abb. 3-8b Ausschnitt des MALDI-TOF des bei RT in THF hergestellten Polymers.

Zusammenfassend konnte also gezeigt werden, dass Diphenylbismutethoxid sich zur Regulation des Molekulargewichts bis hin zu hohen Molmassen eignet und eine gegenüber anderen Bismutverbindungen sehr hohe Reaktivität besitzt. Im Vergleich mit dem Zinnoctanoat ist Diphenylbismutethoxid bei Temperaturen von  $\leq 90$  °C deutlich reaktiver.

### 3.3 Ringöffnende Polymerisation mit Diphenylbismutbromid

Diphenylbismutbromid ist ein Edukt für die Synthese von Diphenylbismutethoxid. Daher war es von Interesse ob auch diese Verbindung sich als Initiator eignet. Verschiedene Zinn(II)- und Zinn(IV)chloride sowie Bor- und Aluminiumchloride und Bromide des Zinns haben sich bereits als katalytisch aktiv erwiesen.<sup>235, 237, 238, 241, 242</sup> In diesen Studien wurden für die Reaktion von Metallbromiden mit Lactonen  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Endgruppen gefunden, während bei der Reaktion von Zinnchloriden mit Lactid  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen nachgewiesen wurden, was auf einen Koordinations-Insertions-Mechanismus hindeutet. Deshalb war ein Ziel, den Mechanismus der mit Diphenylbismutbromid initiierten Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton zu beleuchten.

Zunächst wurde eine Versuchsreihe mit Variation des M/I-Verhältnisses durchgeführt. Als geeignete Reaktionstemperatur erwies sich 120 °C. Aufgrund der Ergebnisse des vorherigen Kapitels wurde zudem eine zweite Versuchsreihe mit Argon als Schutzgas durchgeführt.

Tab. 3-4 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  bei 120 °C, Variation des M/I-Verhältnisses und der Atmosphäre

| Nr. | M/I   | Atmos-<br>phäre | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | $M_n^{\text{a)}}$ | $M_n^{\text{b)}}$<br>(berechn.) | $M_n^{\text{c)}}$<br>(korr.) | PD   |
|-----|-------|-----------------|-------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|------|
| 1A  | 20/1  | N <sub>2</sub>  | 2           | 95              | 1.18                          | -                 | -                               | -                            | -    |
| 1B  |       | Argon           | 2           | 98              | 1.37                          | -                 | -                               | -                            | -    |
| 2A  | 50/1  | N <sub>2</sub>  | 3           | 99              | 1.17                          | 79 000            | 6 000                           | 54 000                       | 2.08 |
| 2B  |       | Argon           | 3           | 99              | 1.93                          | 210 000           |                                 | 140 000                      | 1.95 |
| 3A  | 100/1 | N <sub>2</sub>  | 5           | 98              | 1.50                          | 116 000           | 11 500                          | 80 000                       | 2.05 |
| 3B  |       | Argon           | 7           | 99              | 2.80                          | 310 000           |                                 | 210 000                      | 1.76 |
| 4A  | 200/1 | N <sub>2</sub>  | 8           | 99              | 1.61                          | 137 000           | 22 000                          | 94 000                       | 2.22 |
| 4B  |       | Argon           | 24          | 99              | 3.88                          | 416 000           |                                 | 283 000                      | 2.24 |
| 5A  | 400/1 | N <sub>2</sub>  | 30          | 95              | 1.78                          | 184 000           | 45 000                          | 113 000                      | 2.11 |
| 5B  |       | Argon           | 30          | 98              | 4.55                          | -                 |                                 | -                            | -    |
| 6A  | 600/1 | N <sub>2</sub>  | 30          | 98              | 1.75                          | 158 000           | 68 000                          | 107 000                      | 2.13 |
| 6B  |       | Argon           | 120         | 99              | 6.55                          | -                 |                                 | -                            | -    |
| 6C  |       | Argon           | 80          | 99              | 9.07                          | 740 000           |                                 | 500 000                      | 2.25 |

<sup>a)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem M/I-Verhältnis für vollständigen Umsatz..

<sup>c)</sup> SEC-Messungen korrigiert mit Faktor 0.68.



Die Ergebnisse der Viskositäts-Messungen sowie der SEC-Messungen zeigen deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und dem M/I-Verhältnis besteht. Sämtliche Molmassen liegen deutlich zu hoch, wachsen aber durchweg mit steigendem M/I-Verhältnis. In der Abbildung 3-9 ist dieser Zusammenhang dargestellt.

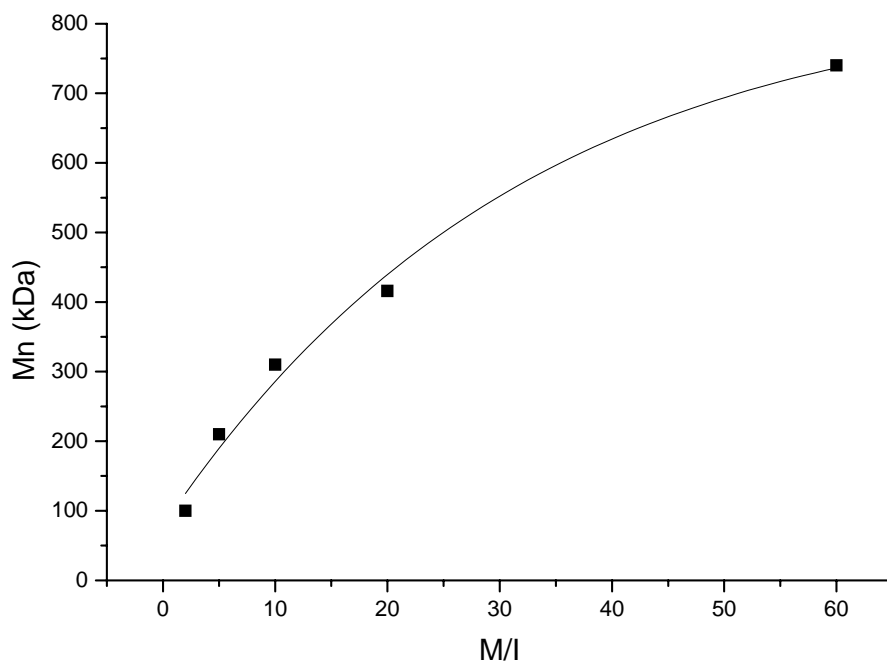


Abb. 3-9 Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und M/I-Verhältnis.

Die unter Stickstoff-Atmosphäre dargestellten Polymere besitzen wie erwartet deutlich niedrigere Molekulargewichte. Die Molmassen reichen nur bis 107 kDa, während die unter Argon-Atmosphäre hergestellten Polymere Molmassen bis 500 kDa erreichen.

Da diese Polymerisationen also stark von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden, wurde dieser Einfluss genauer untersucht. Dazu wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Auswirkung von Wasser und Sauerstoff auf das Molekulargewicht geprüft wurde.

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-5 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  bei 120 °C,  $M/I=50/1$ , Variation der Atmosphäre

| Nr. | Atmosphäre                   | M/H <sub>2</sub> O <sup>a)</sup> | M/Endgruppe <sup>b)</sup> | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) |
|-----|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1   | Luft                         | 435/1                            | 426/1                     | 1.20                          | 3.6         | 89              |
| 2   | Luft+Wasser                  | 75/1                             | 392/1                     | 1.05                          | 3.3         | 90              |
| 3   | N <sub>2</sub>               | -                                | 465/1                     | 1.17                          | 3.3         | 80              |
| 4   | O <sub>2</sub> <sup>c)</sup> | -                                | 667/1                     | 1.80                          | 3.0         | 85              |
| 5   | Argon                        | -                                | 714/1                     | 1.93                          | 3.0         | 90              |

<sup>a)</sup> Kalkuliert aus dem Volumen des Reaktionsgefäßes und der Luftfeuchtigkeit bzw. der zugegebenen Wassermenge.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Signale e und e' (s. Abb. 3-10).

<sup>c)</sup> O<sub>2</sub> wurde 5 min durch die Reaktionslösung geblasen.

Das aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelte Verhältnis des  $\epsilon$ -Caprolactons zu den CH<sub>2</sub>OH-Endgruppen sowie die inhärenten Viskositäten zeigen deutlich, dass Wasser das Molekulargewicht verringert. Je größer die Menge an anwesendem Wasser desto geringer ist die Molmasse des Polymers. Sauerstoff hingegen scheint keinen Einfluss auf die Reaktion zu haben. Da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zudem eine CH<sub>2</sub>OH-Endgruppe identifiziert werden konnten, ist anzunehmen, dass Wasser als Coinitiator fungierte (s. Abb. 3-10).

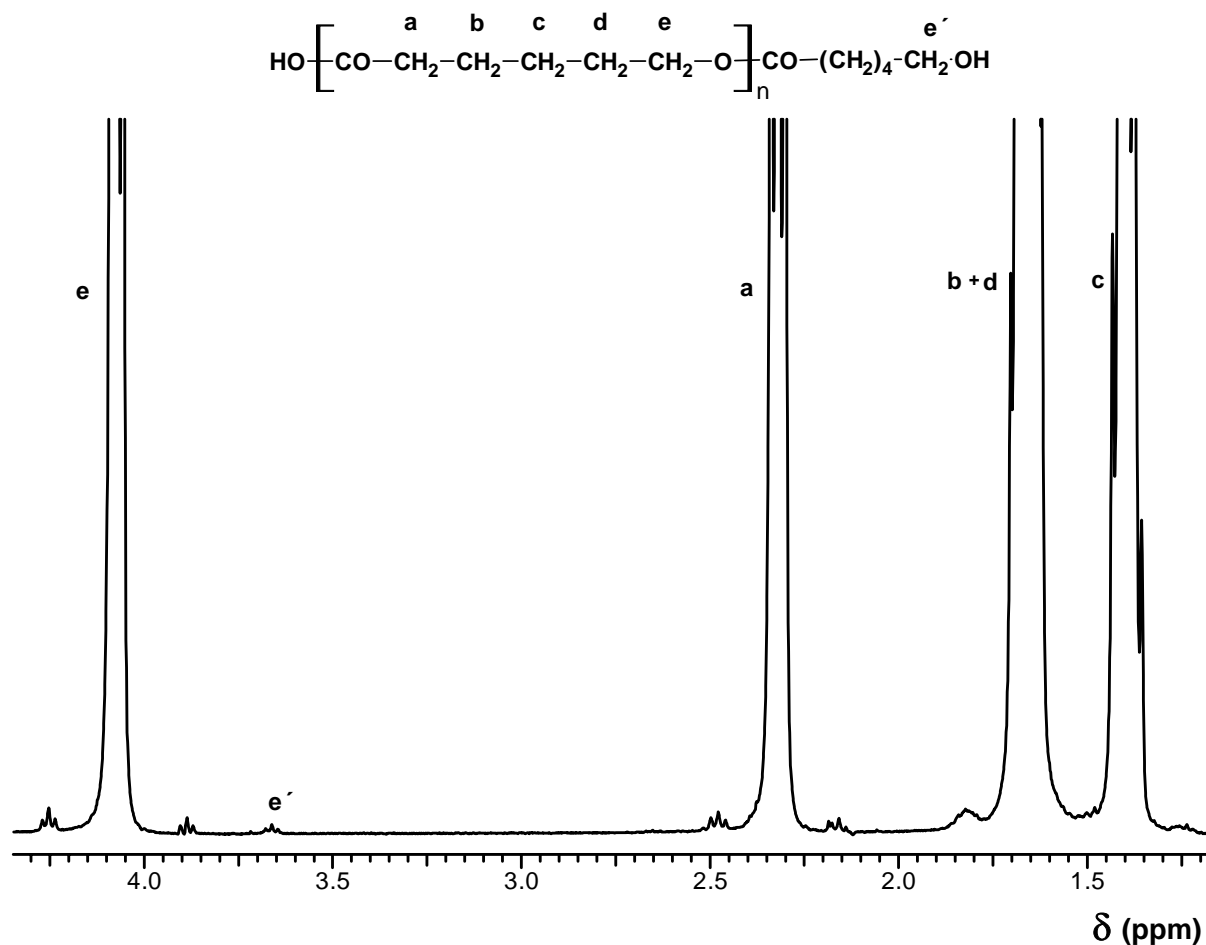


Abb.3-10  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr.2 aus Tabelle 3-5.

In den MALDI-TOF Massenspektren finden sich außerdem neben Zyklen (C, s. Schema 3-1) wasserterminierte Polymerketten ( $\text{L}_c$ ).

Daher wurde als nächstes geprüft, ob auch eine Cointiierung mit einem Alkohol und dadurch auch eine Kontrolle des Molekulargewichts möglich ist. Dazu wurde eine Versuchsreihe mit Tetraethylenglykol (TEG) als Cointiator durchgeführt (s. Tab. 3-6).

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-6 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  bei 120 °C,  $M/I=200/1$ , Variation des  $M/\text{CoI}$ -Verhältnisses ( $\text{CoI}=\text{TEG}$ ).

| Nr.             | $M/\text{CoI}$ | $M/\text{CoI}^{\text{a)}$ | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | $M_n^{\text{b)}$ | $M_n^{\text{c)}$<br>(berechn.) | $M_n^{\text{d)}$<br>(korr.) | PD   |
|-----------------|----------------|---------------------------|-------------|-----------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|------|
| 1               | 20/1           | 22/1                      | 6           | 49              | 0.14                          | 7 500            | 2 300                          | 5 000                       | 1.30 |
| 2               | 50/1           | 50/1                      | 6           | 65              | 0.24                          | 14 500           | 5 500                          | 10 000                      | 1.35 |
| 3               | 100/1          | 91/1                      | 6           | 73              | 0.31                          | 20 000           | 11 000                         | 13 500                      | 1.45 |
| 4               | 200/1          | 185/1                     | 6           | 81              | 0.51                          | 35 500           | 22 500                         | 25 000                      | 1.45 |
| 5               | 600/1          | 450/1                     | 7           | 89              | 1.07                          | 80 000           | 65 000                         | 55 000                      | 1.55 |
| 6 <sup>e)</sup> |                | 590/1                     | 24          | 90              | 1.13                          | 80 000           |                                | 55 000                      | 1.90 |
| 7               | 1000/1         | 770/1                     | 7           | 92              | 1.36                          | 91 000           | 110 000                        | 62 000                      | 2.10 |
| 8 <sup>e)</sup> |                | 830/1                     | 24          | 93              | 1.59                          | 95 000           |                                | 65 000                      | 2.30 |

<sup>a)</sup> Kalkuliert aus dem  $^1\text{H}$ -NMR über die Signale e und f aus Abbildung 3-11.

<sup>b)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem  $M/I$ -Verhältnis für vollständigen Umsatz.

<sup>d)</sup> SEC-Messungen korrigiert mit Faktor 0.68.

<sup>e)</sup>  $M/I=1000/1$ .

Die inhärenten Viskositäten und die Ergebnisse der SEC-Messungen zeigen, dass die Molekulargewichte grob dem  $M/\text{CoI}$ -Verhältnis folgen. Für die mittleren Verhältnisse ist die Übereinstimmung sehr gut, während die Molmassen für die Verhältnisse 20/1 und 50/1 um 100 % zu hoch liegen. Dieser Fehler resultiert aber zum Teil daraus, dass Polystyrol kalibrierte SEC-Messungen Molekulargewichte  $\leq 10\,000$  Da stärker überschätzen als die höheren.<sup>252</sup> Zusätzlich kommt es durch das Fällern zu einer weiteren Fraktionierung, da die lösliche Fraktion stets das niedrigere Molekulargewicht besitzt. Bemerkenswert ist zudem, dass durch den Einsatz eines  $M/I$ -Verhältnisses von 1000/1 ein höheres Molekulargewicht erhalten wird (s. Tab. 3-6 Nr.6/8), als bei einem Verhältnis von 200/1. Das eingesetzte  $M/\text{CoI}$ -Verhältnis findet sich im  $^1\text{H}$ -NMR wieder (s. Abb. 3-11).

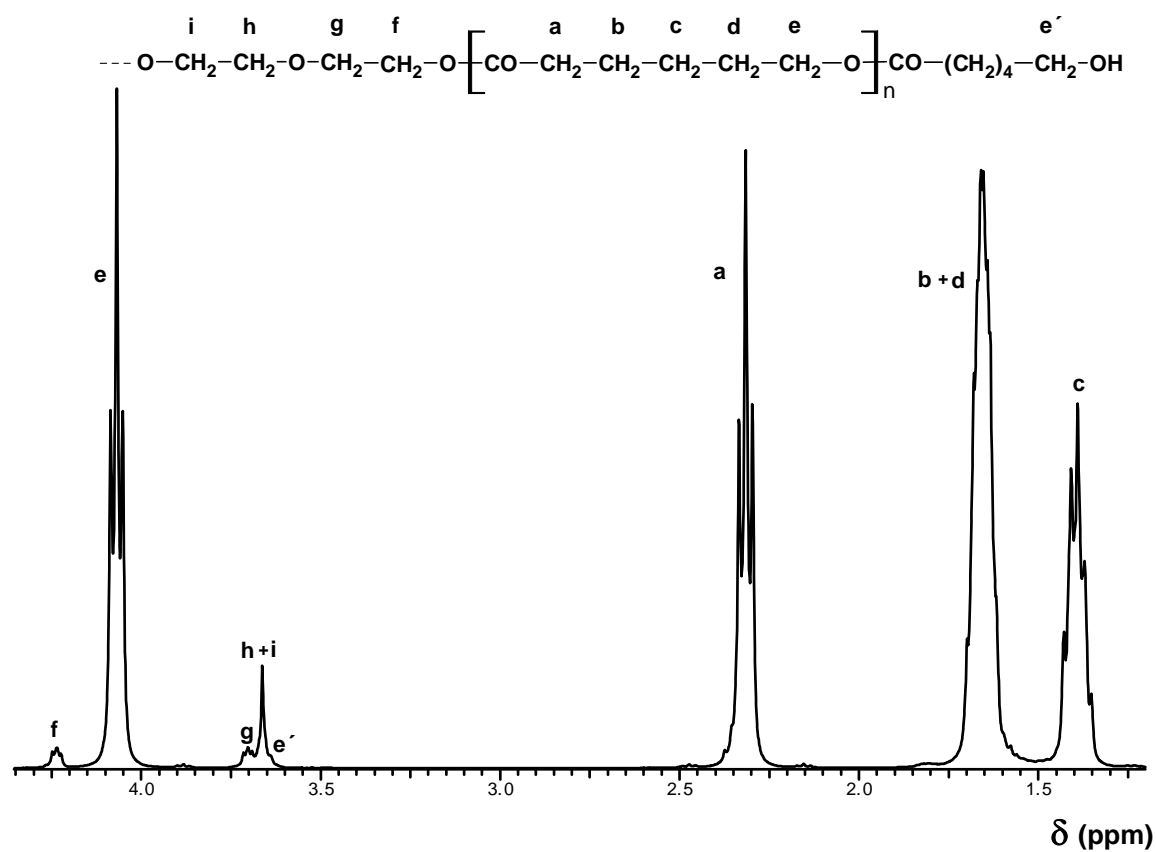


Abb. 3-11  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr.2 aus Tabelle 3-6.

Die in Schema 3-1 dargestellte Struktur  $\text{L}_b$  wurde auch in den MALDI-TOF Massenspektren (s. Abb. 3-12) der Polymere aus Tabelle 3-6 nachgewiesen.

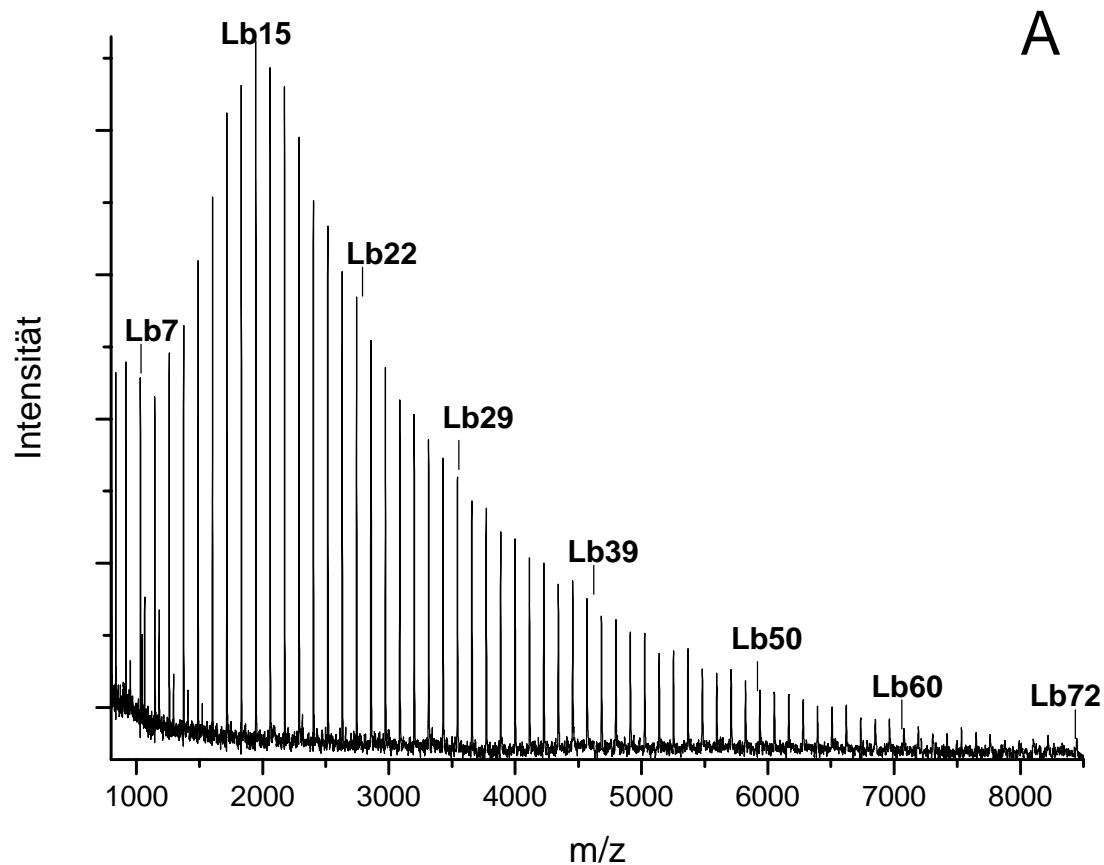


Abb. 3-12a MALDI-TOF des Polymers Nr.1 aus Tabelle 3-6.

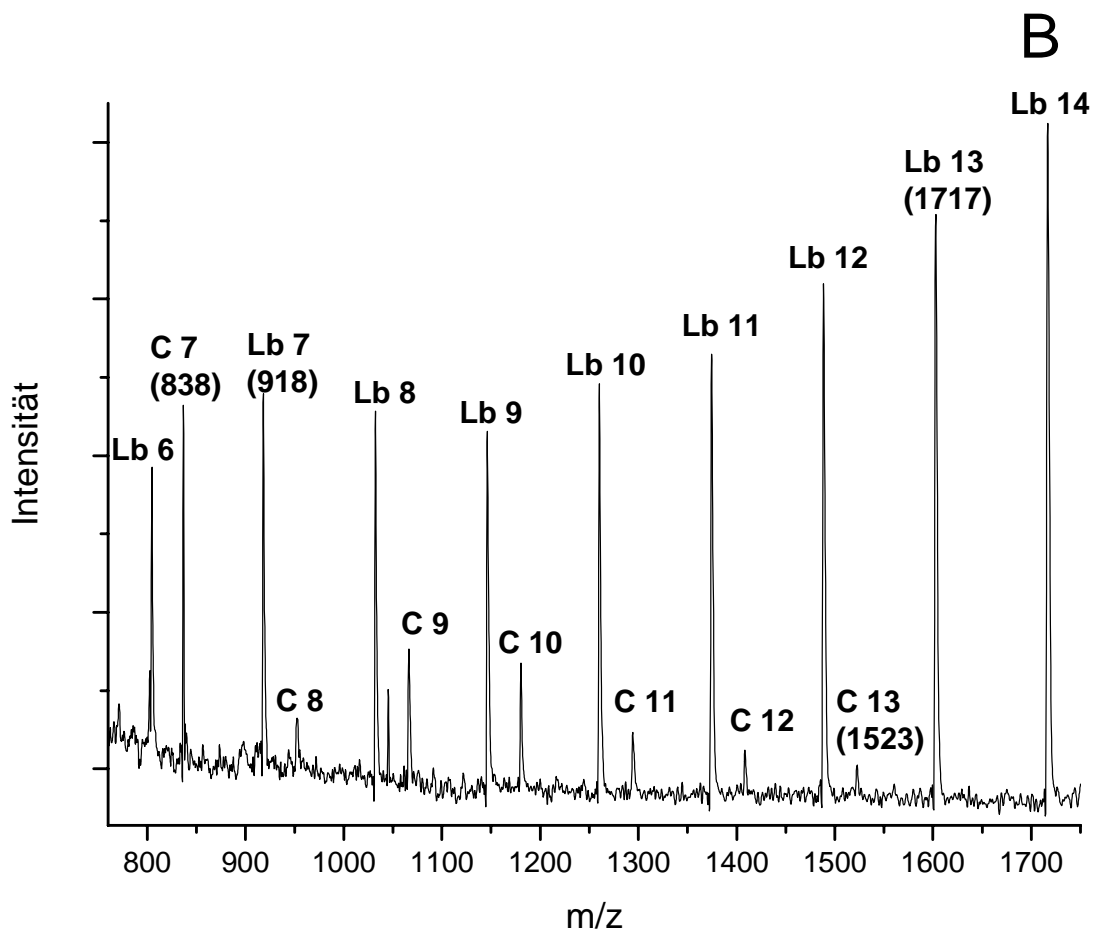


Abb. 3-12b Ausschnitt des MALDI-TOF des Polymers Nr.1 aus Tabelle 3-6.

Zusammenfassend wurde also gezeigt, dass mit dem Einsatz eines Coinitiators wie des TEG eine grobe Kontrolle des Molekulargewichts möglich ist und das TEG kovalent in die Kette eingebaut wird.

Die bisherigen Untersuchungen der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton mit Diphenylbismutbromid legen nahe, dass die Reaktion dem Koordinations-Insertions Mechanismus folgt (s. auch Kap. 1.2.2).

Folgende Ergebnisse sprechen dafür. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit reduziert das Molekulargewicht. Sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im MALDI-TOF Spektrum sämtlicher Polymere konnten keinerlei  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Endgruppen detektiert werden. Bei den ohne Coinitiator initiierten Reaktionen (s. Tab. 3-4) finden sich in den MALDI-TOF Spektren lediglich Zyklen (C). Da bei hohen Molekulargewichten aber die längeren Polymerketten nicht mehr im Massenspektrum zu sehen sind, kann daraus keine Aussage über die Endgruppen der hochmolekularen Fraktion gemacht werden. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind jedoch nur

$\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen nachweisbar. Dass es sich um  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen handelt, wurde dadurch bestätigt, dass das Signal durch Veresterung mit Trifluoressigsäureanhydrid nach tieferem Feld verschoben wird.

Um weitere Einsichten über die Reaktivität des Katalysators zu bekommen, wurden verschiedene Zeit/Umsatz-Kurven aufgenommen. Zunächst wurde ein Vergleich mit dem Standardkatalysator Zinnoctanoat vorgenommen. Dazu wurden bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (s. Abb. 3-13) sowie bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (s. Abb. 3-14) Vergleiche mit Zinnoctanoat und EtOH (Graph A) als Coinitiator sowie Diphenylbismutbromid mit (Graph C) und ohne EtOH (Graph B) angestellt.

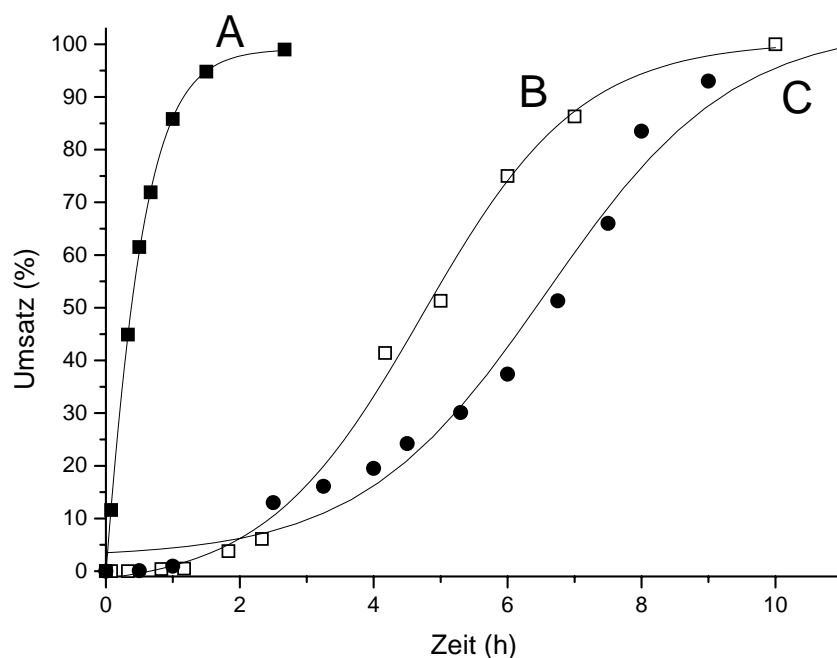


Abb. 3-13 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{SnOct}_2+\text{EtOH}$  (A),  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  (B),  $\text{Ph}_2\text{BiBr}+\text{EtOH}$  (C).



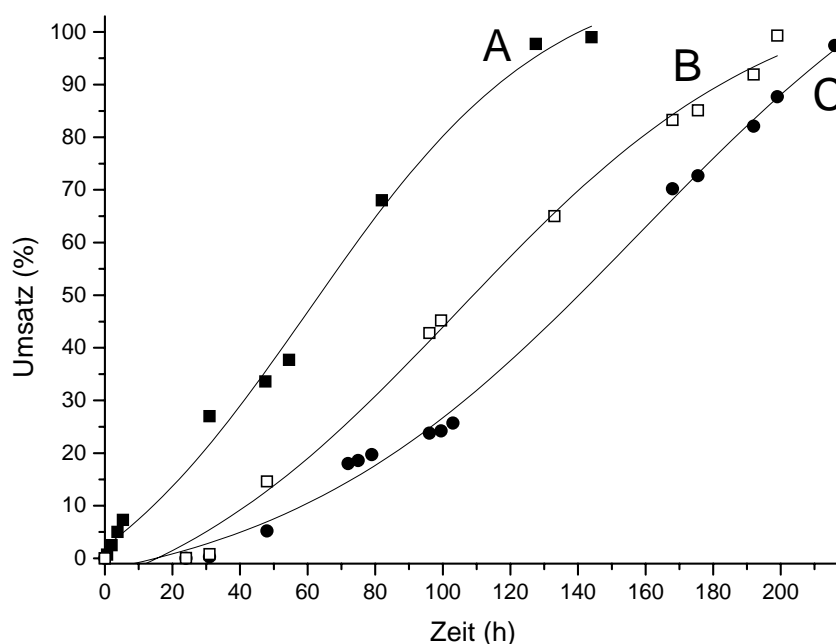


Abb. 3-14 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei 60 °C,  $\text{SnOct}_2 + \text{EtOH}$  (A),  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  (B),  $\text{Ph}_2\text{BiBr} + \text{EtOH}$  (C).

Die Experimente zeigen deutlich, dass das Zinnoctanoat eine höhere Reaktivität als das Diphenylbismutbromid besitzt. Dies ist im Unterschied zum Diphenylbismutethoxid auch bei 60 °C der Fall. Lediglich der Reaktivitätsunterschied ist bei 60 °C geringer. Bei 40 °C gab es keine Differenz mehr und das Diphenylbismutbromid führte ohne den Einsatz eines Coinitiators zu einer inhärenten Viskosität von 2.1, während mit Zinnoctanoat nur ein Wert von 0.67 erreicht wurde.

Äußert unerwartet war, dass die mit Diphenylbismutbromid und einem Coinitiator durchgeführten Polymerisationen langsamer waren als die ohne Coinitiator durchgeführten. Eine plausible Erklärung dieses Phänomens ist zurzeit nicht möglich und erfordert weitere Untersuchungen.

Als nächstes wurde untersucht welchen Einfluss das M/I-Verhältnis auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat (s. Abb. 3-15). Dazu wurden bei 120 °C Reaktionen mit M/I-Verhältnissen von 100/1 (B'), 200/1 (B) und 600/1 (B'') durchgeführt.

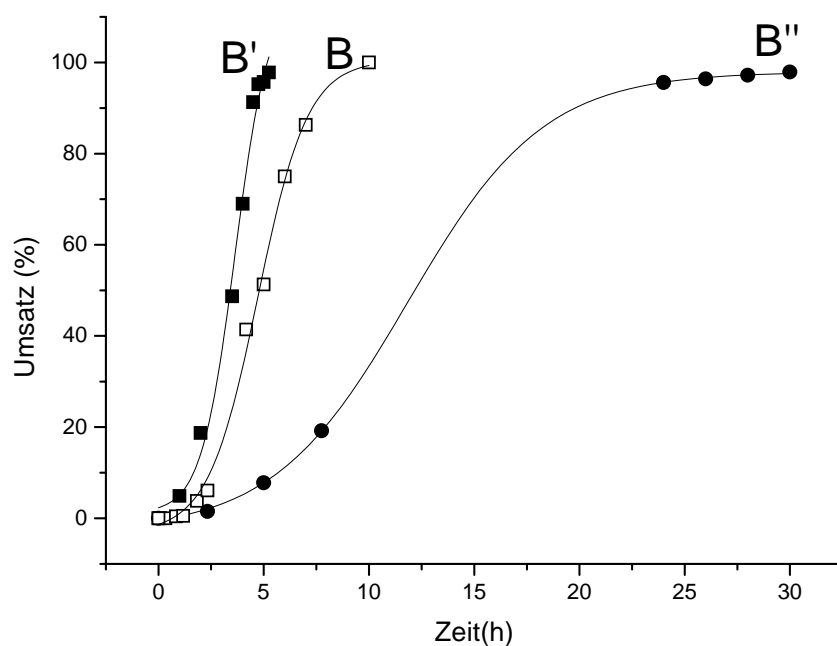


Abb. 3-15 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei 120 °C, Variation von M/I, 100/1=B', 200/1=B, 600/1=B''.

Die Zeit/Umsatz-Kurven zeigen, dass die Halbierung des M/I-Verhältnisses von 200/1 auf 100/1 die Polymerisation zwar beschleunigt, aber nicht verdoppelt. Ebenso verdreifacht die Änderung des M/I-Verhältnisses von 600/1 auf 200/1 die Polymerisation nicht. Der Faktor liegt nur bei ca. 2.4. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Polymerisationsrate genauso wie das Molekulargewicht zwar vom M/I-Verhältnis abhängt aber nicht in einem einfachen proportionalen Verhältnis.

Aufschlussreich ist zudem ein Vergleich verschiedener Bismutkatalysatoren. Dazu wurden bei 120 °C mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 Reaktionen mit Diphenylbismutethoxid (Graph E), Diphenylbismutbromid (Graph B), Bismut(III)-hexanoat mit EtOH (Graph D) und Bismut(III)-bromid (Graph F) (s. Abb. 3-16).

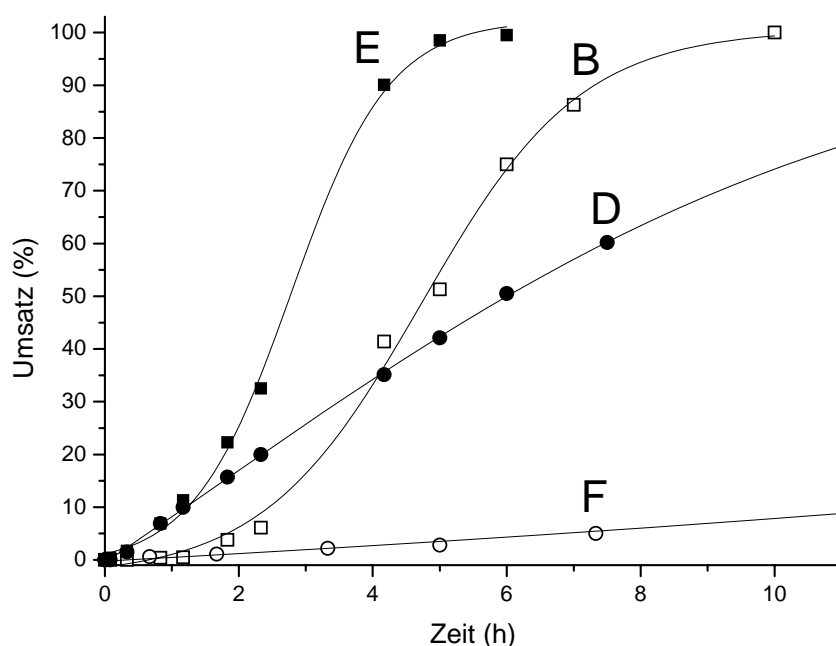


Abb. 3-16 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei 120 °C,  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  (E),  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  (B),  $\text{BiHex}_3+\text{EtOH}$  (D),  $\text{BiBr}_3$  (F).

Die Ergebnisse zeigen, dass Diphenylbismutbromid weniger reaktiv ist als Diphenylbismutethoxid jedoch deutlich reaktiver als Bismuthexanoat. Bismutbromid ist der mit Abstand unreaktivste der Katalysatoren. Dieses ist eine weitere Unterstützung für die Annahme, dass Diphenylbismutbromid initiierte ROPs nach dem Koordinations-Insertions Mechanismus verlaufen. Denn Bismutbromid ist zweifellos die stärkere Lewisäure und müsste daher bei einer Konkurrenz nach dem kationischen Mechanismus deutlich reaktiver sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich Diphenylbismutbromid besonders für die Synthese außergewöhnlich hoher Molekulargewichte (500 kDa) eignet. Durch die Zugabe eines Coinitiators lassen sich zudem die Struktur des Polymers und das Molekulargewicht regeln. Der genaue Ablauf der Polymerisationen mit Diphenylbismutbromid konnte aber an dieser Stelle noch nicht aufgeklärt werden. Alle Zeit/Umsatz-Kurven weisen jedoch wie beim Diphenylbismutethoxid eine sigmoidale Form auf. Dieses ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der eingesetzte Initiator oder Katalysator zunächst in einem der Polymerisation vorgelagerten Schritt aktiviert werden muss.

#### 3.4 Ringöffnende Polymerisation mit Triphenylbismut

Nach den erfolgreichen Polymerisationen mit Diphenylbismutbromid wurde auch das Edukt der Synthese von Diphenylbismutbromid untersucht, das Triphenylbismut. Es ist im Gegensatz zu Diphenylbismutbromid und Diphenylbismutethoxid bei Raumtemperatur an der Luft stabil. Ein weiterer Vorteil dieser Substanz ist zudem, dass sie im Handel erhältlich ist. Die ringöffnende Polymerisation von Lactid mit Tetraphenylzinn wurde bereits vor 20 Jahren veröffentlicht.<sup>239</sup> Damals war der Koordinations-Insertions Mechanismus jedoch noch nicht aufgeklärt und die analytischen Möglichkeiten waren sehr begrenzt, so dass keine Aussage zum Polymerisationsmechanismus gemacht wurde. Eine spätere Studie mit Tetraäthylzinn kam zu dem Schluss, dass das Tetraäthylzinn erst durch Spuren von Sauerstoff zur aktiven Spezies oxidiert wird. Zudem wurden auch Polymerisationen durch Cointiierung mit Benzylalkohol aktiviert.<sup>240</sup>

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse wie sich Triphenylbismut verhält. Die elektronische Struktur des Bismuts unterscheidet sich stark von der des Zinns. Anders als das Zinn besitzt das Bismut ein freies, nukleophiles Elektronenpaar im 7s (bzw.  $7s^2$ ) Orbital. Außerdem kann es leicht vom trivalenten in den pentavalenten Zustand wechseln. Diese Eigenschaft macht es theoretisch möglich, dass eine Polymerisation durch eine Koordination der Lactone an ein aktives Bismut(V)-Intermediat initiiert wird.

Daher war es ein Ziel dieser Arbeit zu untersuchen, ob Triphenylbismut die ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton katalysiert/initiiert und falls dem so ist, den Mechanismus zu erforschen.

Nachdem erste Vorversuche mit  $\epsilon$ -Caprolacton zeigten, dass das Triphenylbismut katalytisch aktiv ist und bei 120 °C innerhalb weniger Tage ein vollständiger Umsatz erreicht werden kann, wurden systematische Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde eine Versuchsreihe bei 120 °C durchgeführt, bei der das M/I-Verhältnis zwischen 20/1 und 1000/1 variiert wurde (s. Tab. 3-7).

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-7 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  bei 120 °C, Variation des M/I-Verhältnisses

| Nr. | M/I    | M/End-<br>gruppe <sup>a)</sup> | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | $M_n$ <sup>b)</sup> | $M_n$ <sup>c)</sup><br>(berechn.) | $M_n$ <sup>d)</sup><br>(korr.) | PD  |
|-----|--------|--------------------------------|-------------|-----------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----|
| 1   | 20/1   | 690/1                          | 24          | 89              | 1.93                          | 102 000             | 2 300                             | 70 000                         | 3.2 |
| 2   | 50/1   | 444/1                          | 24          | 87              | 2.14                          | 135 000             | 6 000                             | 92 000                         | 2.6 |
| 3   | 100/1  | 500/1                          | 24          | 89              | 2.51                          | 185 000             | 11 500                            | 125 000                        | 2.1 |
| 4   | 200/1  | 570/1                          | 42          | 85              | 2.78                          | 220 000             | 22 000                            | 150 000                        | 2.0 |
| 5   | 400/1  | 410/1                          | 42          | 87              | 3.29                          | 305 000             | 45 000                            | 210 000                        | 1.9 |
| 6   | 600/1  | 1700/1                         | 42          | 91              | 3.53                          | 350 000             | 68 000                            | 240 000                        | 1.9 |
| 7   | 1000/1 | 1800/1                         | 78          | 89              | 3.66                          | 380 000             | 110 000                           | 260 000                        | 1.9 |

<sup>a)</sup> Kalkuliert aus den Signalen e und e' des  $^1\text{H}$ -NMR (s. Abb. 3-20).

<sup>b)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem M/I-Verhältnis für vollständigen Umsatz.

<sup>d)</sup> SEC-Messungen korrigiert mit Faktor 0.68.

Die Untersuchung zeigt, dass auch bei hohen M/I-Verhältnissen innerhalb weniger Tage ein vollständiger Umsatz erreicht wird. Dabei nimmt das Molekulargewicht mit dem M/I-Verhältnis zu, aber es besteht wie schon beim Diphenylbismutbromid kein linearer Zusammenhang. Auch die Polydispersitäten liegen für eine lebende Polymerisation zu hoch. Es wurden zudem relativ hohe Molmassen bis 260 kDa erhalten. Da an diesem Punkt der Untersuchungen noch keine Aussagen zum Mechanismus getroffen werden konnten, wurde als nächstes geprüft ob, wie beim Diphenylbismutbromid auch, eine Coinitiierung durch Tetraethylenglykol möglich ist.

Dazu wurde eine Versuchsreihe mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 und M/CoI-Verhältnissen zwischen 20/1 und 1000/1 durchgeführt (s. Tab. 3-8, A-Serie). Die ermittelten Molekulargewichte lagen jedoch unter denen für eine Polymerisation nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus erwarteten Werten. Um zu überprüfen ob das relativ niedrige M/I-Verhältnis einen negativen Einfluss auf das Molekulargewicht hat, wurde eine zweite Serie mit einem Verhältnis von 1000/1 durchgeführt (s. Tab. 3-8, B-Serie).

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-8 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  bei 120 °C, Variation des M/CoI-Verhältnisses (M/I=200 bzw. 1000/1)

| Nr. <sup>a)</sup> | M/CoI   | M/TEG <sup>b)</sup> | Zeit (h) | Ausbeute (%) | $\eta_{\text{inh}}$ (dL/g) | $M_n$ <sup>c)</sup> | $M_n$ <sup>d)</sup> (berechn.) | $M_n$ <sup>e)</sup> (korr.) | PD  |
|-------------------|---------|---------------------|----------|--------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----|
| 1A                | 50/1    | 47/1                | 24       | 61           | 0.22                       | 12 000              | 6 000                          | 8 000                       | 1.4 |
| 1B                |         | 49/1                | 24       | 65           | 0.24                       | -                   |                                | -                           | -   |
| 2A                | 100/1   | 96/1                | 24       | 90           | 0.36                       | 22 000              | 11 500                         | 15 000                      | 1.5 |
| 2B                |         | 97/1                | 24       | 86           | 0.39                       | -                   |                                | -                           | -   |
| 3A                | 200/1   | 182/1               | 24       | 81           | 0.45                       | 32 000              | 22 000                         | 22 000                      | 1.6 |
| 3B                |         | 190/1               | 24       | 90           | 0.57                       | 35 000              |                                | 25 000                      | 1.7 |
| 4B                | 400/1   | 350/1               | 24       | 88           | 0.77                       | -                   | -                              | -                           | -   |
| 5A                | 600/1   | 460/1               | 24       | 86           | 0.89                       | 62 000              | 68 000                         | 43 000                      | 2.0 |
| 5B                |         | 550/1               | 48       | 87           | 0.91                       | 93 000              |                                | 50 000                      | 1.9 |
| 6A                | 1 000/1 | 830/1               | 24       | 92           | 1.26                       | 120 000             | 110 000                        | 81 000                      | 2.1 |
| 6B                |         | 880/1               | 52       | 93           | 1.70                       | 177 000             |                                | 118 000                     | 1.7 |

<sup>a)</sup> Die A-Serie wurden mit einem M/I von 200/1 und die B-Serie mit einem M/I von 1000/1 durchgeführt.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus den Signalen e und f des  $^1\text{H}$ -NMR (s. Abb. 3-18).

<sup>c)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>d)</sup> Kalkuliert aus dem M/I-Verhältnis für vollständigen Umsatz..

<sup>e)</sup> SEC-Messungen korrigiert mit Faktor 0.68.

Die mit einem M/I-Verhältnis von 1000/1 katalysierten Reaktionen führten zu durchweg höheren Molekulargewichten, als die mit einem Verhältnis von 200/1 katalysierten. In Abbildung 3-17 ist die Beziehung zwischen dem M/CoI-Verhältnis und dem Molekulargewicht dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit einem M/I-Verhältnis von 1000/1 synthetisierten Proben nahezu das zu erwartende Molekulargewicht besitzen, während bei einem M/I-Verhältnis von 200/1 besonders die hohen Molmassen zu niedrig liegen. Dieser Befund legt nahe, dass es auch eine direkte Reaktion zwischen dem Triphenylbismut und  $\epsilon$ -Caprolacton gibt.

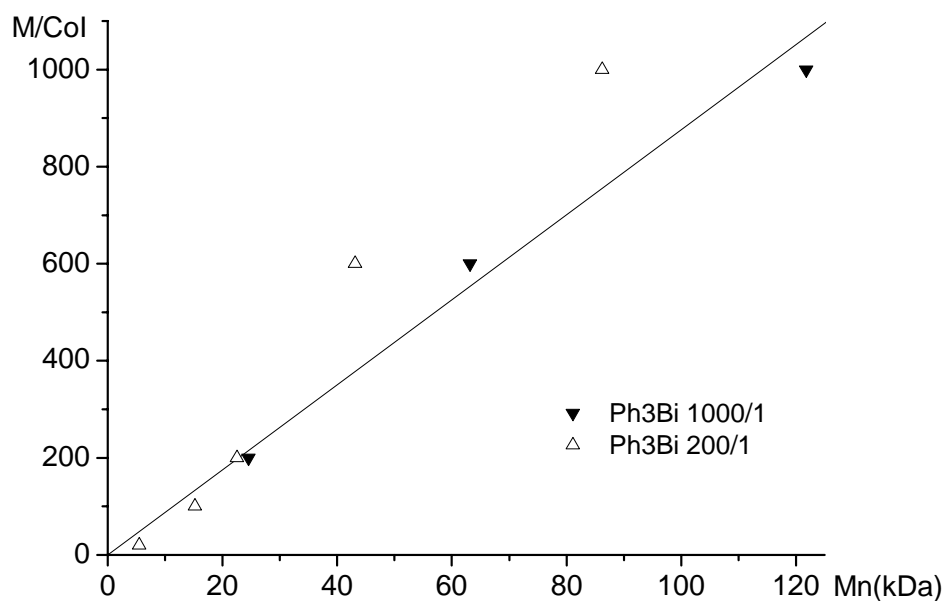


Abb. 3-17 Beziehung zwischen Molekulargewicht und  $M/CoI$  für eine ideale ROP und ermittelte Werte für  $M/I=200/1$  und  $M/I=1000/1$ .

Die MALDI-TOF Massenspektren und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen deutlich, dass das TEG in die Polymerkette eingebaut wurde. In Abbildung 3-18 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers Nr.1A aus Tabelle 3-8 dargestellt.

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

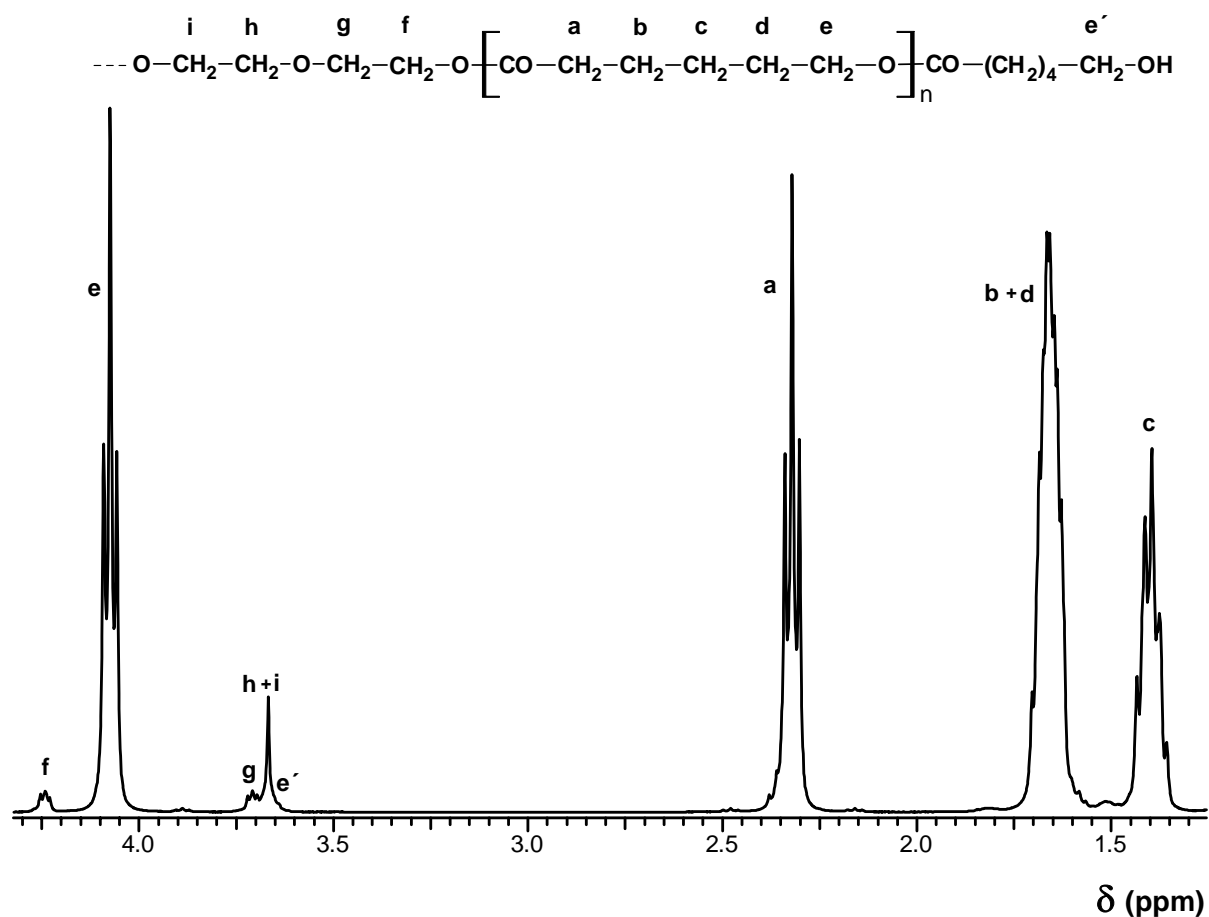


Abb. 3-18  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr. 1A aus Tabelle 3-8.

Die Massenspektren weisen neben dieser Kette  $\text{L}_b$  (s. Schema 3-1) lediglich einige Oligomere Zyklen (C) auf (s. Abb. 3-19).



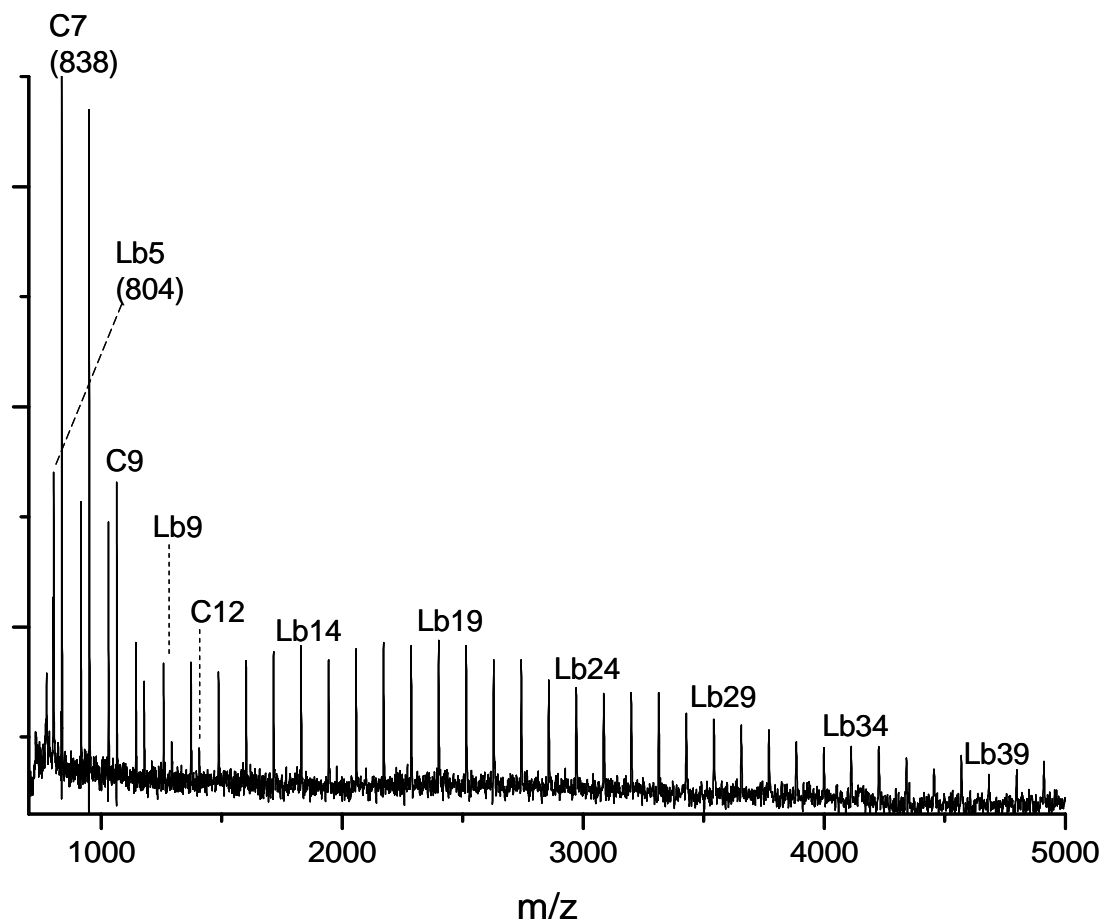


Abb. 3-19 MALDI-TOF des Polymers Nr.1A aus Tabelle 3-8.

Mit Hilfe eines Coinitiator lässt sich also durch Triphenylbismut das Molekulargewicht grob regeln und der Coinitiator einbauen. Unklar ist jedoch, ob der Mechanismus analog dem des Zinnoctanoats und ähnlicher Katalysatoren abläuft.

Daher wurden im Folgenden die Stabilität des Triphenylbismuts und seine Interaktion mit Verunreinigungen untersucht. Zunächst wurde unter verschiedenen Atmosphären und mit Zusatz von Wasser polymerisiert. Diese Reaktionen wurden ebenfalls bei 120 °C durchgeführt. Als M/I-Verhältnis wurde, um mögliche Endgruppen besonders gut identifizieren zu können, 20/1 gewählt.

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-9 ROP von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  bei 120 °C,  $M/I=50/1$ , Variation der Atmosphäre

| Nr. | Atmosphäre                   | M/H <sub>2</sub> O <sup>a)</sup> | M/Endgruppe <sup>b)</sup> | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | Zeit<br>(h) | Ausbeute<br>(%) |
|-----|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1A  | Luft                         | 400/1                            | 113/1                     | 0.51                          | 6.5         | 73              |
| 1B  |                              | 400/1                            | 144/1                     | 0.74                          | 5.0         | 72              |
| 2   | Luft+Wasser                  | 60/1                             | 78/1                      | 0.42                          | 3.5         | 89              |
| 3   | Argon+Wasser                 | 70/1                             | 177/1                     | 0.68                          | 4.5         | 85              |
| 4   | N <sub>2</sub>               | -                                | 171/1                     | 0.84                          | 6.5         | 65              |
| 5A  | O <sub>2</sub> <sup>c)</sup> | -                                | 222/1                     | 0.77                          | 7.0         | 83              |
| 5B  |                              | -                                | 227/1                     | 0.82                          | 17          | 84              |
| 6A  | Argon                        | -                                | 690/1                     | 1.73                          | 24          | 89              |
| 6B  |                              | -                                | 714/1                     | 1.93                          | 24          | 91              |

<sup>a)</sup> Kalkuliert aus dem Volumen des Reaktionsgefäßes und der Luftfeuchtigkeit bzw. der zugegebenen Wassermenge.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Signale e und e' (s. Abb. 3-20).

<sup>c)</sup> O<sub>2</sub> wurde 5 min durch die Reaktionslösung geblasen.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 3-9 ist deutlich zu erkennen, dass Spuren von Wasser die Polymerisation beschleunigen und das Molekulargewicht reduzieren. Anders als bei den Polymerisationen mit Diphenylbismutbromid hat bei den Reaktionen mit Triphenylbismut die Anwesenheit von Sauerstoff erheblichen Einfluss auf das Molekulargewicht und die Reaktionszeit. Beides verringert sich durch die Anwesenheit von Sauerstoff. Hier scheinen also nicht nur die Cointiierung mit Wasser sondern auch oxidative Vorgänge eine Rolle zu spielen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spekren lassen sich CH<sub>2</sub>OH-Endgruppen identifizieren, deren Verhältnis zum Monomeren sich auch in den Viskositäten widerspiegelt. In Abbildung 3-20 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymeren Nr.1A aus Tabelle 3-9 dargestellt.

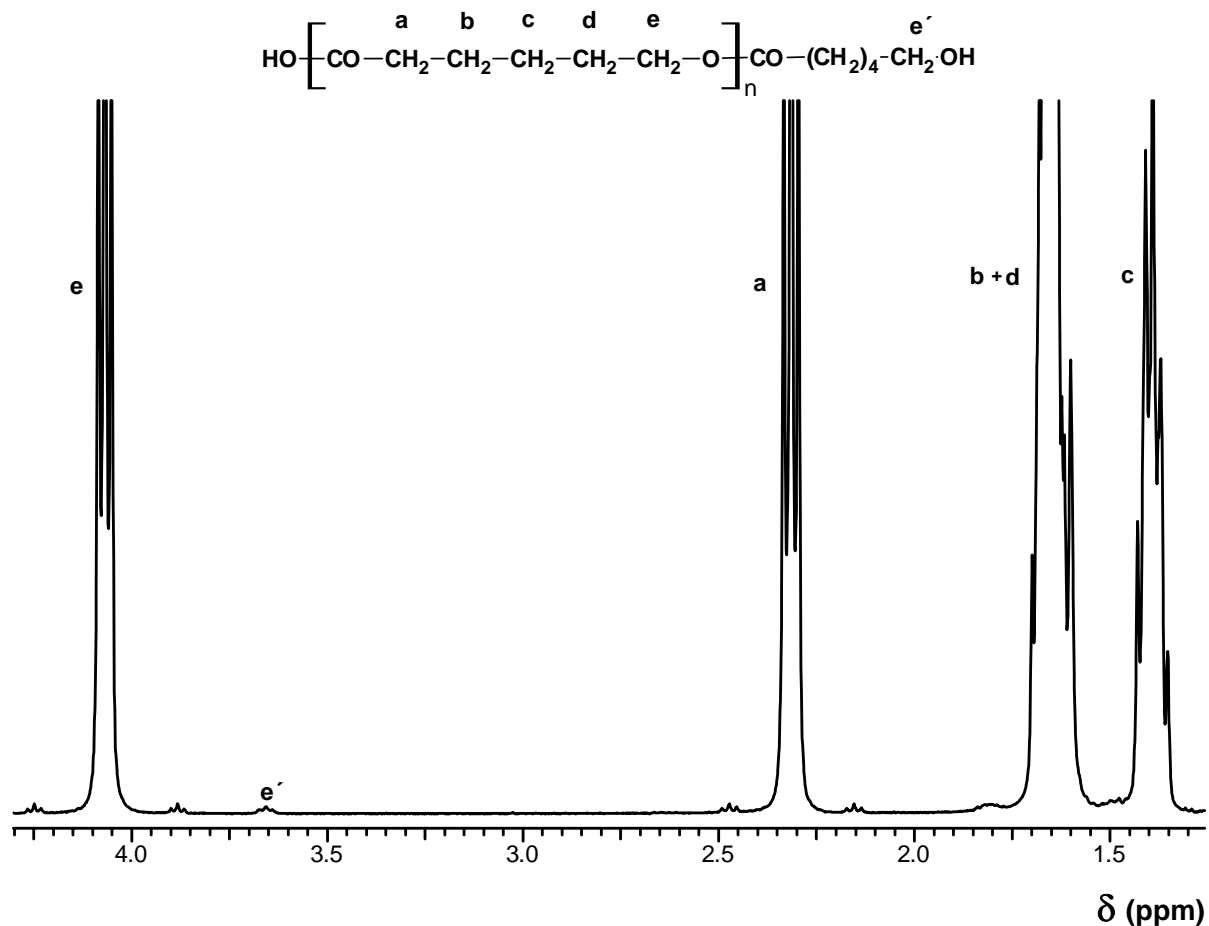


Abb. 3-20  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers Nr. 1A aus Tab. 3-9.

Hydroxyterminierte Ketten ( $\text{L}_c$ ) werden bei den mit Wasser versetzten Polymeren auch in den MALDI-TOF Massenspektren (s. Abb. 3-21) detektiert. Als Hauptpeaks treten aber wie beim Diphenylbismutbromid Zyklen (C) auf.

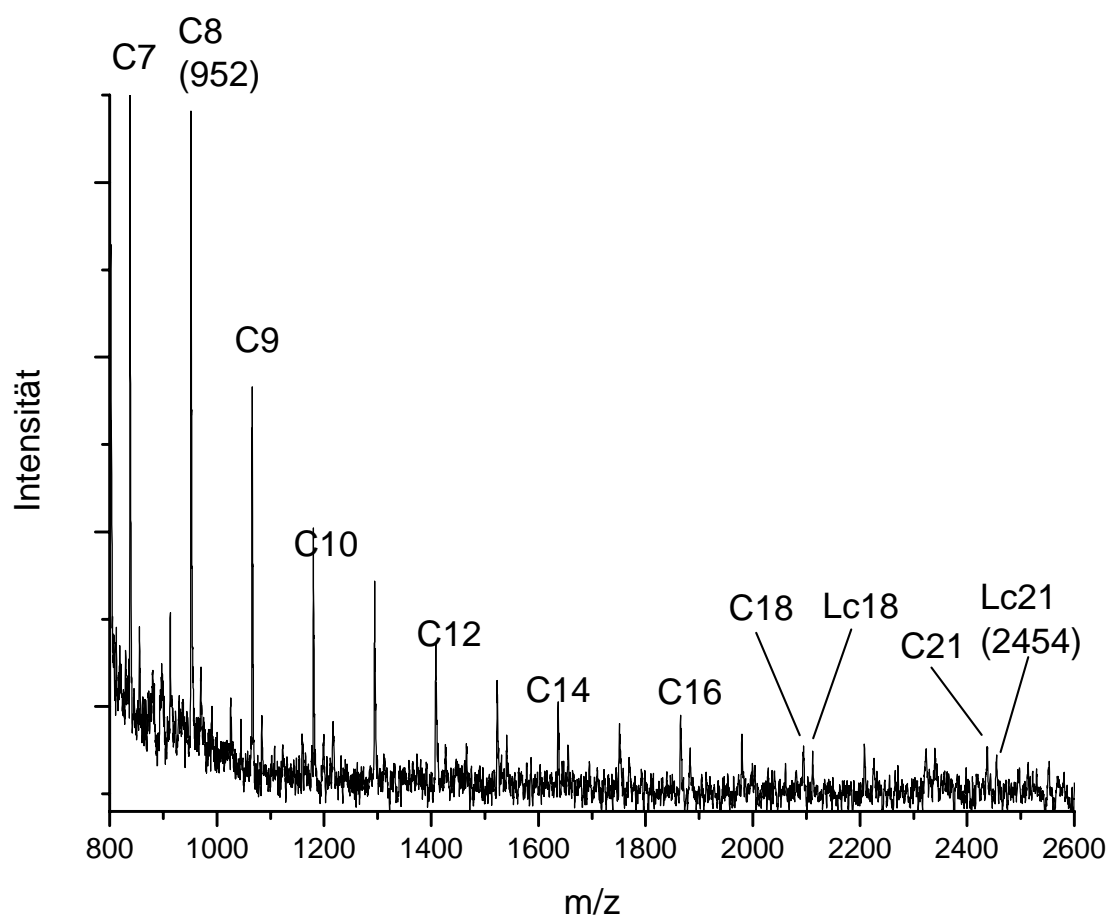


Abb. 3-21 MALDI-TOF des Polymers Nr.1A aus Tabelle 3-9.

Ein weiterer Ansatz zur Klärung des Mechanismus ist die Aufnahme von Zeit/Umsatz-Kurven. Zunächst wurde ein Vergleich zwischen der Polymerisation von Triphenylbismut mit Coinitiator (Graph A) und ohne Coinitiator (Graph B) angestellt (s. Abb. 3-22).

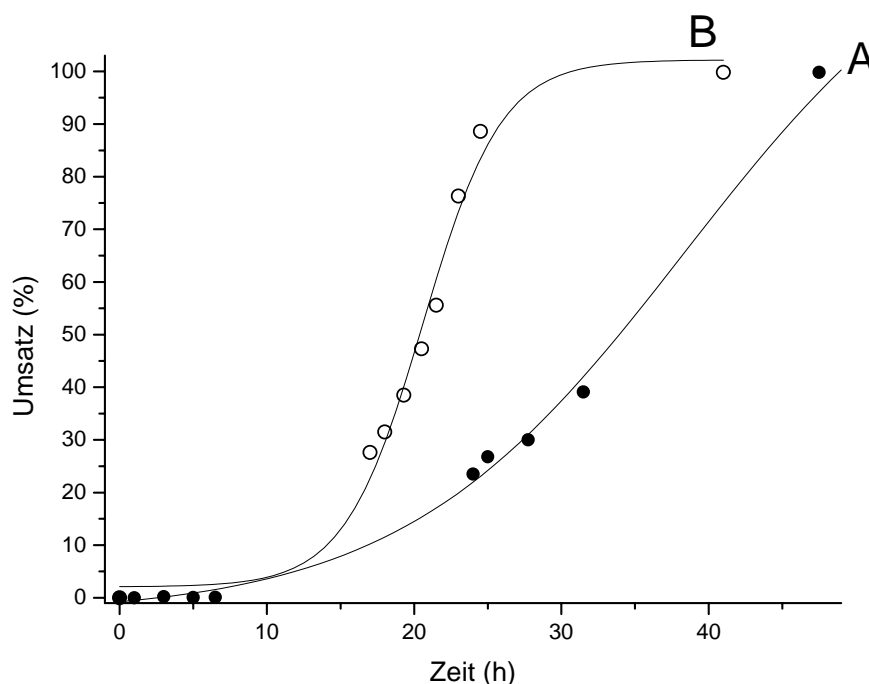


Abb. 3-22 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei 120 °C,  $M/I=500/1$ ,  $Ph_3Bi$  (A),  $Ph_3Bi+TEG$  ( $M/TEG=500/1$ ) (B).

In beiden Fällen weisen die Kurven eine lange Induktionsperiode auf, gefolgt von einer starken Beschleunigung bis zu hohen Umsätzen. Der Zusatz des Coinitiators TEG führte nicht zu einer signifikanten Verkürzung der Induktionsperiode, aber im Anschluss an diese zu einer enormen Beschleunigung der Reaktion. Daher wurde eine weitere Reaktion durchgeführt, bei der das Triphenylbismut 24 h mit TEG gelöst in Toluol gerührt wurde bevor das  $\epsilon$ -Caprolacton hinzugegeben wurde (Graph E). In Abbildung 3-23 ist ein Vergleich dieser Zeit/Umsatz-Kurve, mit der ohne Vorreaktion des Katalysators durchgeführten, abgebildet.

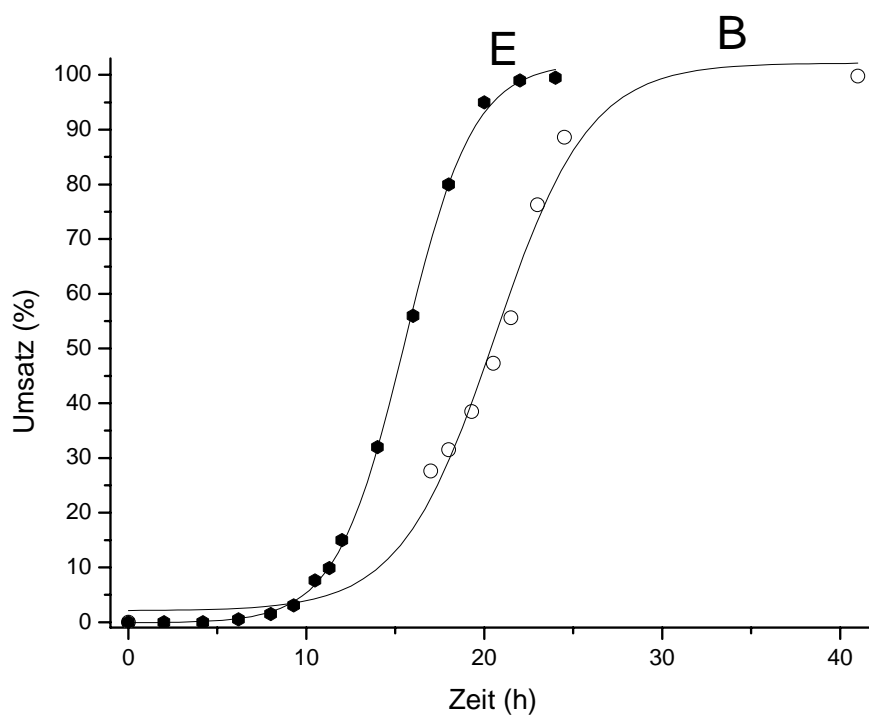


Abb. 3-23 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei 120 °C,  $M/I=500/1$ ,  $M/TEG=500/1$ ,  $Ph_3Bi+TEG$  (B),  $Ph_3Bi+TEG$  24 h vorreagiert(E).

Es ist zuerkennen, dass eine Verkürzung der Induktionsperiode erreicht wird. Der Effekt ist jedoch relativ gering.

Deutliche Unterschiede zeigen sich zwischen mit Triphenylbismut und mit dem in früheren Studien eingesetzten Bismuthexanoat katalysierten Reaktionen (s. Abb. 3-24).

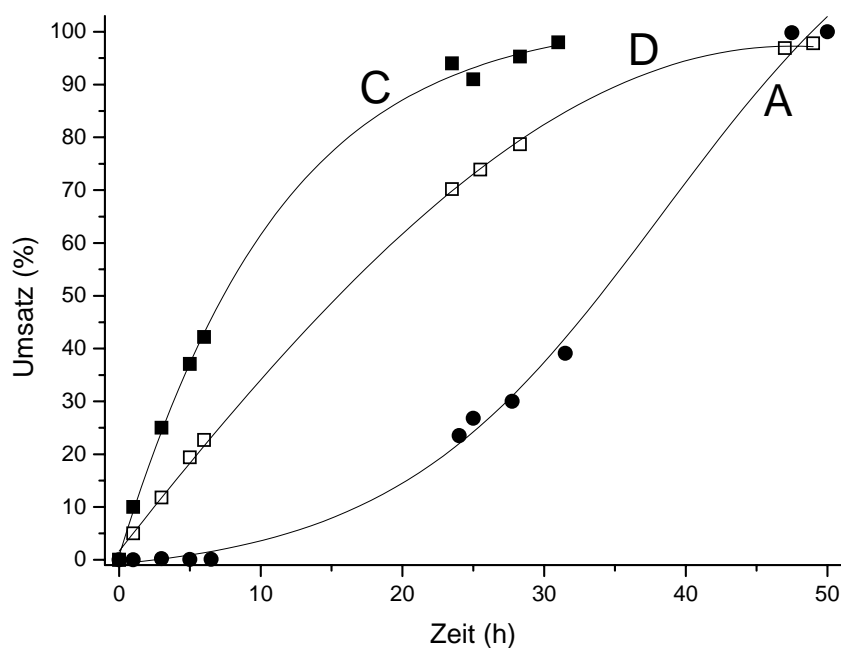


Abb. 3-24 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP bei 120 °C,  $M/I=500/1$ ,  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  (A),  $\text{BiHex}_3+\text{TEG}$  ( $M/\text{TEG}=500/1$ ) (C),  $\text{BiHex}_3$  (D).

Folgendes lässt sich in der Abbildung 3-24 erkennen. Erstens ist die durch Zusatz des Coinitiators erreichte Beschleunigung beim Bismuthexanoat vergleichsweise niedrig. Zweitens tritt bei Bismuthexanoat katalysierten/initiierten Polymerisationen keine Induktionsperiode auf. Und drittens hat der Graph von Bismuthexanoat die entgegengesetzte Krümmung des Graphen von Triphenylbismut. Gegen Ende der Polymerisationen nimmt die Geschwindigkeit in allen Fällen durch die Abnahme der Monomerkonzentration und die Viskositätszunahme ab.

Alle bisherigen Ergebnisse zeigen, dass Triphenylbismut erst durch eine Aktivierung katalytisch aktiv wird. Daher wurde abschließend die Stabilität des Triphenylbismuts in Modellreaktionen untersucht. Dazu wurde Triphenylbismut bei 95 °C für 48 h mit verschiedenen Lösungsmitteln und Verunreinigungen behandelt.

### 3. Ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit kovalenten Bismutverbindungen

Tab. 3-10 Modellreaktionen mit  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  bei 95 °C, Variation des Lösungsmittels und der Zusätze

| Nr. | Verunreinigung <sup>a)</sup> | Lösungsmittel | Niederschlag<br>(mg) | Gewichtsanteil Bi <sup>b)</sup><br>(%) |
|-----|------------------------------|---------------|----------------------|--|
| 1   | TEG                          | Dioxan        | 91                   | 63                                     |
| 2   | H <sub>2</sub> O             | Dioxan        | 50                   | 69                                     |
| 3   | O <sub>2</sub>               | Dioxan        | 20                   | -                                      |
| 4   | -                            | Dioxan        | 4                    | 70                                     |
| 5   | -                            | Toluol        | 3                    | -                                      |

<sup>a)</sup> Je 20 mmol Verunreinigung bei 20 mmol  $\text{Ph}_3\text{Bi}$ , O<sub>2</sub> wurde 5 min durch die Reaktionslösung geblasen.

<sup>b)</sup> Analysiert mit Flammenabsorptionsspektrometrie.

Die Ergebnisse der Modellreaktionen bestätigen, dass Triphenylbismut bei Temperaturen von  $\geq 95$  °C in Anwesenheit von Alkoholen, Wasser oder Sauerstoff nicht stabil ist. Bei den ohne den Zusatz einer Verunreinigung durchgeführten Modellreaktionen trat lediglich eine leichte Trübung des Lösungsmittels auf. Dieses war sowohl beim Dioxan als auch beim Toluol zu beobachten. Der meiste Niederschlag trat beim Zusatz von TEG auf. Dieses scheint also besonders stark mit dem Triphenylbismut zu reagieren. Mit Wasser wurde nur noch etwas über die Hälfte an Niederschlag erhalten und mit Sauerstoff noch deutlich weniger. Triphenylbismut scheint also stabiler gegen Oxidation als gegen Hydrolyse zu sein. Durch Flammenabsorptionsspektroskopie wurde der Bismutgehalt der Niederschläge bestimmt. Er lag für alle Reaktionen zwischen 63 und 71 %. Mittels Elementaranalyse wurde der Kohlenstoff und der Wasserstoffgehalt bestimmt. Es wurden Werte von ca. 12 % für Kohlenstoff und ca. 2 % für Wasserstoff erhalten. Diese Werte und die Unlöslichkeit des Niederschlags legen die Vermutung nahe, dass es sich bei der Hauptkomponente des Niederschlags um  $(\text{PhBiO})_x$  handelt. Unter den Reaktionsbedingungen ist es aber unwahrscheinlich, dass eine reine Verbindung gebildet wird. Dieses passt auch zu den Ergebnissen der Polymerisationen mit Triphenylbismut.

Zusammenfassend zeigt diese Untersuchung, dass auch relativ inert scheinende Verbindungen wie das Triphenylbismut interessante Katalysatoren/Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen sein können. Mit Hilfe von Triphenylbismut lassen sich bei der ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton vollständige Umsätze und sehr hohe Molekulargewichte erhalten. Durch Einsatz eines Coinitiators wird zudem eine Kontrolle des Molekulargewichts und eine Beschleunigung der Reaktion erreicht. Mit Tetraethylenglykol



als Coinitiator können so telechele Polyester mit Hydroxyendgruppen synthetisiert werden. Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass Triphenylbismut unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Die aktiven Spezies sind höchst wahrscheinlich Verbindungen mit Bi-O-Bindungen, die durch Nebenreaktionen mit Spuren von Verunreinigungen wie Wasser und Sauerstoff entstehen. Der Mechanismus konnte zwar noch nicht im Detail geklärt werden, aber aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich schließen, dass er analog dem im Kapitel 1.2.2 vorgestellten Koordinations-Insertions Mechanismus verläuft.



## 4. Ringöffnende Polymerisation von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutethoxid und Diphenylbismutbromid

### 4.1 Einführung

Polytrimethylencarbonat wird aufgrund der geringeren Elektrophilie seiner Carbonylgruppe langsamer hydrolytisch abgebaut als die aliphatischen Polyester. Die Reaktivität des Trimethylencarbonats unterscheidet sich zwar von der der Lactone, es lässt sich jedoch in der Regel mit denselben Katalysatoren und Initiatoren polymerisieren, wobei die Mechanismen analog denen der Lactone verlaufen.<sup>75</sup>

Nachdem Diphenylbismutethoxid sowie Diphenylbismutbromid sich als interessante Katalysatoren und Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation (ROP) von  $\epsilon$ -Caprolacton erwiesen hatten, wurde untersucht, ob sie sich auch für die Polymerisation von Trimethylencarbonat eignen. Im Besonderen sollte dabei geprüft werden, ob sich die beiden Verbindungen zur Synthese hoher Molekulargewichte eignen und wie hoch ihre Aktivität im Vergleich zu der des Standardkatalysators Zinn-octanoat ist.

#### 4.1.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Polymerisationen wurden in der Schmelze durchgeführt, um Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln zu vermeiden. Alle Reaktionen wurden nach Umsätzen von >97 % abgebrochen. Als Coinitiator wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den durch Diphenylbismutethoxid initiierten Reaktionen Ethanol verwendet.

#### 4.1.2 NMR-Untersuchungen

Zur Zeit/Umsatz-Kontrolle wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Der Umsatz wurde über die Methylenprotonen des TMCs bei 4.23 ppm sowie bei 2.05 ppm und des Polytrimethylencarbonats bei 4.46 ppm sowie bei 2.15 ppm bestimmt. Wie der Abbildung 4-1 zu entnehmen ist, konnten aus den Spektren auch Informationen über die Endgruppen der Polymere gewonnen werden.

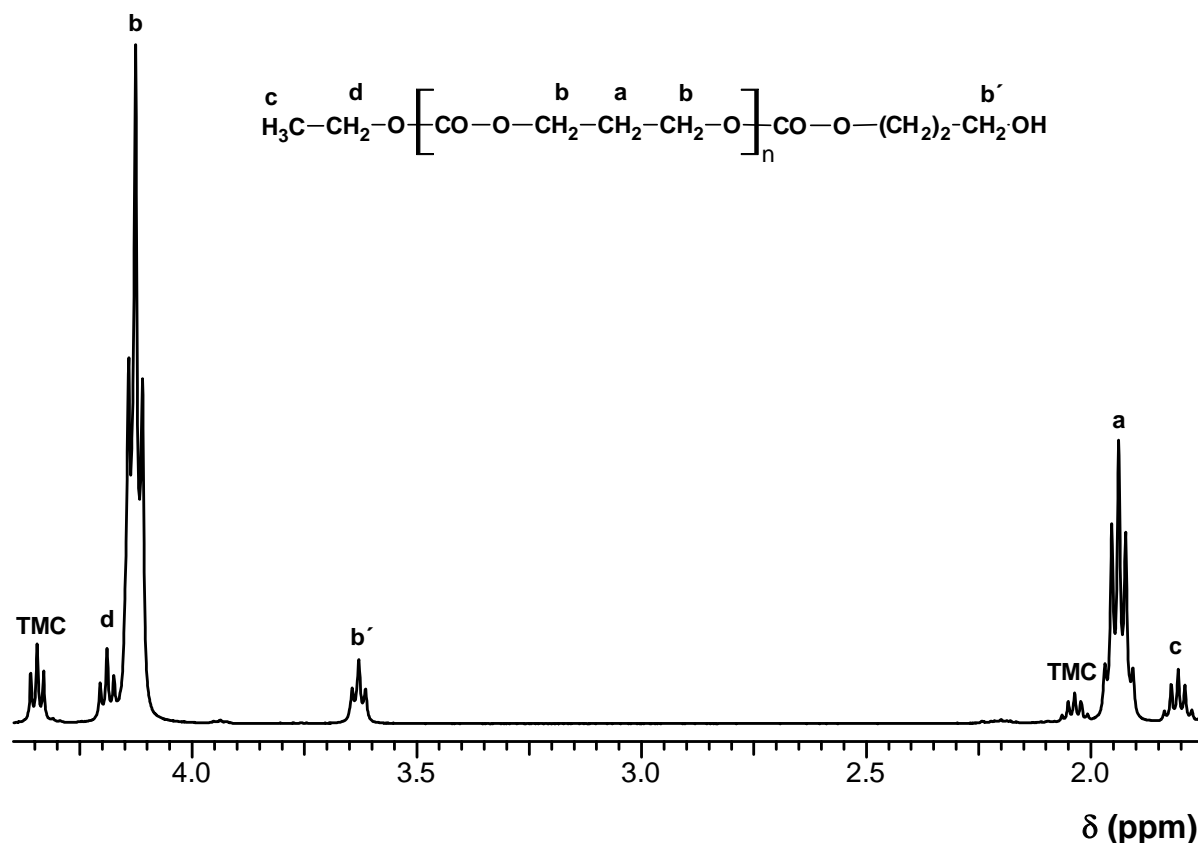
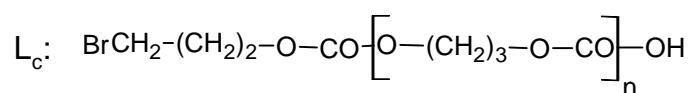
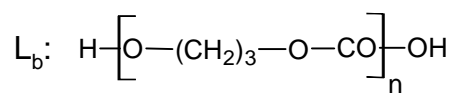
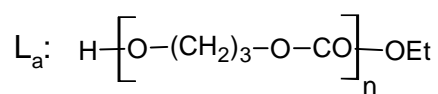
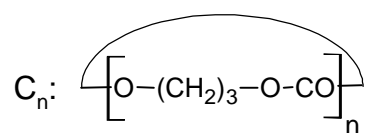


Abb. 4-1  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Polymer Nr. 1 aus Tabelle 4-1.

In der Abbildung 4-1 ist zu erkennen, dass das vermessene Polymer sowohl  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen als auch Ethoxyesterendgruppen besitzt. Die Identifizierung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe wurde durch Zusatz von Trifluoressigsäureanhydrid und die resultierende Verschiebung der veresterten Gruppe ins Tieffeld bestätigt.

#### 4.1.3 MALDI-TOF MS Untersuchungen

Zur Untersuchung der Polymerstruktur wurden MALDI-TOF Massenspektren von einigen Polymeren aufgenommen. In Schema 4-2 sind die möglichen Produkte der durchgeführten Polymerisationen aufgeführt. Neben der Bildung von Zyklen (C) ist der Einbau des Coinitiators möglich. Die Coinitiierung mit Ethanol führt zur Struktur  $L_a$ . Durch Coinitiierung mit Wasserresten wird die Struktur  $L_b$  erhalten. Bei der Verwendung von Diphenylbismutethoxid als Initiator ist außerdem der Einbau des Ethoxids in die Polymerkette möglich, was ebenfalls zur Struktur  $L_a$  führt. Wird Diphenylmagnesiumbromid als Initiator eingesetzt, ist der Einbau des Bromids denkbar, was zur Struktur  $L_c$  führen würde. In Schema 4-1 sind die möglichen Reaktionsprodukte aufgeführt.



Schema 4-1 Mögliche Produkte der ROP von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ .

## 4.2 ROP von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutethoxid

Als geeignete Reaktionstemperatur für die Polymerisation von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutethoxid erwies sich 120 °C. Es wurde eine Serie von Polymerisationen mit M/I-Verhältnissen von 50/1 bis 1000/1 durchgeführt. Die durchgeführten Polymerisationen sind der Tabelle 4-1 zu entnehmen.

Tab. 4-1 ROP von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bei 120 °C, Variation des M/I-Verhältnisses

| Nr.             | M/I    | Zeit (h) | Ausbeute (%) | $\eta_{\text{inh}}$ (dL/g) | $M_n^{\text{a)}}$ | $M_n^{\text{b)}}$ (berechn.) | $M_w^{\text{a)}}$ |
|-----------------|--------|----------|--------------|----------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|
| 1               | 50/1   | 0.5      | 80.0         | 0.24                       | 14 000            | 5 000                        | 28 000            |
| 2               | 100/1  | 2.0      | 79.0         | 0.30                       | -                 | -                            | -                 |
| 3               | 200/1  | 4.0      | 82.0         | 0.50                       | 21 000            | 20 000                       | 28 000            |
| 4               | 400/1  | 2.0      | 86.5         | 0.72                       | 38 000            | 40 000                       | 91 000            |
| 5               | 600/1  | 2.0      | 89.0         | 0.87                       | 45 000            | 60 000                       | 135 000           |
| 6 <sup>c)</sup> | 1000/1 | 2.0      | 94.5         | 1.16                       | -                 | -                            | -                 |
| 7               |        | 4.0      | 95.5         | 1.18                       | 60 000            | 100 000                      | 210 000           |

<sup>a)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem M/I-Verhältnis für vollständigen Umsatz.

<sup>c)</sup> Es wurde rohes TMC, statt 2fach umkristallisiertem verwendet.

Die Ergebnisse aus Tabelle 4-1 zeigen, dass die Polymerisationen auch für hohe M/I-Verhältnisse sehr schnell verlaufen. Abhängig vom M/I-Verhältnis wurden schon nach Reaktionszeiten von 0.5 h bis 4.0 h Umsätze von  $\geq 98\%$  erreicht. Die Polymerisationen verlaufen also erheblich schneller als die von  $\epsilon$ -Caprolacton (s. Kap. 3.2). Die inhärenten Viskositäten steigen mit höheren M/I-Verhältnissen ebenso wie die mittels SEC-Messungen ermittelten Molekulargewichte. Für M/I-Verhältnisse von  $\geq 600/1$  liegen die Molmassen jedoch unter den Berechneten. Von Polymeren wie Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) ist aber bekannt, dass mit Polystyrol kalibrierte SEC-Messungen das Molekulargewicht um ca. 50 % überschätzen. Molekulargewichte unter 10 000 Da werden sogar um bis zu 80 % überschätzt.<sup>252</sup> Dieser Effekt kommt daher, dass das hydrodynamische Volumen der Polyester größer als das von Polystyrol ist, da die Knäuelichte geringer ist. Weil die Carbonatgruppe jedoch noch polarer als die aliphatische Estergruppe ist und stärkere intramolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen bewirkt,<sup>253</sup> sollte die Knäuelichte des Polytrimethylencarbonats in polaren Lösungsmitteln wie THF und Chloroform noch geringer sein. Dieses begrenzt die

Überschätzung des Molekulargewichts auf 15-20 %. Trotzdem liegen die Molekulargewichte aus Tabelle 4-1 noch zu niedrig. Die Ursache für die zu niedrigen Molekulargewichte findet sich in den MALDI-TOF Massenspektren. In Abbildung 4-2 ist das Massenspektrum des Polymers Nr.7 aus Tabelle 4-1 dargestellt.

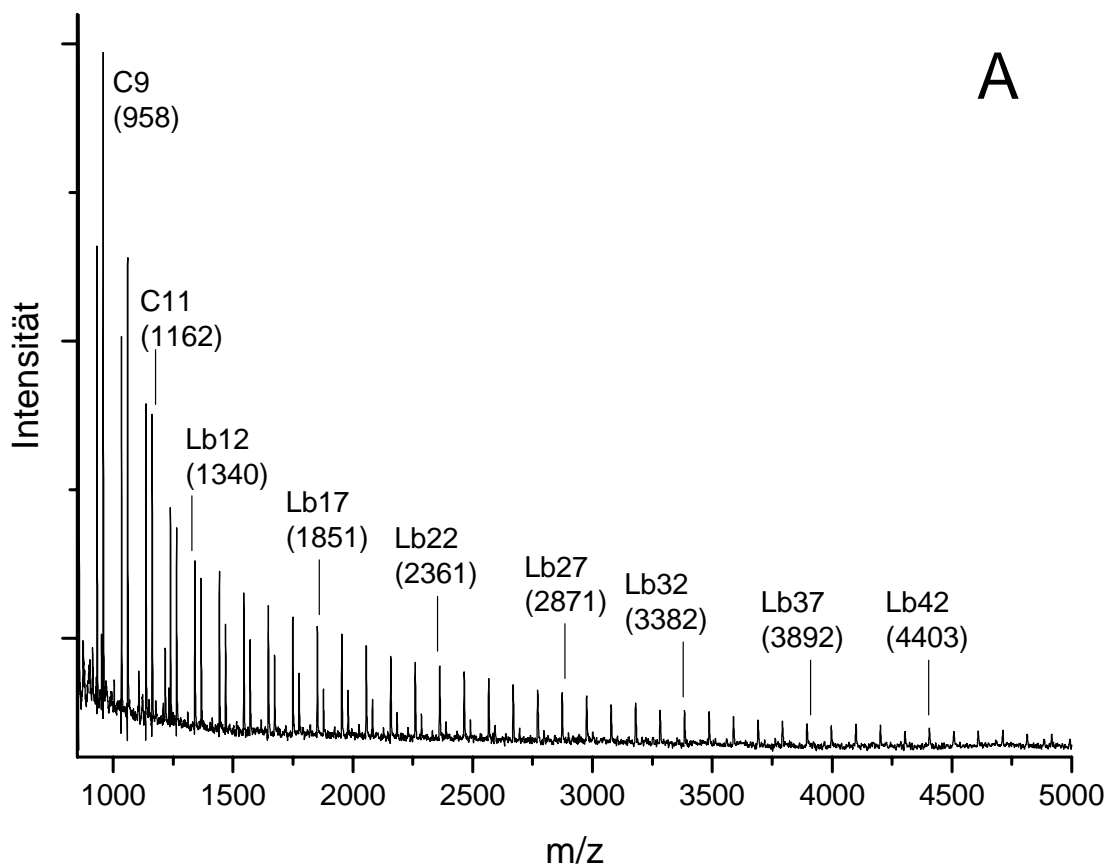


Abb. 4-2a MALDI-TOF des Polymers Nr.7 aus Tabelle 4-1.

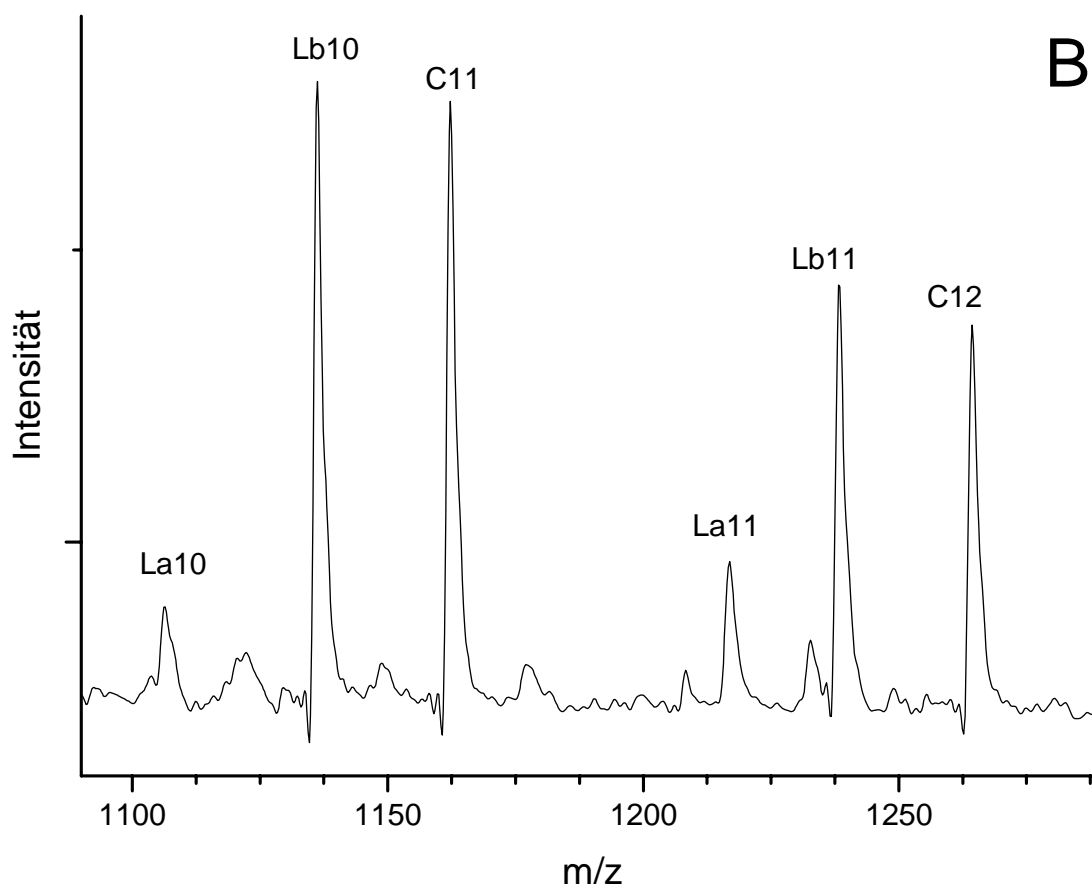
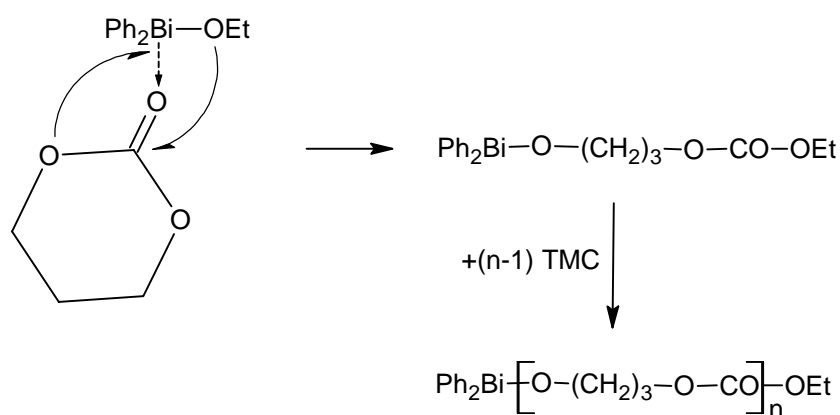


Abb. 4-2b Ausschnitt des MALDI-TOF des Polymers Nr.7 aus Tabelle 4-1.

Das Massenspektrum weist drei verschiedene Peakarten auf (s. Schema 4-1). Im Oligomerenbereich dominieren zyklische Polymere (C) das Spektrum. Diese werden bei der ROP von Lactonen durch „back biting“ gebildet und führen zu einer Reduzierung des Molekulargewichts (s. Kap. 1.2.2). Im höhermolekularen Bereich dominieren Polymerketten mit zwei  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen ( $\text{L}_b$ ). Daneben wurden Polymere mit einer  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen und einer Ethoxyesterendgruppe detektiert ( $\text{L}_a$ ), wie sie bei der Initiierung mit Diphenylbismutethoxid zu erwarten sind. Die Polymerketten  $\text{L}_b$  lassen sich durch Cointiierung mit Wasserspuren erklären. Wasserspuren konnten trotz des Einwiegens unter Argon, der Verwendung silanisierter Kolben und zweimaliger Umkristallisation des Trimethylencarbonats nicht vermieden werden. Mit  $\epsilon$ -Caprolacton als Monomer konnte die Cointiierung mit Wasser hingegen verhindert werden. Daher ist anzunehmen, dass die Trocknung des Trimethylencarbonats durch Umkristallisation nicht ausreichte. Die Cointiierung durch Wasser führt zu einer weiteren Reduktion der Molmasse. Diese



Nebenreaktionen spiegeln sich auch in den hohen Dispersitäten der Polymere wider. Die Ethoxyesterendgruppe der Struktur  $L_a$  findet sich auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wieder (s. Abb. 4-1). Daneben lässt sich auch die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe nachweisen. Die Ergebnisse stützen die Annahme, dass die Polymerisation nach dem in Schema 4-2 dargestellten Koordinations-Insertions Mechanismus abläuft.



Schema 4-2 Mechanismus der ROP von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ .

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass es sich beim Diphenylbismutethoxid um einen hochreaktiven Initiator für die ringöffnende Polymerisation von Trimethylencarbonat handelt. Das Molekulargewicht lässt sich über das M/I-Verhältnis grob steuern. Allerdings führen Wasserreste im Trimethylencarbonat zu einem verringerten Molekulargewicht.

### 4.3 ROP von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutbromid

Da die ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton mit Diphenylbismutbromid sehr hohe Molekulargewichte ergab, wurde auch eine Versuchsreihe mit Trimethylencarbonat als Monomer durchgeführt. Die Polymerisationen wurden, wie die mit Diphenylbismutethoxid katalysierten, bei 120 °C durchgeführt. In Tabelle 42 sind die durchgeführten Reaktionen aufgeführt.

Tab. 4-2 ROP von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  bei 120 °C, Variation des M/I-Verhältnisses

| Nr. | M/I    | Zeit (h) | Ausbeute (%) | $\eta_{\text{inh}}$ (dL/g) | $M_n^{\text{a)}}$ | $M_v^{\text{b)}}$ | $M_w^{\text{a)}}$ |
|-----|--------|----------|--------------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1   | 50/1   | 4        | 80.0         | 0.80                       | 70 000            | -                 | 145 000           |
| 2   | 400/1  | 7        | 86.0         | 0.97                       | 77 000            | 135 000           | 170 000           |
| 3   | 1000/1 | 6        | 95.0         | 2.18                       | 200 000           | 270 000           | 350 000           |
| 4   |        | 17       | 96.5         | 3.36                       | 345 000           | 466 000           | 600 000           |
| 5   | 2000/1 | 17       | 97.0         | 2.63                       | 227 000           | 335 000           | 450 000           |

<sup>a)</sup> Aus mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>b)</sup> Bestimmt durch die Mark-Houwink-Gleichung bei 25 °C in DCM mit  $\alpha=0.85$ ,  $K=5.48 \cdot 10^5$ .<sup>254</sup>

Außer bei Polymer Nr.3 wurden bei allen Polymerisationen aus der Tabelle 4-2 Umsätze von  $\geq 98\%$  erreicht. Die Reaktionszeiten waren jedoch signifikant höher als bei den Polymerisationen mit Diphenylbismutethoxid. Die Molekulargewichte steigen mit wachsendem M/I-Verhältnis allerdings nicht linear, sondern wie bei den Polymerisationen mit  $\epsilon$ -Caprolacton liegen die Werte deutlich höher. Die Molmassen wurden sowohl durch SEC-Messungen als auch durch viskosimetrische Messungen bestimmt. Das Viskositätsmittel wurde über die Bestimmung des Staudinger Indexes  $[\eta]$  mit Hilfe der Mark-Houwink-Gleichung (s. Gl. 4-1) bei 25 °C in Dichlormethan ermittelt.<sup>254</sup>

Gleichung 4-1

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha, \text{ mit } K = 5.48 \cdot 10^5 \text{ und } \alpha = 0.85$$

Bei flexiblen Polymerketten entspricht das Gewichtsmittel ( $M_w$ ) in der Regel einem Viskositätsmittel ( $M_v$ ) von 85-90 %. Damit bestätigen die Ergebnisse aus Tabelle 42 die Annahme aus Kapitel 4.2, dass die mit Polystyrol kalibrierten SEC-Messungen das Zahlenmittel ( $M_n$ ) um 15-20 % überschätzen.

Analog zu den Polymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton mit Diphenylbismutbromid wurden auch bei den Polymerisationen von Trimethylencarbonat außergewöhnlich hohe Molekulargewichte erhalten. Die aufgenommenen MALDI-TOF Massenspektren der Polymere aus Tabelle 4-2 waren aufgrund des hohen Molekulargewichts der Proben unbrauchbar.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere wiesen bei 3.75 ppm eine  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppe auf. Die sichere Identifizierung wurde durch Zusatz von Trifluoressigsäureanhydrid und die resultierende Verschiebung ins Tieffeld gewährleistet. Eine  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Endgruppe wurde nicht detektiert. Es ist daher anzunehmen, dass sich die aktive Spezies erst durch die Reaktion des Diphenylbismutbromids mit Wasserspuren bildet. Untermauert wird dies noch dadurch, dass ein solcher Ablauf auch für die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton gefunden wurde.

## 4.4 Reaktivitätsstudien

Da Diphenylbismutethoxid und Diphenylbismutbromid sich für die Polymerisation von Trimethylencarbonat als sehr geeignet erwiesen, wurden noch weitere Untersuchungen zur Aktivität der Katalysatoren durchgeführt.

Bei den Polymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton hat sich gezeigt, dass Diphenylbismutethoxid bei 120 °C um einen Faktor von 1.6 aktiver ist als Diphenylbismutbromid. In Abbildung 4-3 ist der analoge Vergleich für Trimethylencarbonat als Monomer dargestellt.

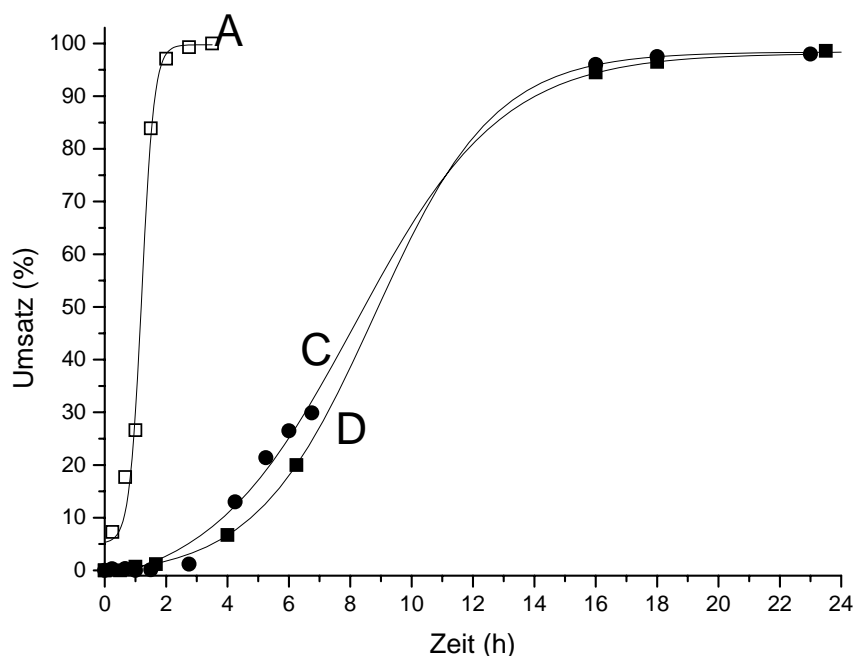


Abb. 4-3 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP von TMC bei 120 °C mit Ph<sub>2</sub>BiOEt (A), Ph<sub>2</sub>BiBr (C) und BiBr<sub>3</sub> (D), M/I=1000/1.

Der Vergleich der Zeit/Umsatz-Kurven zeigt, dass der Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Katalysatoren mit TMC als Monomer erheblich größer ist. Der Faktor liegt hier bei 7. Der Reaktivitätsunterschied kann dadurch erklärt werden, dass die Bi-OR-Bindung im Diphenylbismutethoxid den Koordinations-Insertions Mechanismus direkt initiieren kann (s. Schema 4-2), während beim Diphenylbismutbromid eine Bi-OR-Bindung erst durch Nebenreaktionen gebildet werden muss. Zwischen Diphenylbismutbromid und Bismuttribromid besteht bei der Polymerisation von TMC anders als bei der von  $\epsilon$ -Caprolacton praktisch kein Reaktivitätsunterschied. Dies könnte darauf hindeuten, dass der

Mechanismus beim TMC anders verläuft. Bismuttribromid kann als Lewissäure auch eine kationische Polymerisation initiieren und auch für das Diphenylbismutbromid lässt sich ein kationischer Mechanismus nicht ausschließen. Die Carbonatgruppe ist erheblich basischer und nucleophiler als die Estergruppe und daher eher dazu geeignet eine Lewissäure zu koordinieren. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der mit Bismuttribromid initiierten Polymerisation findet sich neben dem Signal der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe bei 3.53 ppm noch ein Signal, das einer  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe zugeordnet werden kann, denn es reagiert nicht auf Zusatz von Trifluoressigsäureanhydrid.

In Abbildung 4-4 sind die Zeit/Umsatz-Kurven der Polymerisationen von TMC bei 120 °C mit Diphenylbismutethoxid (Graph A) und Zinnoctanoat mit Ethanol als Coinitiator (Graph B) dargestellt.

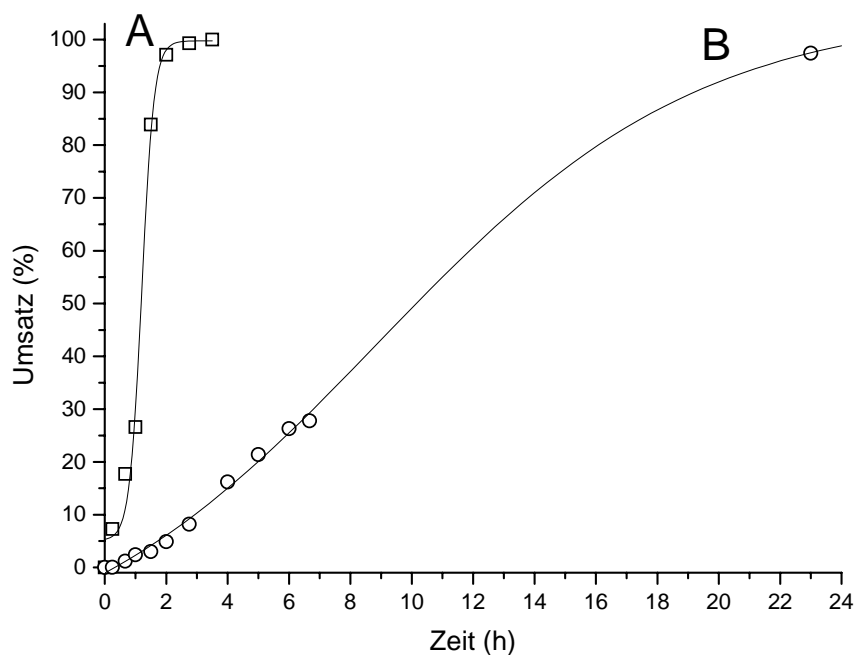


Abb. 4-4 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP von TMC bei 120 °C mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  (A),  $\text{SnOct}_2 + \text{EtOH}$  (B),  $M/I$  und  $M/\text{EtOH} = 1000/1$ .

Überraschenderweise ist die Katalyse durch Zinnoctanoat aktiviert mit Ethanol bei 120 °C erheblich langsamer als die Katalyse durch Diphenylbismutethoxid. Bei den Polymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton war Zinnoctanoat hingegen der aktivere Katalysator.

In Abbildung 4-5 sind die Zeit/Umsatz-Kurven der ROP von TCM bei 60 °C mit Diphenylbismutethoxid (Graph A) und Zinnoctanoat mit Ethanol (Graph B) dargestellt.

#### 4. Ringöffnende Polymerisation von Trimethylencarbonat mit Diphenylbismutethoxid und Diphenylbismutbromid

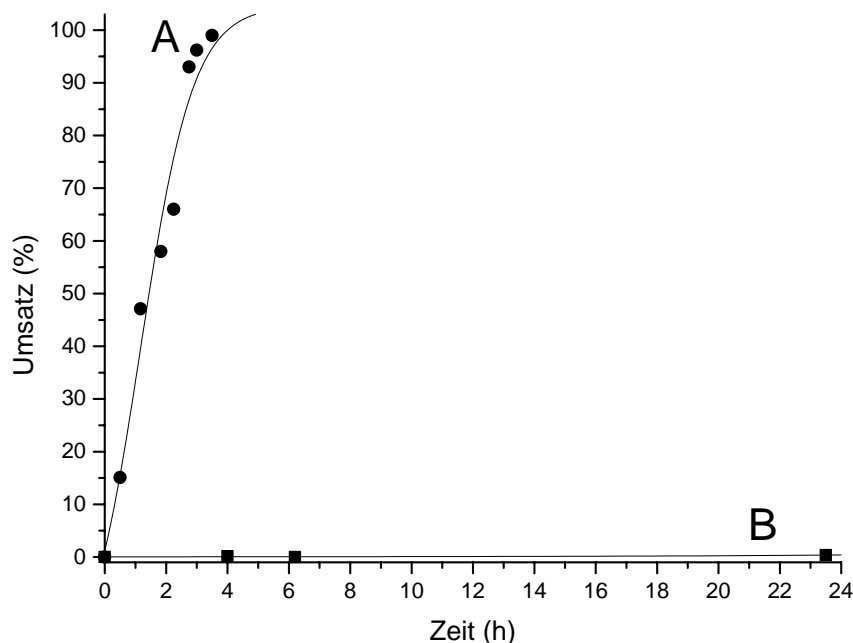


Abb. 4-5 Zeit/Umsatz-Kurven der ROP von TMC bei 60 °C mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  (A),  $\text{SnOct}_2 + \text{EtOH}$  (B),  $M/I$  und  $M/\text{EtOH} = 1000/1$ .

Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C ist der Reaktivitätsunterschied noch erheblich größer. Mittels Diphenylbismutethoxid wird innerhalb von 4 Stunden ein vollständiger Umsatz erhalten, während die Polymerisation mit Zinnoctanoat und Ethanol auch nach einer Woche noch keinen vollständigen Umsatz erreicht hatte.

Es zeigte sich also, dass Diphenylbismutethoxid bei der Katalyse der ringöffnenden Polymerisation von Trimethylencarbonat hoch aktiv ist, während Diphenylbismutbromid zumindest so aktiv wie Zinnoctanoat mit einem Coinitiator ist.

## 4.5 Zusammenfassung

Sowohl Diphenylbismutethoxid als auch Diphenylbismutbromid erwiesen sich als interessante Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation von Trimethylencarbonat. Durch den Einsatz von Diphenylbismutethoxid war eine grobe Kontrolle des Molekulargewichts über das M/I-Verhältnisses möglich. Die Werte lagen jedoch durch Cointiierung mit Wasserresten im Trimethylencarbonat etwas zu niedrig. Das Diphenylbismutethoxid zeigte sich als äußerst aktiv. Schon bei 120 °C war es erheblich aktiver als der Standardkatalysator Zinnoctanoat mit Cointiator. Bei niedrigeren Temperaturen nahm der Unterschied sogar noch zu. Diphenylbismutbromid war zwar nur ähnlich reaktiv wie Zinnoctanoat mit Cointiator, aber es wurden extrem hohe Molekulargewichte erreicht. Die Molmassen wurden mittels SEC-Messungen sowie durch Ermittlung der intrinsischen Viskosität bestimmt. Es wurden Molmassen von bis zu 300 000 Da erhalten.





## 5. Copolymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid mit Diphenylbismutethoxid

### 5.1 Einführung

Copolymerisationen eröffnen die Möglichkeit die Eigenschaften von Homopolymeren gezielt zu verändern bzw. zu kombinieren. Durch Variation der Monomeranteile und der Mikrostruktur der Polymere lassen sich die mechanischen Eigenschaften, der Kristallinationsgrad, die Glasstemperatur und auch die Abbaugeschwindigkeit der Kunststoffe einstellen.

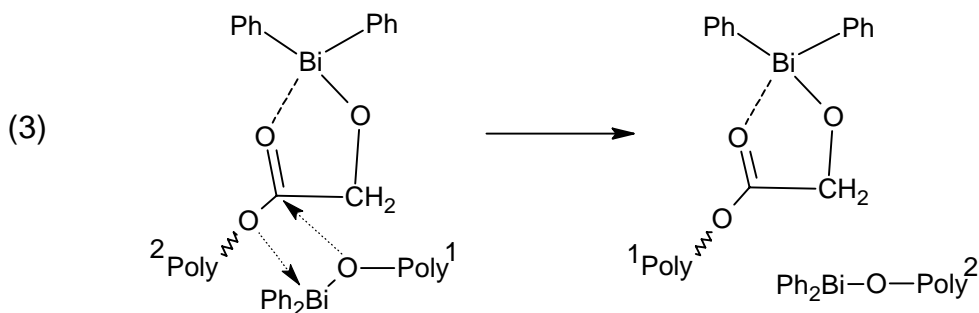
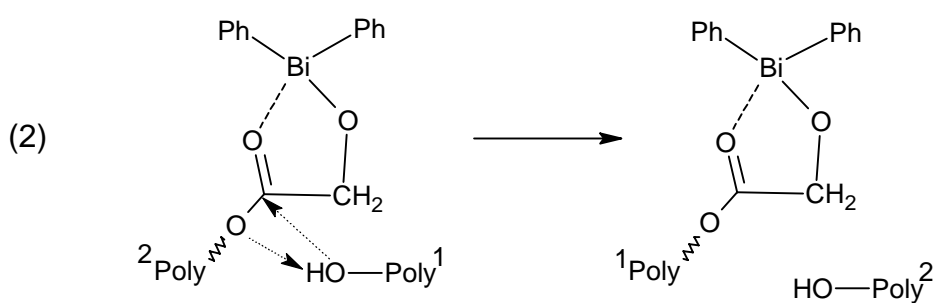
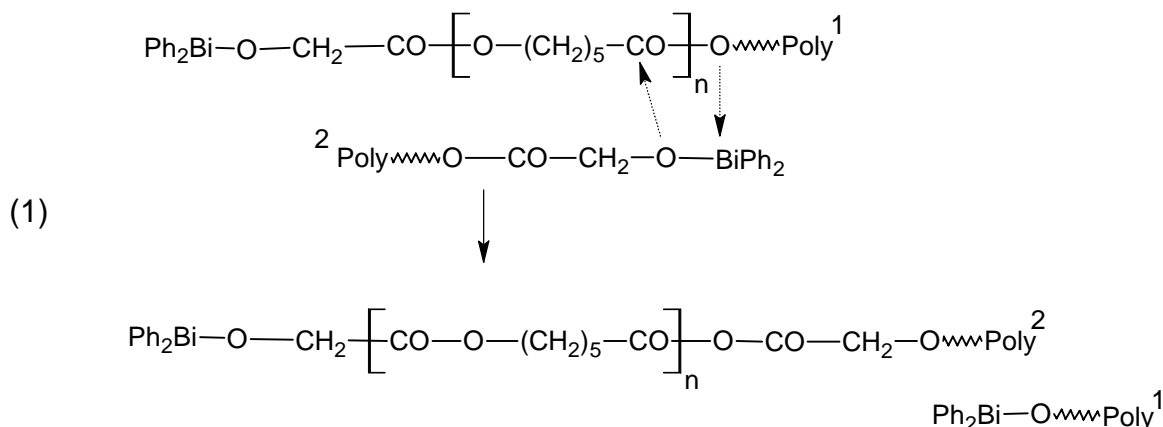
Eine besonders interessante Monomerkombination stellt  $\epsilon$ -Caprolacton ( $\epsilon$ -CL) und Glykolid (GL) dar. Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) besitzt einen sehr niedrigen Glaspunkt ( $T_g \sim -60\text{ °C}$ ) ebenso wie einen niedrigen Schmelzpunkt ( $T_m \sim 58\text{-}65\text{ °C}$ ), während Polyglykolid einen relativ hohen Glas- ( $T_g \sim 35\text{ °C}$ ) und Schmelzpunkt ( $T_m \sim 225\text{-}230\text{ °C}$ ) besitzt.<sup>23, 24, 56</sup> Außerdem ist Polyglykolid erheblich hydrophiler und wird schneller hydrolytisch abgebaut als Poly( $\epsilon$ -Caprolacton). Daher kann das Eigenschaftsspektrum weit variiert werden.

Mittels lebender ringöffnender Polymerisationen (s. a. 1.2.2) lassen sich sowohl Blockcopolymere als auch statistische Copolymere synthetisieren. In den letzten Jahrzehnten hat eine Reihe von Forschungsgruppen solche Copolymere untersucht.<sup>17,79,211,212,244-248</sup> Die Synthese von Copolymeren mit einem besonders hohen Anteil alternierender Sequenzen ist jedoch problematisch. Unlängst fanden Kricheldorf *et al.* heraus, dass einfache Bismut(III)-Salze wie Bismutsubsalicylat und Bismuthexanoat zu Copolymeren mit einem ungewöhnlich hohen Anteil alternierender Einheiten ( $\epsilon$ -CL-G- $\epsilon$ -CL) führen.<sup>211, 212</sup> Eine solche Mikrostruktur ist von Vorteil, da sie zu einem amorphen besser löslichem Polymer führt, dessen hydrolytischer Abbau sehr gleichmäßig verläuft. Dieses ist insbesondere bei *drug delivery systems* erwünscht.

Ein Mechanismus der diese Sequenzen erklärt, konnte jedoch bislang nicht bewiesen werden. Es sind eine ganze Reihe von Umesterungsmechanismen möglich. In Schema 5-1 sind die denkbaren intermolekularen Umesterungen aufgeführt. Während der erst bei höheren Temperaturen auftretende intermolekulare Umesterungsmechanismus, der nicht über eine aktivierte Estergruppe verläuft (s. Schema 5-1 (1)), zu einer Molekulargewichtsverbreiterung führt. Beim aktivierten Mechanismus tritt hingegen keine Molekulargewichtsverbreiterung auf. Die Aktivierungsenergie der aktivierten Mechanismen ist geringer, da sich hier ein energetisch günstiger, fünfgliedriger Übergangszustand bildet und zudem die elektrophilste

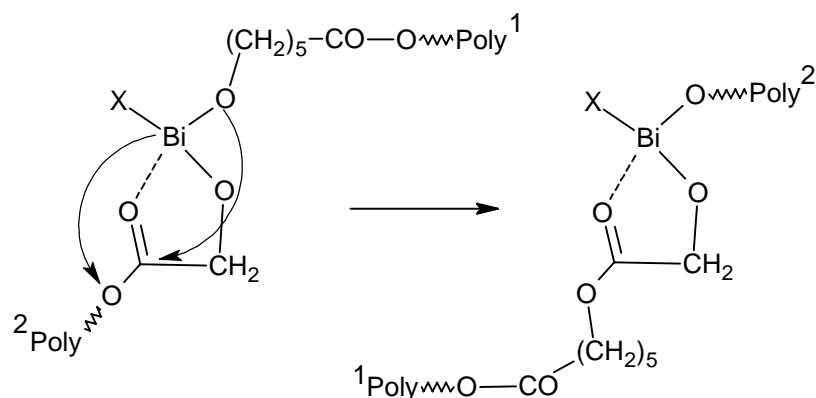
Estergruppe mit der nucleophilsten Alkoxidgruppe reagiert. „Back biting“ und intermolekulare Umesterungen, die nicht über einen solchen Übergangszustand verlaufen, haben hingegen eine höhere Aktivierungsenergie. Sie ist deutlich größer, als die des Wachstumsschrittes, da die transoide Estergruppe im Polymerrückrat weniger reaktiv ist, als die cisoide im zyklischen Monomer.

Die Existenz eines solchen aktivierten Mechanismus wird durch Untersuchungen zur Copolymerisation von Glykolid und  $\epsilon$ -Caprolacton mit Aluminiumtriisopropoxid nahegelegt.<sup>99</sup> Das Aluminium ist analog den eingesetzten Bismutverbindungen trivalent, beim Zinnoctanoat handelt es sich hingegen um eine bivalente Verbindung. Die sich dort gegenüberstehenden Alkoxidgruppen begünstigen den fünfgliedrigen Übergangszustand weniger.<sup>250, 251</sup>



Schema 5-1 Intermolekulare Umesterungen über eine nicht aktivierte Estergruppe (1) und über aktivierte Estergruppen (2) und (3).

Es können aber auch von einem Metallzentrum aus mehrere Ketten wachsen, so dass auch obigen intermolekularen Umesterungen analoge intramolekulare Umesterungen auftreten können. Diese sind entropisch begünstigt. In Schema 5-2 ist die intramolekulare Umesterung über eine aktivierte Estergruppe dargestellt.



Schema 5-2 Intramolekulare Umesterungen über eine aktivierte Estergruppe.

Aufgrund der entropischen und thermodynamischen Begünstigung dieses intramolekularen Umesterungsmechanismus ist er nach dem jetzigen Stand die beste Erklärung für das Phänomen der alternierenden Einheiten.

Auch bei Copolymeren aus L-Lactid und  $\epsilon$ -Caprolacton sowie L-Lactid und Glykolid wurde bei bismutkatalysierten Polymerisationen ein erhöhter Anteil alternierender Einheiten gefunden, während das Phänomen bei Copolymeren aus  $\epsilon$ -Caprolacton und Trimethylencarbonat nicht auftrat.<sup>208,213,215,219</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde Diphenylbismutethoxid als Katalysator und Initiator für die Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid eingesetzt, da er zuvor bei der Homopolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton (s. Kapitel 3) gute Ergebnisse lieferte. Im Gegensatz zu den bislang verwendeten Bismutverbindungen wurden hohe Molmassen erhalten verbunden mit einer hohen Aktivität und einer guten Kontrolle des Molekulargewichtes. Besonders interessant war zudem, ob auch bei diesem Single-Site-Initiator das Phänomen der alternierenden Diaden auftreten würde. Da bei einem Single-Site-Initiator nicht zu erwarten ist, dass mehrere Ketten von einem Metallzentrum aus wachsen und so einen intramolekularen Umesterungsmechanismus möglich machen.

### 5.1.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Copolymerisationen wurden in der Schmelze durchgeführt, um Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln zu vermeiden. Da Glykolid ein Dimer ist wurde mit einem Verhältnis von 1/2 gearbeitet um äquimolare Verhältnisse von Caproyl- (CL) und Glykolsäure-Einheiten (G) vorliegen zu haben. Die Polymerisation von Glykolid verläuft erheblich schneller als die von  $\epsilon$ -Caprolacton, deshalb wurden die Reaktionen bei  $\epsilon$ -Caprolacton-Umsätzen von ca. 97 % abgebrochen. Alle Untersuchungen wurden an den Rohprodukten vorgenommen. Durch das

Verzichten auf eine Fällung wurde Wasserkontakt durch nicht absolute Lösungsmittel und Luftfeuchtigkeit sowie eine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung durch Fraktionierung vermieden. Eine Ausbeute konnte daher nicht bestimmt werden.

Als Coinitiator wurde, wie schon im vorherigen Kapitel, Tetraethylenglykol verwendet, da dieser destillativ gut zu reinigen ist und, anders als die höheren Oligo- und Poly(ethylenglykol)e, monodispers vorliegt und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein leicht zu detektierendes Signal liefert.

### 5.1.2 NMR-Untersuchungen

Zur Zeit/Umsatz-Kontrolle wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  und die der schlecht löslichen Polymere in  $\text{DMSO-d}_6$  bei  $100^\circ\text{C}$  aufgenommen. Aus diesen Spektren konnten Informationen über die Mikrostruktur der Polymerketten gewonnen werden. Es wurde der Anteil der alternierenden Diaden und nach Gleichung 5-1 die durchschnittliche Blocklänge der Polymere bestimmt.

*Gleichung 5-1*

$$L_{\text{CL}} = \frac{I_{\text{CL-CL}}}{I_{\text{CL-G}}} + 1 \qquad L_{\text{G}} = \frac{I_{\text{G-G}}}{I_{\text{G-CL}}} + 1$$

$L_{\text{CL}}$  kann direkt über die Intensitäten der Homodiaden und der alternierenden Diaden bestimmt werden. Die Bestimmung von  $L_{\text{G}}$  ist jedoch etwas komplexer, da die Signale stärker aufspalten (s. Gl. 5-2).

*Gleichung 5-2*

$$I_{\text{G-G}} = I_{\text{G-G-G}} + \frac{1}{2}(I_{\text{CL-G-G-CL}} + I_{\text{CL-G-G-G-CL}} + I_{\text{CL-G-G-G-G}} + I_{\text{G-G-G-G-CL}}),$$

$$I_{\text{G-CL}} = I_{\text{CL-G-CL}} + \frac{1}{2}(I_{\text{CL-G-G-CL}} + I_{\text{CL-G-G-G-CL}} + I_{\text{CL-G-G-G-G}} + I_{\text{G-G-G-G-CL}})$$

Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR ist in Abbildung 5-1 exemplarisch für ein stark alternierendes Polymer (A) (s. Tab. 5-1 Nr.1) und ein eher blockartiges (B) (s. Tab. 5-2 Nr.3) dargestellt.

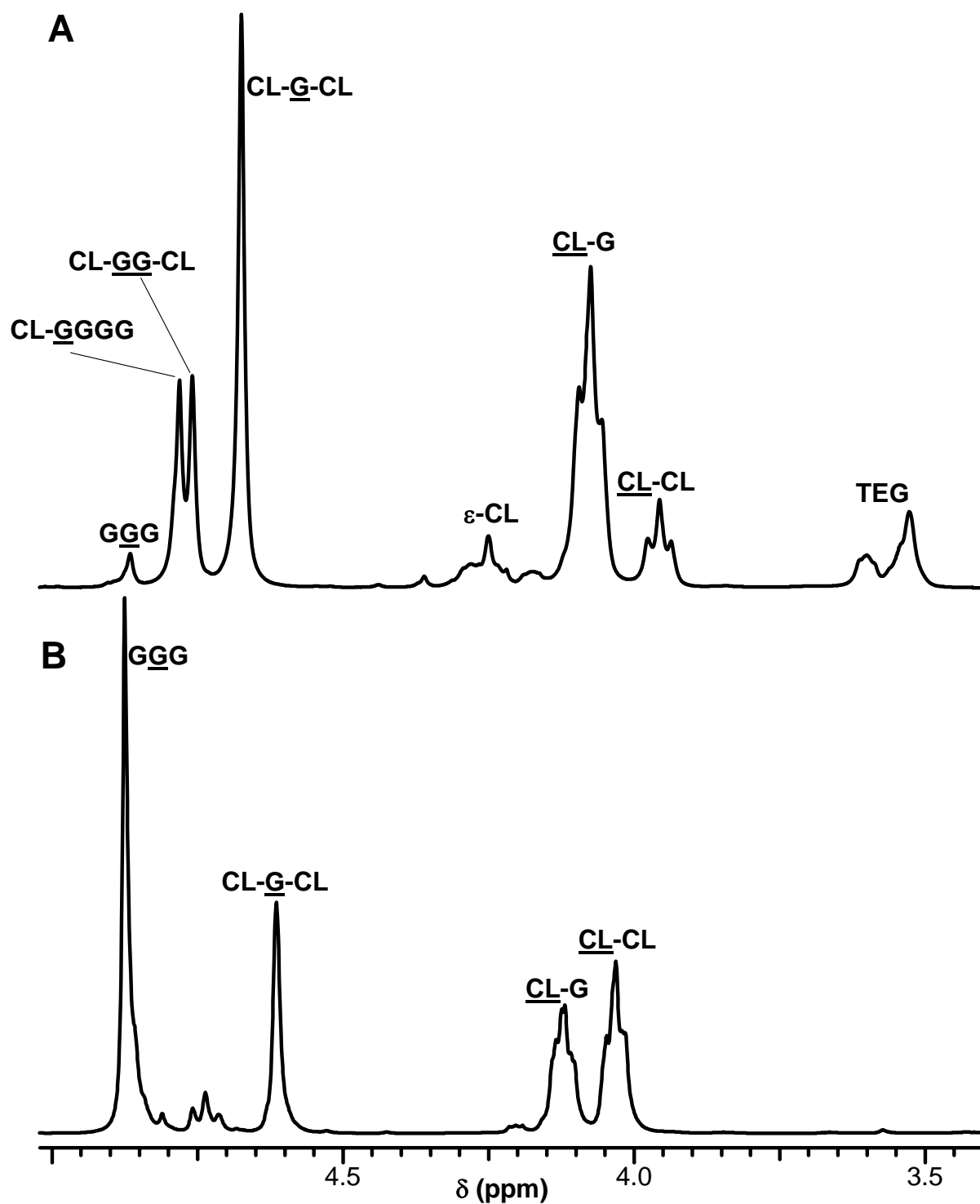


Abb. 5-1  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere Nr.1 Tabelle 5-1 (A) aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  und Nr.3 Tabelle 5-2 aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$  bei  $100^\circ\text{C}$ .

Für die mit TEG als Coinitiator synthetisierten Polymere wurde außerdem das M/CoI-Verhältnis bestimmt (s. Abb. 5-1). In Abbildung 5-2 ist die Zuordnung der Carbonylgruppensignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beschrieben.

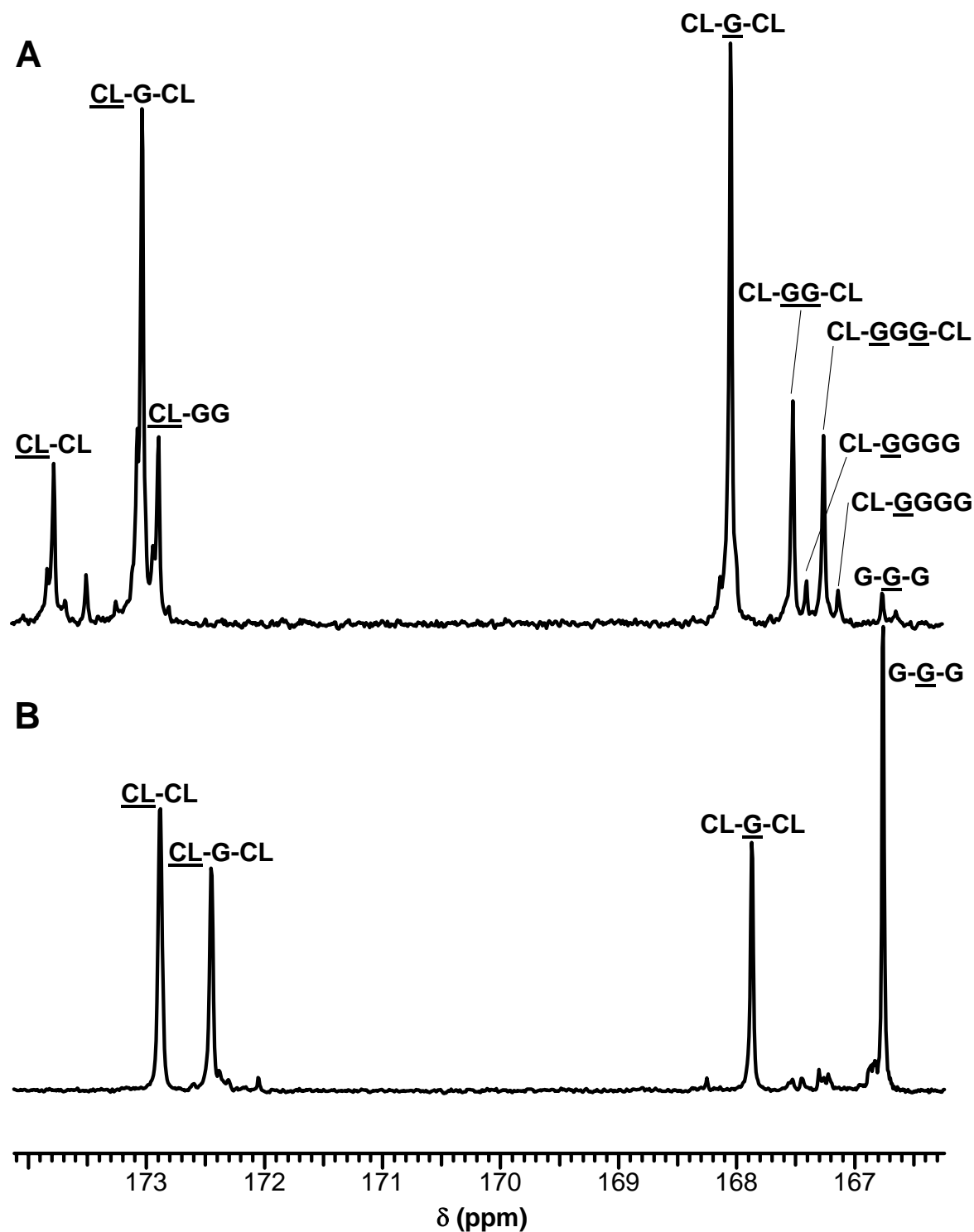


Abb. 5-2  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere Nr.1 Tabelle 5-1 (A) aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  und Nr.3 Tabelle 5-2 aufgenommen in  $\text{DMSO}-d_6$  bei  $100^\circ\text{C}$ .

Nach Gleichung 5-3 kann daraus ebenfalls der alternierende Anteil und die durchschnittliche Blocklänge bestimmt werden.

*Gleichung 5-3*

$$I_{CL-G} = I_{CL-G-CL} + I_{CL-G-G},$$

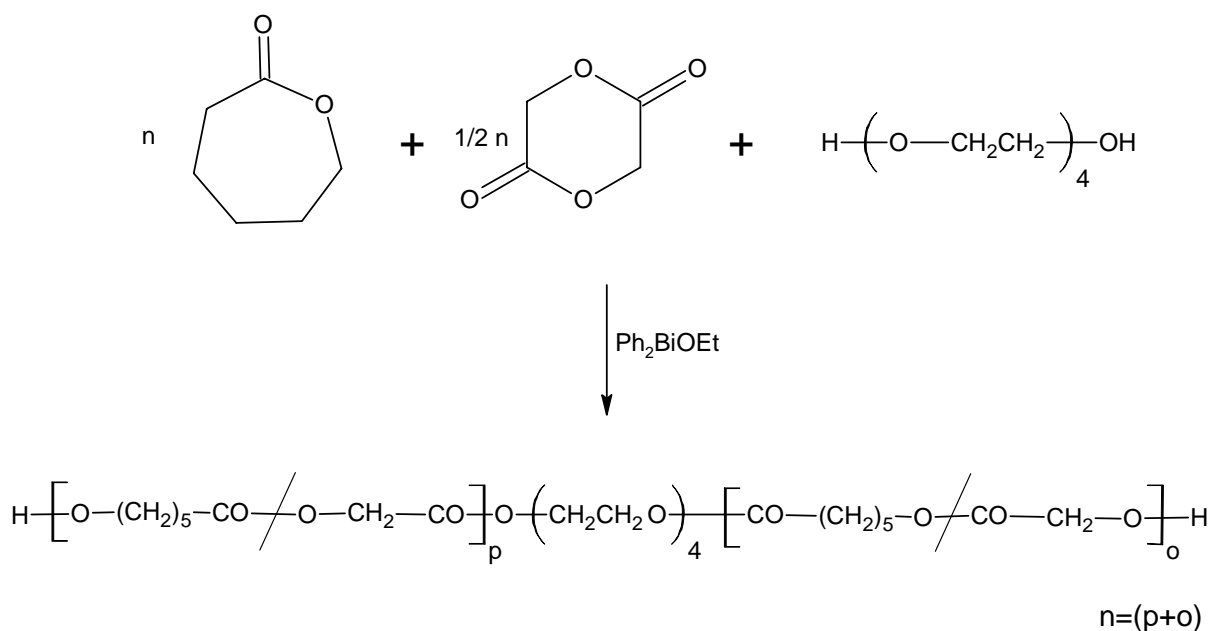
$$I_{G-G} = I_{G-G-G} + \frac{1}{2}(I_{CL-G-G-CL} + I_{CL-G-G-G-CL}) + I_{CL-G-G-G-G},$$

$$I_{G-CL} = I_{CL-G-CL} + \frac{1}{2}(I_{CL-G-G-CL} + I_{CL-G-G-G-CL}) + I_{G-G-G-G-CL}$$



## 5.2 Copolymerisationen mit Coinitiator

Zunächst wurden Copolymerisationen mit Coinitiator untersucht. In Schema 5-3 ist die zu erwartende Reaktion des  $\epsilon$ -Caprolactons und des Glykolids mit Tetraethylenglykol (TEG) dargestellt.



Schema 5-3 Copolymerisation von Glykolid und  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  als Katalysator und TEG als Coinitiator.

Aufgrund des niedrigen Glaspunktes von Polyco(Glykolid/ $\epsilon$ -Caprolacton), der je nach  $\epsilon$ -CL-Anteil zwischen +30/+35 °C und -65/-70 °C liegt, sind diese Copolymere besonders als Weichsegmente in Blockcopolymeren interessant. Daher wurde als Coinitiator, wie schon in vorherigen Publikationen, Tetraethylenglykol verwendet, um so hydroxyterminierte Telechele zu erhalten. Zunächst wurde eine Reihe von Polymerisationen bei 140 °C durchgeführt, die in Tabelle 5-1 aufgeführt sind.

## 5. Copolymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid mit Diphenylbismutethoxid

Tab. 5-1 Copolymerisation von  $\epsilon$ -CL und Glykolid mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bei 140 °C,  $M/I=1000/1$ , Variation des  $M/\text{CoI}$ -Verhältnisses ( $\text{CoI}=\text{TEG}$ ) sowie des Katalysators

| Nr. | Kat.                      | M/CoI  | Zeit (h) | $\epsilon$ -CL/<br>GL/<br>TEG <sup>a)</sup> | <sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup> |          |                |          | <sup>13</sup> C-NMR <sup>c)</sup> |          |                |          |
|-----|---------------------------|--------|----------|---|----------------------------------|----------|----------------|----------|-----------------------------------|----------|----------------|----------|
|     |                           |        |          |   | $L_{\text{CL}}$                  | alt. (%) | $L_{\text{G}}$ | alt. (%) | $L_{\text{CL}}$                   | alt. (%) | $L_{\text{G}}$ | alt. (%) |
| 1   | $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ | 40/1   | 5.0      | 29/28/1                                     | 1.24                             | 81       | 1.29           | 78       | 1.24                              | 81       | 1.29           | 78       |
| 2   |                           | 200/1  | 6.0      | 176/176/1                                   | 1.32                             | 76       | 1.30           | 77       | 1.40                              | 73       | 1.28           | 77       |
| 3   |                           | 1000/1 | 7.0      | 820/823/1                                   | 1.36                             | 73       | 1.36           | 74       | 1.40                              | 73       | 1.40           | 73       |
| 4   | $\text{SnOct}_2$          | 40/1   | 2.0      | 27/29/1                                     | 1.49                             | 67       | 1.48           | 68       | 1.46                              | 69       | 1.45           | 70       |
| 5   |                           | 200/1  | 2.0      | 171/175/1                                   | 2.10                             | 50       | 2.08           | 51       | 2.15                              | 50       | 2.13           | 50       |
| 6   |                           | 1000/1 | 2.0      | 803/809/1                                   | 2.50                             | 39       | 2.57           | 39       | 2.62                              | 38       | 2.55           | 39       |
| 7   | $\text{Ph}_3\text{Bi}$    | 40/1   | 24.0     | 27/30/1                                     | 1.35                             | 75       | 1.25           | 80       | 1.35                              | 78       | 1.23           | 80       |

<sup>a)</sup> Das Monomer zu Coinitiatorverhältnis wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR ermittelt (s. 5.1.2).

<sup>b)</sup> Die Werte wurden aus dem <sup>1</sup>H-NMR ermittelt, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert.

<sup>c)</sup> Die Werte wurden aus dem <sup>13</sup>C-NMR ermittelt, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das M/CoI-Verhältnis einen merklichen Einfluss auf die durchschnittliche Blocklänge ( $L$ ) und den Anteil alternierender Diaden (alt.) hat. Bei den mit Zinnoctanoat katalysierten Polymerisationen war der Unterschied erheblich größer als bei den mit Diphenylbismutethoxid katalysierten. Insgesamt war aber der Anteil alternierender Diaden bei allen mit Diphenylbismutethoxid synthetisierten Reaktionen deutlich höher als bei den mit Zinnoctanoat synthetisierten. Beim Diphenylbismutethoxid wurden ein alternierender Anteil von 80 % und eine durchschnittliche Blocklänge von 1.24 erreicht. Anders als beim Zinnoctanoat liegen alle Werte deutlich über denen eines statistischen Copolymers, während dieses beim Zinnoctanoat nur für das niedrigste M/CoI-Verhältnis zutrifft. Die Ergebnisse decken sich auch mit denen der bisherigen Studien über Bismut katalysierte Copolymerisationen. Daher wurde auch ein Versuch mit Triphenylbismut unternommen, da diese Verbindung bereits katalytische Fähigkeiten für die Polymerisation von Lactonen bewiesen hatte, aber eine völlig andere Struktur als die bislang verwendeten Katalysatoren besitzt. Auch für diese Bismutverbindung wurde ein sehr hoher Anteil alternierender Diaden

gefunden. Die Werte erreichen fast diejenigen der mit Diphenylbismutethoxid katalysierten Polymere.

In vorherigen Studien wurde ein deutlicher Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Sequenz festgestellt. Deshalb wurden zusätzlich Polymerisationen bei 100 °C durchgeführt.

Tab. 5-2 Copolymerisation von  $\epsilon$ -CL und Glykolid mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bei 100 °C,  $M/I=1000/1$ , Variation des  $M/\text{CoI}$ -Verhältnisses ( $\text{CoI}=\text{TEG}$ )

| Nr. | Kat.                      | M/CoI  | Zeit (h) | $\epsilon$ -CL/<br>GL/<br>TEG <sup>a)</sup> | <sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup> |          |                 |          | <sup>13</sup> C-NMR <sup>c)</sup> |          |                 |          |
|-----|---------------------------|--------|----------|---|----------------------------------|----------|-----------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------|----------|
|     |                           |        |          |   | L <sub>CL</sub>                  | alt. (%) | L <sub>CL</sub> | alt. (%) | L <sub>CL</sub>                   | alt. (%) | L <sub>CL</sub> | alt. (%) |
| 1   | $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ | 40/1   | 55       | 27/29/1                                     | 1.55                             | 65       | 1.60            | 62       | 1.60                              | 62       | 1.52            | 66       |
| 2   |                           | 200/1  | 115      | 162/160/1                                   | 2.20                             | 42       | 2.20            | 46       | 2.45                              | 40       | 2.50            | 40       |
| 3   |                           | 1000/1 | 231      | 789/765/1                                   | 2.45                             | 41       | 2.40            | 42       | 2.80                              | 35       | 2.75            | 36       |

<sup>a)</sup> Das Monomer zu Cointiatorverhältnis wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR ermittelt (s. 5.1.2).

<sup>b)</sup> Die Werte wurden aus dem <sup>1</sup>H-NMR ermittelt, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert.

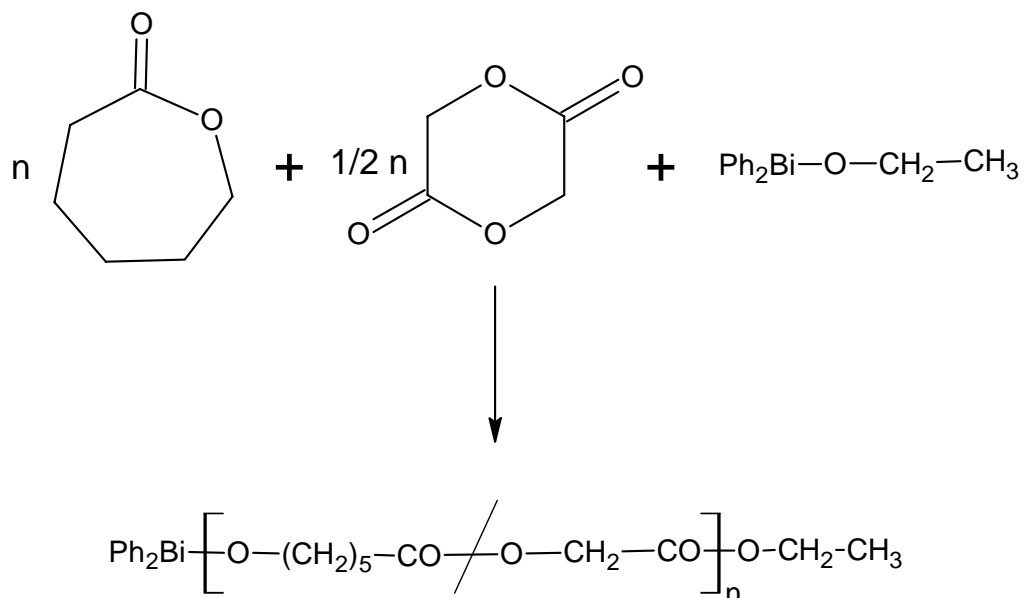
<sup>c)</sup> Die Werte wurden aus dem <sup>13</sup>C-NMR ermittelt, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert.

Auch hier ist ein deutlicher Einfluss des  $M/\text{CoI}$ -Verhältnisses auf die Sequenz erkennbar. Nur für ein  $M/\text{CoI}$ -Verhältnis von 40/1 wurde ein Polymer erhalten bei dem der Anteil alternierender Einheiten über dem eines statistischen Polymers liegt. Damit lieferte das Diphenylbismutethoxid Ergebnisse, die vergleichbar sind mit denen in zuvor publizierten Studien eingesetzten Bismutsalzen.

In diesem Kapitel wurde festgestellt, dass das Diphenylbismutethoxid, obwohl es ein Single-Site-Katalysator ist, wie die bislang verwendeten Bismutcarboxylate und Bismutsubsallylate die Bildung alternierender Diaden begünstigt. Dabei wurde gezeigt, dass höhere Konzentrationen von TEG die Bildung alternierender Diaden stark begünstigen. Des Weiteren wurde für das Diphenylbismutethoxid auch eine ähnliche Temperaturabhängigkeit gefunden wie für die anderen Bismutverbindungen. Um genauere Schlussfolgerungen auf den Mechanismus ziehen zu können, wurden im nächsten Kapitel Copolymerisationen ohne Cointiator untersucht.

### 5.3 Copolymerisationen ohne Coinitiator

In diesem Kapitel wurden Copolymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid mit Diphenylbismutethoxid untersucht (s. Schema 5-4). Diese Untersuchungen sollten in erster Linie zeigen, ob mit Diphenylbismutethoxid auch ohne den Einsatz eines Coinitiators die Bildung alternierender Diaden begünstigt wird.



Schema 5-4 Copolymerisation von Glykolid und  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  als Initiator.

Dazu wurden Copolymerisationen bei 120, 140 und 160 °C durchgeführt. Dabei wurde auch das M/I-Verhältnis variiert, um den Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Sequenz zu untersuchen (s. Tab. 5-3).

Tab. 5-3 Copolymerisation von  $\epsilon$ -CL und Glykolid mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bei 160, 140 und 120 °C, Variation des M/I-Verhältnisses

| Nr. | Temp<br>(°C) | M/I    | Zeit<br>(h) | $\eta_{\text{inh}}$<br>(dL/g) | $\epsilon$ -CL/G | $^1\text{H-NMR}^{\text{b)}$ |             |                        |             | $^{13}\text{C-NMR}^{\text{c)}$ |             |                        |             |
|-----|--------------|--------|-------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------|------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|------------------------|-------------|
|     |              |        |             |                               |                  | $\text{L}_{\text{CL}}$      | alt.<br>(%) | $\text{L}_{\text{CL}}$ | alt.<br>(%) | $\text{L}_{\text{CL}}$         | alt.<br>(%) | $\text{L}_{\text{CL}}$ | alt.<br>(%) |
| 1   | 160          | 1000/1 | 1.7         | 0.56                          | 1.03/1.0         | 1.33                        | 75          | 1.29                   | 78          | 1.31                           | 76          | 1.29                   | 77          |
| 2   | 140          | 40/1   | 2.5         | 0.30                          | 1.00/1.0         | 1.44                        | 70          | 1.38                   | 73          | 1.44                           | 70          | 1.37                   | 71          |
| 3   |              | 1000/1 | 7.0         | 0.74                          | 0.97/1.0         | 1.57                        | 64          | 1.59                   | 63          | 1.50                           | 66          | 1.47                   | 68          |
| 4   | 120          | 40/1   | 25          | 0.31                          | 0.86/1.0         | 1.73                        | 58          | 1.80                   | 55          | 1.81                           | 55          | 1.80                   | 55          |
| 5   |              | 200/1  | 30          | 0.47                          | 0.85/1.0         | 2.05                        | 50          | 2.00                   | 52          | 2.05                           | 52          | 2.10                   | 49          |
| 6   |              | 600/1  | 32          | 0.63                          | 0.96/1.0         | 2.20                        | 46          | 2.15                   | 47          | 2.30                           | 42          | 2.35                   | 41          |
| 7   |              | 1000/1 | 40          | 0.71                          | 0.95/1.0         | 2.31                        | 42          | 2.36                   | 41          | 2.54                           | 39          | 2.48                   | 40          |

<sup>a)</sup> Das Monomer zu Coinitiatorverhältnis wurde aus dem  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt (s. 5.1.2).

<sup>b)</sup> Die Werte wurden aus dem  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert.

<sup>c)</sup> Die Werte wurden aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$  ermittelt, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert.

Die Ergebnisse aus Tabelle 5-3 zeigen, dass die Reaktionszeiten für die ohne Coinitiator synthetisierten Polymere etwas länger sind. Zudem ist der Einfluss des M/I-Verhältnisses auf die Sequenz der Polymere erheblich geringer als der Einfluss des M/CoI-Verhältnisses (s. Kap. 5.2). Die bei 120 °C hergestellten Proben haben abhängig vom M/I-Verhältnis statistische bis leicht blockartige Sequenzen. Mit steigender Temperatur steigt auch der Anteil alternierender Diaden deutlich. Aber selbst bei 160 °C werden nicht ganz die hohen alternierenden Anteile erreicht, die bei den mit Coinitiator durchgeführten Reaktionen (s. Kap. 5.2) gefunden wurden.

Die Viskositäten zeigen, dass mit steigendem M/I-Verhältnis das Molekulargewicht ansteigt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der meisten Proben konnten keine SEC-Messungen durchgeführt werden. Löslich waren nur die Polymere mit alternierenden Anteilen von mindestens 65 %, wobei diese Polymere auch vollständig amorph waren.

## 5.4 Diskussion des Mechanismus

Die Untersuchungen der beiden vorherigen Kapitel haben einige interessante Resultate ergeben, aus denen sich auch Schlussfolgerungen für den Mechanismus der Copolymerisation ziehen lassen. In den bisherigen Studien wurde ein spezieller intramolekularer Umesterungsmechanismus postuliert (s. Kap. 5.1, Schema 5-1). Folgende Ergebnisse sprechen für diesen Mechanismus:

Ohne Coinitiator tritt ein hoher Anteil alternierender Einheiten erst auf, wenn die Reaktionstemperatur den Bereich der Zersetzungstemperatur ( $143\text{-}146\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>246</sup> des Katalysators erreicht. Denn erst dann ist es bei diesem Single-Site-Initiator möglich, dass mehrere Ketten gleichzeitig an einem Bismutatatom wachsen. Zudem nimmt der Anteil alternierender Diaden zu, wenn die Initiatorkonzentration erhöht wird. Denn wenn mehr katalytische Zentren vorhanden sind, können auch mehr Umesterungen stattfinden.

Ein weiterer Hinweis ist der Einfluss des Coinitiators. In Anwesenheit des Coinitiators werden auch schon bei niedrigeren Temperaturen Polymere mit eher alternierender Sequenz erhalten. In Polymerisationen mit Triphenylbismut wurde gezeigt (s. Kap. 3.4), dass diese einen Coinitiator kovalent in die Polymerkette einbauen. Der Coinitiator scheint also einen Ph-Bi-Bindungsbruch zu verursachen, was durch höhere Temperaturen noch verstärkt wird. Der deutliche Unterschied zwischen den Polymerisationen mit und denen ohne Coinitiator spricht auch für einen Mechanismus, bei dem mehrere Ketten gleichzeitig an einem Zentrum wachsen.

Die Röntgenstrukturanalyse des Diphenylbismutethoxids (s. Kap. 3.2, Abb. 3-7) zeigt, dass die Bismutatome über Sauerstoffe verbrückt vorliegen. Es wäre also auch denkbar, dass die aktive Spezies ein Dimer ( $\text{Ph}_2\text{BiOEtBiPh}_2$ ) ist, von dessen zwei Zentren die Ketten interagieren. Dagegen spricht allerdings die relativ geringe Stabilität solcher Verbindungen verbunden mit der Zunahme der alternierenden Einheiten bei höheren Temperaturen.

Der in Schema 5-1 dargestellte Mechanismus hingegen kann die auftretenden Phänomene weitgehend erklären und ist nachdem bisherigen Stand die beste Erklärungsmöglichkeit.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass das Diphenylbismutethoxid ein interessanter Katalysator/Initiator für die Copolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und Glykolid ist. Die erhaltenen amorphen telechelen Polyco( $\epsilon$ -Caprolacton/Glykolid)e haben Potential als Weichsegmente in Blockcopolymeren eingesetzt zu werden.

## 6. Aliphatische hyperbranched Polyester durch Polykondensation

### 6.1 Einführung

Bismutverbindungen haben sich neben ihrer Eignung für die ROP auch für den Einsatz bei Polykondensationen als interessant erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass Bismutverbindungen wie das Bismut(III)hexanoat die alkohololytische Umesterung von Carbonsäuredimethylestern und Diolen katalysieren. Auf diese Weise wurden im Arbeitskreis Kricheldorf sowohl telechele aliphatische Polyester<sup>229</sup> als auch telecheles Poly(ethylenterephthalat) sowie Poly(butylenterephthalat)<sup>227</sup> hergestellt. Diese Synthesen verliefen mit bemerkenswert wenigen Nebenreaktionen. Anders als beim industriell verwendeten Titanatetrabutoxid traten mit Bismuthexanoat keine Veretherungen auf.<sup>7</sup> Für die Synthese von hyperbranched Polyestern war das Bismuthexanoat neben seiner geringen Toxizität deshalb ebenfalls von Interesse, da Veretherungsreaktionen die Vernetzung der Polymere begünstigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl „ $a_2+b_3$ “- als auch „ $a_2+b_4$ “-Polykondensationen durchgeführt. Schon Flory untersuchte solche Reaktionen, um seine Theorie der Stufenwachstumsreaktionen zu beweisen (s. Kap. 1.2.3).<sup>65, 135-139</sup> Die analytischen Methoden erlaubten damals allerdings nicht Veretherungen und Zyklisierungen nachzuweisen.

Daher war es ein Aspekt dieser Arbeit die Grundlagen solcher dreidimensionaler Polykondensationen zu untersuchen. Der zweite Aspekt war die Synthese von biologisch abbaubaren hyperbranched Polyestern mit funktionellen Gruppen, die sich als biologisch abbaubare Klebstoffe eignen. Hydroxygruppen im Polymer sind dazu besonders geeignet, da sie zu einer hohen Adhäsionsfähigkeit an polaren Oberflächen führen und sich zudem einfach modifizieren lassen. Hydroxygruppen lassen sich beispielsweise mit Diisocyanaten umsetzen. Polymere mit einer Vielzahl freier Hydroxygruppen ließen sich so gezielt vernetzen. Eine weitere Möglichkeit stellt die Umsetzung mit Methacrylsäureanhydrid dar. Damit ist es möglich die Polymere anschließend durch eine radikalische Polymerisation zu vernetzen. Solche Kunststoffe hätten das Potential als Komponente von Knochenzementen verwendet zu werden.

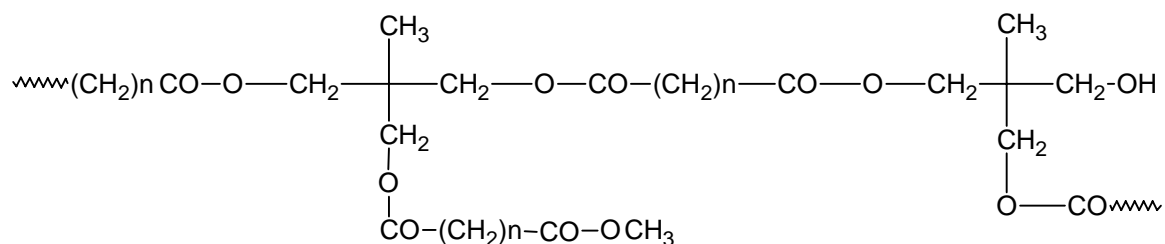
Als  $a_2$ -Monomer wurden verschiedene Dicarbonsäuredimethylester, als  $b_3$ -Monomer wurde 1,1,1-Trihydroxymethylethan (TME) und als  $b_4$ -Monomer wurde Pentaerythrit (PENT) eingesetzt.

### 6.1.1 Allgemeine Vorgehensweise

Alle Polykondensationen wurden in der Schmelze durchgeführt. Dadurch werden Zyklisierungen minimiert, die bei der Synthese von hyperbranched Polyestern unerwünscht sind, weil sie funktionelle Gruppen verbrauchen. Während der Reaktion wurde der Reaktor von Stickstoff durchspült und somit das durch die Polykondensation frei werdende Methanol heraus getragen. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Die Produkte wurden nicht gefällt, da sie bei Raumtemperatur sirupartig waren. Die Charakterisierung wurde mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektroskopie durchgeführt.



## 6.2 Hyperbranched Polyester aus 1,1,1-Trihydroxymethylethan und Dicarbonsäuredimethylestern



Schema 6-1 Hyperbranched Polyester der Polykondensation von TME und Dicarbonsäuredimethylestern.

Ziel dieses Kapitels war es hyperbranched Polyester durch  $a_2+b_3$ -Polykondensation zu synthetisieren (s. Schema 6-1). Als  $a_2$ -Monomere wurden die folgenden aliphatischen Dicarbonsäuredimethylester eingesetzt: Sebacinsäuredimethylester (DMS), Adipinsäuredimethylester (DMA), Glutarsäuredimethylester (DMG) sowie Bernsteinsäuredimethylester (DMB). Die Reaktivität dieser Dicarbonsäurediester nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu während der Siedepunkt abnimmt (s. auch 1.1.6). Als  $b_3$ -Monomeres wurde 1,1,1-Trihydroxymethylethan (TME) ausgewählt. TME ist als Monomer sehr interessant, da sich sein Veresterungsgrad aus der Aufspaltung der Methylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR ablesen lässt. In Abbildung 6-1 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Polymers aus DMB und TME (s. Tab. 6-4 Nr.7) abgebildet.

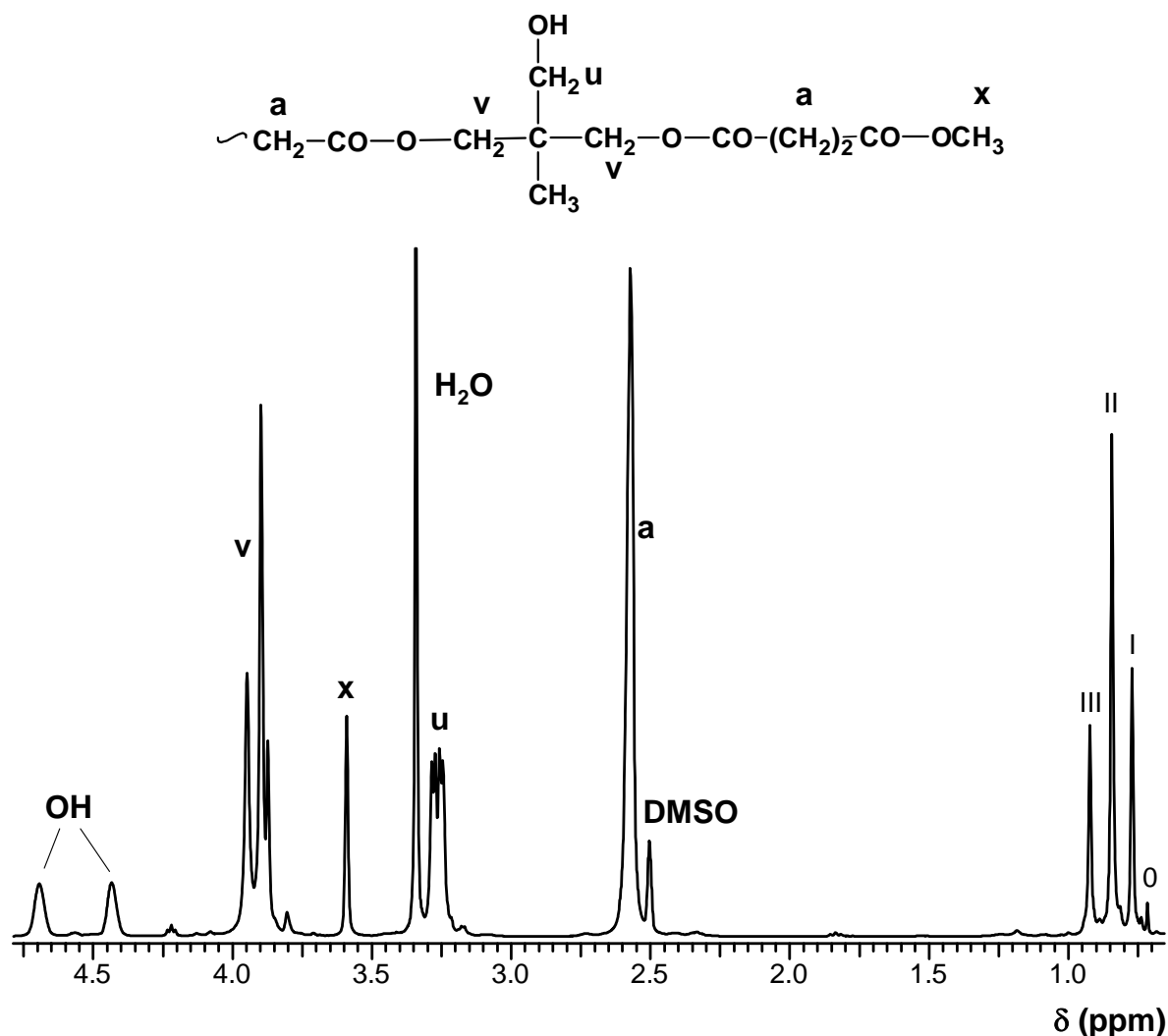


Abb. 6-1 <sup>1</sup>H-NMR des Polymers Nr.7 aus Tabelle 6-4 in DMSO-d<sub>6</sub>.

Die Aufspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe (0, I, II und III in Abb. 6-1) ist deutlich zu erkennen. Das Signal „0“ stimmt mit dem Signal des Monomeren TME überein. Mit steigendem Umsatz des Polymers entstehen die Signale „I“, „II“ und „III“. Bestätigt wurde die Veränderung des TME außerdem durch eine Modellreaktion mit Essigsäureanhydrid. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe des vollständig acetylierten TME stimmte mit dem Signal „III“ überein.

Für jedes Polymer wurden die Umsätze der beiden Monomere bestimmt. Der Umsatz des TME wurde über das Signal „v“ der veresterten CH<sub>2</sub>OH-Gruppen und das Signal „u“ der freien CH<sub>2</sub>OH-Gruppen bestimmt. Der Umsatz der Dicarbonsäuredimethylester wurde aus den Signalen ihrer Methylengruppen und dem Signal der Methylesterendgruppe bestimmt. Die genauen Signale der Carbonsäuredimethylester sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben. In allen Polykondensationen wurden die Monomere äquimolar eingesetzt, um freie Hydroxygruppen im Produkt zu erhalten und Vernetzungsreaktionen zu vermeiden.

### 6.2.1 Hyperbranched Polyester aus TME und DMS

Zunächst wurden Polykondensationen mit 1,1,1-Trihydroxymethylethan (TME) und Sebacinsäuredimethylester (DMS) durchgeführt.

Tab. 6-1 Polykondensation von TME und DMS, Variation des Katalysators und des Temperaturprogramms

| Nr. | Kat.               | M/Kat. | Temperaturprogramm <sup>a)</sup> | Umsatz DMS <sup>b)</sup><br>(%) | Veresterung<br>TME <sup>c)</sup> | Umsatz TME <sup>d)</sup><br>(%) |
|-----|--------------------|--------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1   | BiHex <sub>3</sub> | 1000/1 | A                                | 61.4                            | 1/5.6/11.1/2.6                   | 36.6                            |
| 2   |                    | 1000/1 | B                                | 76.1                            | 1/4.0/4.1/0.7                    | 51.1                            |
| 3   |                    | 500/1  | B                                | 76.1                            | 1/4.7/4.7/0.5                    | 50.6                            |
| 4   | BiSS               | 500/1  | B                                | 74.4                            | 1/6.5/7.0/1.0                    | 48.7                            |

<sup>a)</sup> A: 1 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220 und 2 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. B: 5 h 260 °C, 0.5 h Vakuum bei 260 °C.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Methoxyestergruppe bei 3.57 ppm und die Methylengruppen des DMS bei 1.24, 1.50 und 2.27 ppm.

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die aufgespaltene Methylgruppe 3fachverestert/2fachverestert/einfachverestert/unverestert (s. auch 6.2. Abb. 6-1).

<sup>d)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Intensitäten der veresterten CH<sub>2</sub>O-Gruppen bei 3.92-4.00 ppm und die Methylgruppe bei 0.77-0.99 ppm.

Die Ergebnisse aus Tabelle 6-1 zeigen deutlich, dass keine hohen Umsätze erreicht wurden. Durch Steigerung der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur konnte zwar der DMS-Umsatz von 61 auf 76 % erhöht werden, aber höhere Umsätze als 76 % konnten auch durch größere Katalysatorkonzentrationen nicht erreicht werden. Die TME-Umsätze liegen erwartungsgemäß bei nur rund 2/3 der DMS-Umsätze, da äquimolare und nicht äquifunktionale DMS/TME Verhältnisse eingesetzt wurden. Das Bismutsubsalicylat (BiSS), das sich bei anderen Polykondensationen bereits als geeignet erwiesen hat, führte ebenfalls nicht zu höheren Umsätzen. Alle Produkte waren nur leicht viskose Sirupe. Die Veresterungsgrade des TME zeigen, dass zwar Verzweigungspunkte vorliegen, aber noch nicht von hyperbranched Polymeren gesprochen werden kann. Es liegen lediglich verzweigte Oligomere vor.

Noch höhere Reaktionstemperaturen wurden nicht eingesetzt, da die Temperaturstabilität des Produktes begrenzt ist und zudem Veretherungen bei höheren Temperaturen zunehmen.<sup>229</sup> Daher wurden keine weiteren Polykondensationen mit DMS durchgeführt und stattdessen reaktivere Dicarbonsäuredimethylester untersucht.

### 6.2.2 Hyperbranched Polyester aus TME und DMA

Da Sebacinsäuredimethylester nicht reaktiv genug war, um mit 1,1,1-Trihydroxymethylethan (TME) hohe Umsätze zu ergeben, wurde als nächstes der deutlich reaktivere Adipinsäuredimethylester (DMA) eingesetzt. An dieser Stelle wurden zum Vergleich auch Reaktionen mit Titantrabutoxid ( $\text{TiOBu}_4$ ) sowie Zinnoctanoat ( $\text{SnOct}_2$ ) durchgeführt (s. Tab. 6-2).

Tab. 6-2 Polykondensation von TME und DMA, Variation des Katalysators und des Temperaturprogramms

| Nr.             | Kat.               | Temperaturprogramm <sup>a)</sup> | Umsatz DMA <sup>b)</sup><br>(%) | Veresterung TME <sup>c)</sup> | Umsatz TME <sup>d)</sup><br>(%) |
|-----------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1               | BiHex <sub>3</sub> | G                                | 66.7                            | 1/6.2/7.6/1.2                 | 43.9                            |
| 2               |                    | C                                | 90.1                            | 1/2.4/1.6/0.2                 | 57.8                            |
| 3               |                    | E                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 4 <sup>e)</sup> |                    | C                                | 88.4                            | 1/2.3/1.1/0.06                | 63.7                            |
| 5               |                    | D                                | 91.3                            | 1/3.6/1.3/0.1                 | 62.8                            |
| 6               | SnOct <sub>2</sub> | D                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 7               |                    | B                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 8               |                    | F                                | 88.9                            | 1/2.0/1.0/0.3                 | 59.3                            |
| 9               |                    | A                                | 89.2                            | 1/2.1/0.9/0.1                 | 61.7                            |
| 10              | TiOBu <sub>4</sub> | A                                | geliert                         | -                             | -                               |

<sup>a)</sup> A: 3 h bei 200 °C, B: 3 h 200, 1 h 220 °C. C: 1 h 220, 2 h 240, 2 h 260 °C. D: 2 h 220, 2 h 240, 1 h 260 °C. E: 2 h 220, 2 h 240, 3 h 260 °C, F: 5 h 200 °C, G: 1 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220 und 2 h bei 240 °C. Und je 0.5 h Vakuum bei der Endtemperatur.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Methoxyestergruppe bei 3.58 ppm und die Methylengruppen des DMA bei 1.53 und 2.31 ppm.

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die aufgepaltene Methylgruppe 3fachverestert/2fachverestert/einfachverestert/unverestert (s. auch 6.2. Abb. 6-1).

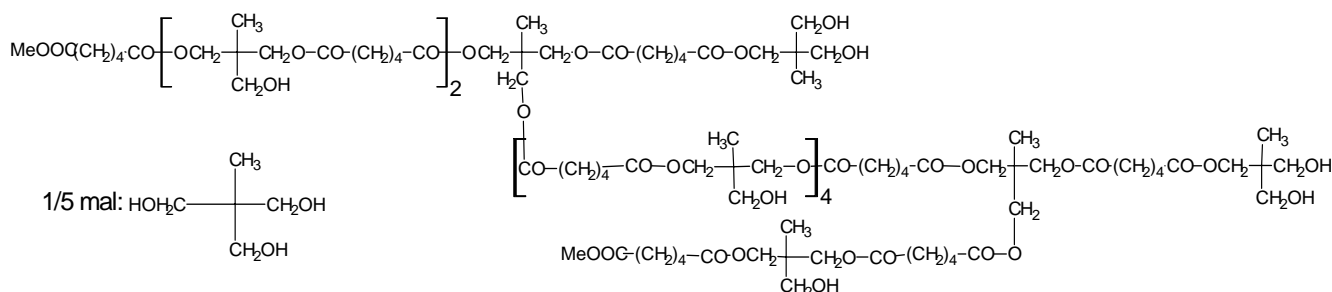
<sup>d)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die veresterten CH<sub>2</sub>O-Gruppen bei 3.86-3.94 ppm und die Methylgruppe bei 0.71-0.93 ppm.

<sup>e)</sup> Vierfache Ansatzgröße.

Die Ergebnisse aus Tabelle 6-2 zeigen deutlich, dass mit DMA als Monomer Umsätze bis in den Bereich von 90 % erreicht werden. Dabei zeigte sich, dass Bismuthexanoat im Vergleich mit Zinnoctanoat und Titantrabutoxid weniger reaktiv ist. Das Zinnoctanoat führt schon bei niedrigeren Temperaturen zu Umsätzen des DMA nahe 90 %, aber es kam auch schneller zu einer Vernetzung des Polymers. Titantrabutoxid war allerdings so reaktiv, dass es bereits bei 200 °C zur Vernetzung des Polymers führte. Da unter dieser Temperatur aufgrund des

Schmelzpunktes von TME keine homogene Schmelzpolykondensation möglich ist, konnten mit Titantrabutoxid keine löslichen Proben hergestellt werden. Mit Zinnoctanoat als Katalysator konnten hingegen bei 200 °C lösliche Polymere und DMA-Umsätze von bis zu 89 % erreicht werden. Bei leichten Steigerungen der Reaktionszeit oder der Temperatur erfolgt allerdings schnell eine Vernetzung der Polymere. Mit Bismuthexanoat wurden DMA-Umsätze bis 91 % erhalten. Die TME-Umsätze liegen auch hier bei rund 2/3 der DMA-Umsätze.

In Schema 6-2 ist ein mögliches Produktgemisch des Polymers Nr.5 aus Tabelle 6-2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass neben Monomerresten hyperbranched Strukturen vorliegen, die ein Molekulargewicht von 2593 g/mol besitzen.



Schema 6-2 Mögliches Produktgemisch von Polymer Nr.4 aus Tabelle 6-2.

Eine weitere Erhöhung von Reaktionszeit und Temperatur führte auch hier zu einer Vernetzung. Alle Produkte mit Umsätzen um die 90 % sind sehr hoch viskose Sirupe, die über eine hohe Klebrigkeit verfügen. Zusammenfassend wurde also festgestellt, dass sich sowohl Zinnoctanoat als auch Bismuthexanoat zur Synthese solcher hyperbranched Polyester eignen.

### 6.2.3 Hyperbranched Polyester aus TME und DMG

Nach den erfolgreichen Polykondensationen mit Adipinsäuredimethylester wurden als nächstes Reaktionen mit dem nächst kleineren Homologen, dem Glutarsäuredimethylester (DMG), durchgeführt. Glutarsäure hat gegenüber der Adipinsäure den Vorteil, dass es sich aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen lässt. Als Katalysatoren wurden Bismuthexanoat ( $\text{BiHex}_3$ ) sowie Zinnoctanoat ( $\text{SnOct}_2$ ) verwendet, da sie sich bei den Reaktionen mit DMA als geeignet erwiesen hatten. Zudem wurde noch das Bismut(III)oxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt (s. Tab. 6-3).

## 6. Aliphatische hyperbranched Polyester durch Polykondensation

Tab. 6-3 Polykondensation von TME und DMG, Variation des Katalysators und des Temperaturprogramms

| Nr. | Kat.                           | Temperaturprogramm <sup>a)</sup> | Umsatz DMG <sup>b)</sup><br>(%) | Veresterung TME <sup>c)</sup> | Umsatz TME <sup>d)</sup><br>(%) |
|-----|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1   | BiHex <sub>3</sub>             | A                                | 79.4                            | 1/2.5/1.8/0.16                | 51.4                            |
| 2   |                                | B                                | 89.9                            | 1/2.1/1.0/0.06                | 60.7                            |
| 3   |                                | C                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 4   |                                | D                                | 89.5                            | 1/2.3/1.3/0.7                 | 58.1                            |
| 5   | SnOct <sub>2</sub>             | E                                | 86.4                            | 1/2.9/1.9/0.12                | 54.1                            |
| 6   |                                | F                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 7   | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | E                                | 87.1                            | 1/2.4/1.4/0.2                 | 52.9                            |
| 8   |                                | B                                | geliert                         | -                             | -                               |

<sup>a)</sup> A: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220, 2 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. B: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220, 4 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. C: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220, 2 h bei 240, 1 h 260 °C, 0.5 h Vakuum bei 260 °C. D: 2 h bei 200, 2 h bei 220, 2 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. E: 5 h bei 200 °C, 0.5 h Vakuum bei 200 °C. F: 5.5 h bei 200 °C, 0.5 h Vakuum bei 200 °C.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Methoxyestergruppe bei 3.58 ppm und die Methylengruppen des DMG bei 1.76 und 2.34 ppm.

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die aufgespaltene Methylgruppe 3fachverestert/2fachverestert/einfachverestert/unverestert (s. auch 6.2. Abb. 6-1).

<sup>d)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die veresterten CH<sub>2</sub>O-Gruppen bei 3.87-3.95 ppm und die Methylgruppe bei 0.71-0.93 ppm.

Die Umsätze aus Tabelle 6-2 zeigen, dass DMG nur wenig reaktiver ist als DMA. Mit ähnlichen Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen lassen sich auch hier DMG-Umsätze von bis zu 90 % erreichen. Mit Zinnoctanoat erfolgte wieder sehr schnell eine Vernetzung. Der Reaktivitätsunterschied zwischen dem Zinnoctanoat und dem Bismuthexanoat war mit DMG als Monomer geringer und auch das Bismutoxid erwies sich als geeigneter Katalysator. Dies ist interessant, weil es anders als das Bismuthexanoat nicht feuchtigkeitsempfindlich und daher leichter zu handhaben ist. Auf Versuche mit dem Titantrabutoxid wurde verzichtet, da anzunehmen ist, dass mit dem reaktiveren DMG erst recht vernetzte Produkte erhalten werden.

Die Veresterungsgrade des TMEs sind weitestgehend analog zu denen aus Kapitel 6.2.2. Es werden also ähnliche Produktgemische vorliegen (s. Schema 6-1). Damit kann festgestellt werden, dass auch hier die Synthese von hyperbranched Strukturen gelang. Bei den erhaltenen Polymeren handelt es sich wieder um sehr hochviskose Sirupe von hoher Klebrigkeit.

### 6.2.4 Hyperbranched Polyester aus TME und DMB

Wie die Glutarsäure lässt sich auch die Bernsteinsäure aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen. Die Reaktivität des Bernsteinsäuredimethylesters (DMB) sollte noch etwas größer sein als die des Glutarsäuredimethylesters. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes (200 °C) des DMB's wurden die Reaktionstemperaturen erst langsam auf über 200 °C gesteigert. Als Katalysatoren wurden wieder Bismuthexanoat (BiHex<sub>3</sub>) sowie Zinnoctanoat (SnOct<sub>2</sub>) verwendet.

Tab. 6-4 Polykondensation von TME und DMA, Variation des Katalysators und des Temperaturprogramms

| Nr.             | Kat.               | Temperaturprogramm <sup>a)</sup> | Umsatz DMB <sup>b)</sup><br>(%) | Veresterung TME <sup>c)</sup> | Umsatz TME <sup>d)</sup><br>(%) |
|-----------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1               | BiHex <sub>3</sub> | A                                | 87.2                            | 1/4.7/4.9/1.2                 | 46.3                            |
| 2               |                    | B                                | 87.8                            | 1/4.6/4.4/1.1                 | 49.3                            |
| 3               |                    | C                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 4               |                    | D                                | geliert                         | -                             | -                               |
| 5               |                    | E                                | 89.9                            | 1/4.0/3.7/0.31                | 51.3                            |
| 6               |                    | E+15min mehr<br>Vakuum           | 91.9                            | 1/3.8/2.9/0.18                | 52.6                            |
| 7 <sup>e)</sup> |                    | F                                | 90.1                            | 1/2.3/1.1/0.09                | 62.3                            |
| 8               | SnOct <sub>2</sub> | G                                | geliert                         | -                             | -                               |

<sup>a)</sup> A: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 140, 1 h bei 180, 1 h bei 200, 0.5 h bei 240 °C, 1 h Vakuum bei 240 °C. B: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 140, 0.5 h bei 180, 1.5 h bei 200, 1 h 220, 2 h 240 °C, 1 h Vakuum bei 240 °C. C: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 190, 0.5 h bei 200, 1 h bei 220, 1 h bei 240, 2 h bei 260 °C, 1 h Vakuum bei 260 °C. D: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 190, 1 h bei 200, 1 h bei 220, 3 h bei 240, 0.5 h bei 260 °C, 0.7 h Vakuum bei 260 °C. E: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 190, 1 h bei 200, 1 h bei 220, 3 h bei 240, 0.5 h bei 260 °C, 0.3 h Vakuum bei 260 °C. F: .5 h bei 180, 0.5 h bei 190, 0.5 h bei 200, 1 h bei 220, 3 h bei 240, 0.5 h bei 260 °C, 0.3 h Vakuum bei 260 °C. G: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 140, 1 h bei 180, 1 h bei 200, 0.5 h bei 220 °C, 1 h Vakuum bei 220 °C.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Methoxyestergruppe bei 3.58 ppm und die Methylengruppe des DMB bei 2.55 ppm.

<sup>c)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die aufgepaltene Methylgruppe 3fachverestert/2fachverestert/einfachverestert/unverestert (s. auch 6.2. Abb. 6-1).

<sup>d)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die veresterten CH<sub>2</sub>O-Gruppen bei 3.80-3.94 ppm und die Methylgruppe bei 0.71-0.93 ppm.

<sup>e)</sup> Vierfache Ansatzgröße.

Die Ergebnisse der Polykondensationen von DMB und TME zeigen, dass auch mit DMB hyperbranched Strukturen erhalten werden. Es konnten Umsätze von bis zu 92 % erreicht werden, bevor eine Vernetzung eintrat. Die Polymere waren ebenfalls sirupartig, aber noch deutlich viskoser als die der vorherigen Kapitel.

Das Polymer Nr.7 aus Tabelle 6-4 wurde in vierfacher Ansatzgröße hergestellt, daher wurde die Vakuumzeit etwas verlängert. Nur bei diesem Polymer lag das Verhältnis zwischen DMB- und TME-Umsatz bei 3 zu 2. Bei allen anderen Versuchen scheint ein Teil des DMB aus dem Reaktor destilliert worden zu sein. Dies spiegelt sich auch etwas in den Veresterungsgraden des TME's wieder.

Das MALDI-TOF Massenspektrum von Polymer Nr.6 wies in erster Linie Ketten mit Hydroxyendgruppen auf. Daneben lassen sich auch Ketten mit Esterendgruppen sowie Polymere mit beiden Arten von Endgruppen identifizieren. Zyklen und Veretherungen wurden nicht detektiert.

### 6.2.5 Polymeranaloge Umsetzungen der Hydroxygruppen

Nachdem es gelungen war hyperbranched Polymere mit freien  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen zu synthetisieren, sollten diese Gruppen noch durch polymeranaloge Umsetzungen modifiziert werden. Die durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst. Die Umsetzungen wurden in Dioxan durchgeführt, als Base wurde Pyridin verwendet.

Tab. 6-5 Polymeranaloge Umsetzungen, Acetylierung und Methacrylierung

| Nr. | Polymer Nr. <sup>a)</sup> | Art des Esters | Art der Umsetzung | Umsatz <sup>b)</sup> (%) | Ausbeute (%) |
|-----|---------------------------|----------------|-------------------|--------------------------|--------------|
| 1   | 4                         | DMA            | Acetylierung      | 99                       | 78           |
| 2   |                           |                | Methacrylierung   | 65                       | 75           |
| 3   |                           |                | Methacrylierung   | 99                       | 86           |
| 4   | 2                         | DMG            | Methacrylierung   | 99                       | 83           |
| 5   | 7                         | DMB            | Methacrylierung   | 99                       | 81           |

<sup>a)</sup> Polymer Nr. jeweils aus der Tabelle des jeweiligen Kapitels.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem  $^1\text{H}$ -NMR über die freien  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen und die Veresterten (s. Abb. 6-2).

Die Ergebnisse aus Tabelle 6-5 zeigen, dass es gelang, die Hydroxygruppen sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Methacrylsäureanhydrid vollständig zu verestern. In Abbildung 6-2 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-5 abgebildet. Dort ist zu erkennen, dass alle freien Hydroxygruppen verestert sind. Sowohl die Signale der Hydroxygruppen als auch die Signale der nicht veresterten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen sind praktisch nicht mehr vorhanden. Dafür ist das Signal der veresterten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen entsprechend gewachsen und die Signale des Methacrylats (o, m und n) sind im Spektrum zu erkennen.



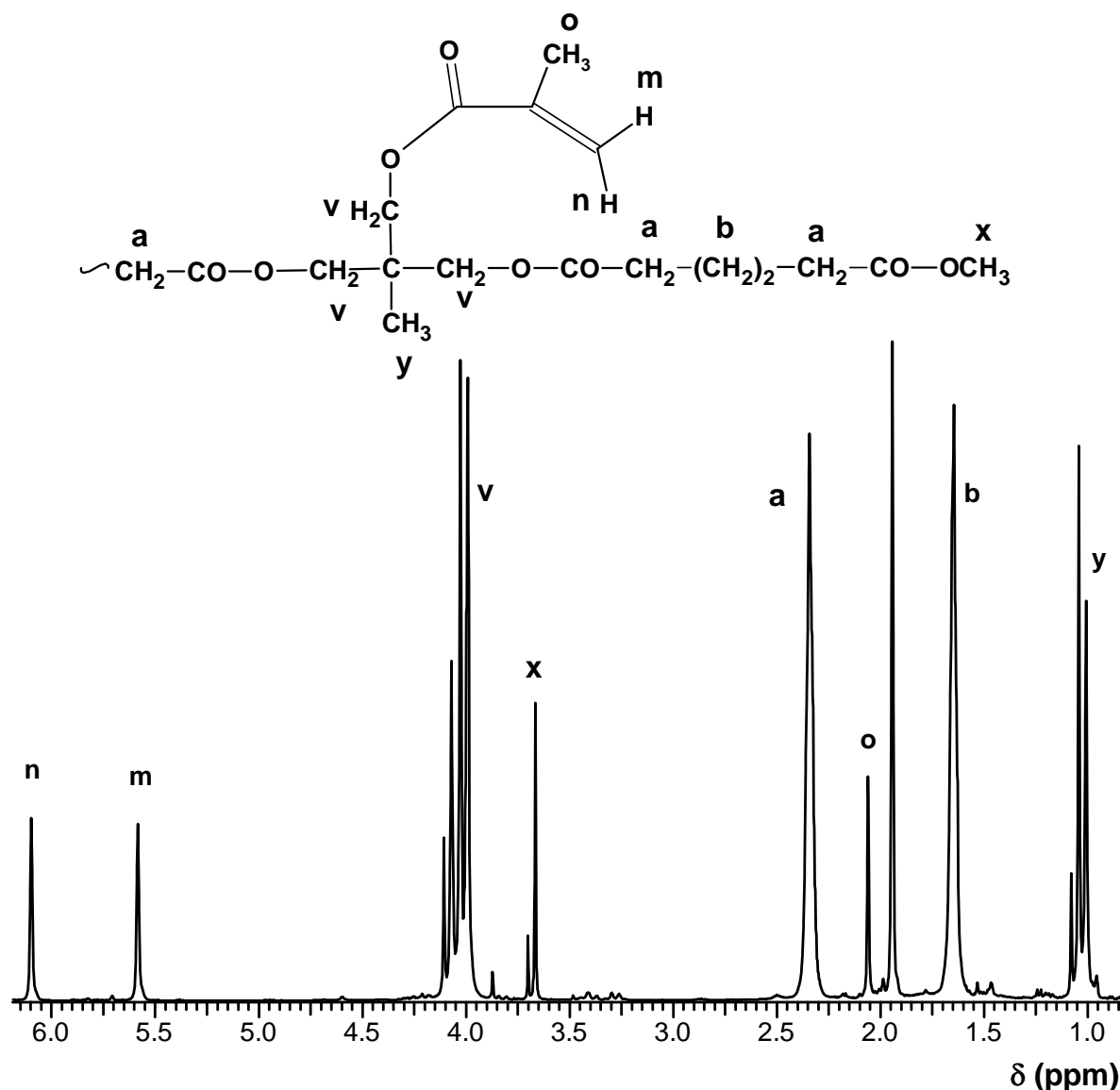


Abb. 6-2 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des methacrylierten Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-5.

Bei der Reaktion Nr.2 wurde nur die Hälfte an Methacrylsäureanhydrid eingesetzt. Dadurch war es möglich nur eine teilweise Veresterung der Hydroxygruppen zu erreichen. Alle vollständig veresterten Polymere waren nun auch in Dichlormethan und Chloroform löslich. Des Weiteren wurde Polymer Nr.4 aus Tabelle 6-2 mit Hexamethyldiisocyanat vernetzt. Die Reaktion lieferte innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur ein Gel. Die Polymere Nr.3-5 wurden außerdem durch radikalische Polymerisation mit Methylmethacrylat vernetzt. Dazu wurden die Polymere in Methylmethacrylat gelöst und dann mit Dibenzoylperoxid versetzt. Dabei wurden unlösliche glasartige Produkte erhalten, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich waren. Zum Vergleich wurde auch eine Reaktion

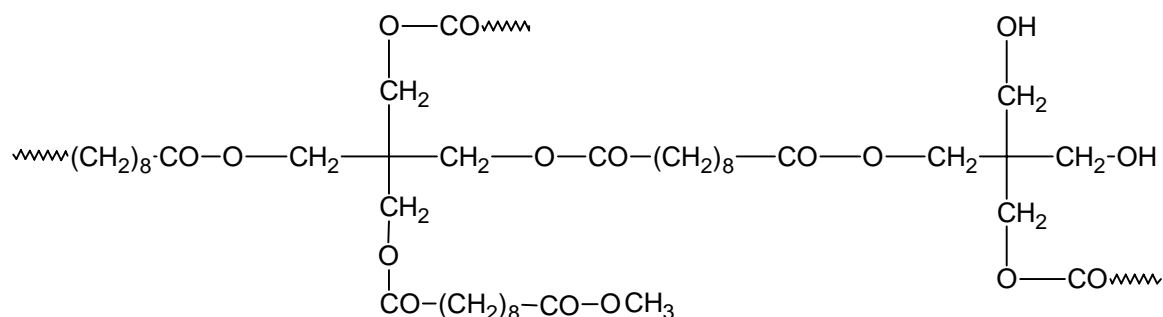
durchgeführt, bei der kein Polymer zugegeben wurde. Das so erhaltene Polymethylmethacrylat war in Dichlormethan vollständig löslich.

### 6.2.5 Zusammenfassung der $a_2+b_3$ -Polykondensationen

Es wurde gezeigt, dass sich aus 1,1,1-Trihydroxymethylethan und Dicarbonsäuredimethylestern durch Schmelzpolykondensation biologisch abbaubare hyperbranched Polymere darstellen lassen. Bei diesen Polymeren handelt es sich um hochviskose Sirupe, die über eine hohe Klebrigkeit verfügen. Als besonders geeignet erwiesen sich aufgrund ihrer Reaktivität und ihres Siedepunktes Adipinsäure- sowie Glutarsäuredimethylester. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ließ sich der Verzweigungsgrad ermitteln. Es wurden Umsätze der Dicarbonsäuredimethylester bis 92 % und TME-Umsätze bis 63 % erreicht bis eine Vernetzung eintrat. Die Vernetzung erfolgte erst bei relativ hohen Dicarbonsäuredimethylester-Umsätzen, da die Monomere in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt wurden. Veretherungen konnten in keinem der aufgenommenen Spektren nachgewiesen werden. Als Katalysatoren zeigten sich sowohl Zinnoctanoat als auch Bismuthexanoat und Bismutoxid geeignet, wobei die Bismutverbindungen den Vorteil einer deutlichen geringeren Toxizität besitzen.

Zudem gelang es die freien Hydroxygruppen zu modifizieren. Sie wurden erfolgreich acetyliert und methacryliert sowie mit Diisocyanaten vernetzt. Die methacrylierten Polymere konnten außerdem durch radikalische Polymerisation MMA quervernetzen. So modifizierte Kunststoffe besitzen das Potential als Komponente von Knochenzementen eingesetzt zu werden.

### 6.3 Hyperbranched Polyester aus Pentaerythrit und Sebacinsäuredimethylester



Schema 6-3 Hyperbranched Polyester der Polykondensation von PENT und DMS.

Das Ziel dieses Kapitels war es hyperbranched Polymere durch  $a_2+b_4$ -Polykondensation aus Sebacinsäuredimethylester (DMS) und Pentaerythrit (PENT) herzustellen (s. Schema 6-3). Im vorherigen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass sich hyperbranched Polymere durch  $a_2+b_3$ -Polykondensation aus Dicarbonsäuredimethylestern und 1,1,1-Trihydroxymethylethan in der Schmelze synthetisieren lassen. Als geeigneter Katalysator erwies sich dort das Bismuthexanoat, während das Titantrabutoxid sehr schnell zu einer Vernetzung führte.

Zunächst wurden einige Reaktionen mit Bismuthexanoat als Katalysator durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass dieser bei Temperaturen bis 260 °C nicht reaktiv genug war, um hohe Umsätze zu erreichen. Bei höheren Temperaturen sind aliphatische Polyester jedoch nicht stabil und es treten Nebenreaktionen wie beispielsweise Veretherungen auf. Daher wurde im weiteren Verlauf Titantrabutoxid ( $\text{TiOBu}_4$ ), das einer der aktivsten und am weitesten verbreiteten Umesterungskatalysatoren ist, verwendet.

Bei allen Experimenten wurde das Reaktionsgemisch zu Anfang für 5 Minuten auf 280 °C erhitzt, um trotz des hohen Schmelzpunktes des Pentaerythrits (262 °C) eine homogene Schmelze zu erhalten. Anschließend wurden die Reaktionen noch für eine Stunde bei 260 °C belassen und dann die Reaktionstemperatur weiter auf 240 °C erniedrigt. Nach 4.5 h wurde die Reaktion beendet beziehungsweise für eine bestimmte Zeit Vakuum angelegt. In Tabelle 6-6 sind diese Reaktionen aufgeführt.

## 6. Aliphatische hyperbranched Polyester durch Polykondensation

Tab. 6-6 Polykondensation von DMS und PENT, Variation der Katalysatorzugabe des Monomerverhältnisses und der Vakuumzeit

| Nr. | Prozedur <sup>a)</sup> | PENT/DMS | Vakuumzeit (min) | Umsatz DMS <sup>b)</sup> (%) | $\eta_{inh}^{c)}$ (dL/g) |
|-----|------------------------|----------|------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1   | A                      | 1.0/1.0  | 10               | vernetzt                     | -                        |
| 2   |                        |          | 10               | vernetzt                     | -                        |
| 3   |                        |          | 0                | 81                           | 0.06                     |
| 4   |                        | 1.2/1.0  | 0                | 84                           | 0.07                     |
| 5   |                        |          | 15               | 88                           | 0.12                     |
| 6   |                        |          | 15               | 87                           | 0.12                     |
| 7   | B                      | 1.2/1.0  | 15               | vernetzt                     | -                        |
| 8   |                        |          | 10               | vernetzt                     | -                        |
| 9   |                        |          | 3                | (80) <sup>d)</sup> 91        | 0.13                     |
| 10  |                        |          | 3                | (78) <sup>d)</sup> 91        | 0.13                     |

<sup>a)</sup> Reaktionsbedingungen: 5 min 280, 1 h 260, 4.5 h 240 °C, Vakuumzeit bei 240 °C wie oben aufgeführt; A: TiOBu<sub>4</sub> nur zu Beginn zugegeben, B: TiOBu<sub>4</sub> wurde zu Beginn und nach 1 h zugegeben.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Methoxyestergruppe bei 3.57 ppm und den Methylengruppen des DMS bei 1.24, 1.50 und 2.27 ppm.

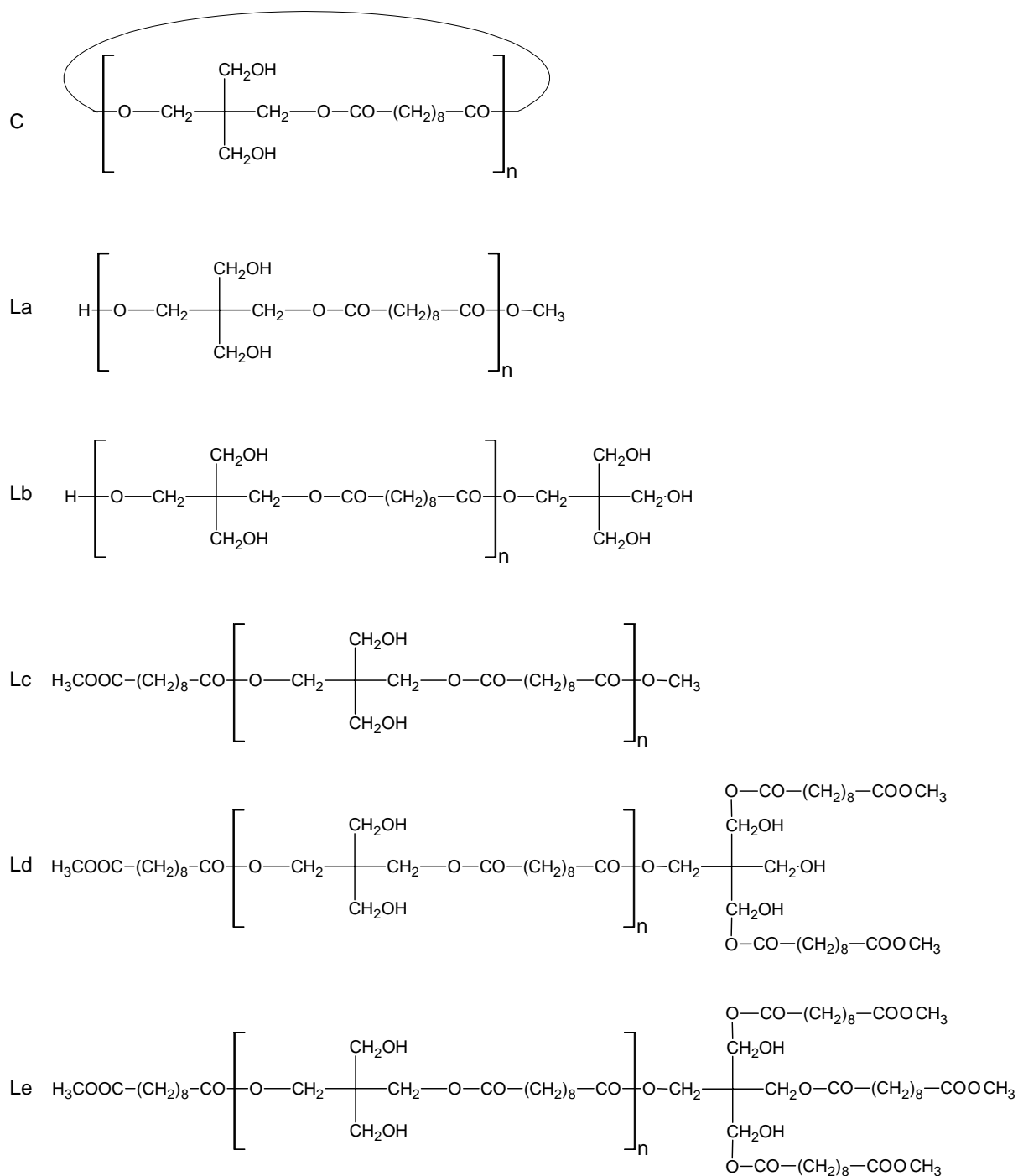
<sup>c)</sup> Die inhärenten Viskositäten wurden in DMSO gemessen.

<sup>d)</sup> Umsatz vor dem Anlegen des Vakuums.

Die Reaktionen, die mit einem PENT/DMS-Verhältnis von 1.0/1.0 durchgeführt wurden vernetzten, bevor hohe Umsätze erhalten wurden. Bei einem Verhältnis von 1.2/1.0 wurden hingegen reproduzierbare Umsätze von 87-88 % erreicht. Da zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches zunächst bei sehr hohen Temperaturen gearbeitet wird, zersetzt sich vermutlich ein Großteil des anfangs hinzugegebenen Katalysators. Daher wurden vier weitere Reaktionen (Prozedur B) durchgeführt, bei denen nach einer Stunde noch einmal Titan-tetrabutoxid zugegeben wurde. Dadurch setzte die Vernetzung zwar schon nach 10 min Vakuumzeit ein, aber dafür wurden nach 3 min Vakuum DMS-Umsätze von 91 % erreicht. Vor dem Anlegen des Vakuums lag der Umsatz nur bei 78 bzw. 80 %. Die Viskositäten liegen relativ niedrig. Geringe Viskositäten sind jedoch typisch für hyperbranched Polymere, da ihre Struktur aufgrund der starken Verzweigung sehr kompakt ist.

Um Informationen über die Struktur der Polymere zu erhalten wurden MALDI-TOF Massenspektren aufgenommen. In Abbildung 6-3 ist das MALDI-TOF Massenspektrum des Polymers Nr.5 aus Tabelle 6-6 dargestellt. Es ist daraus deutlich zu erkennen, dass die Polymerketten sehr unterschiedliche Endgruppenkombinationen besitzen. Als Hauptsignale

traten La, Lb und Lc auf, im höhermolekularen Bereich zudem Ld und bis zu Molmassen von 1500 g/mol auch eine geringe Menge an Zyklen (C). Die Strukturen dieser Polymerketten sind in Schema 6-3 dargestellt. Die Massenspektren der übrigen Polymere aus Tabelle 6-6 unterscheiden sich nur unwesentlich von dem des Polymers Nr.5.



Schema 6-3 Produkte der Polykondensation von PENT und DMS mit  $\text{TiOBu}_4$ .

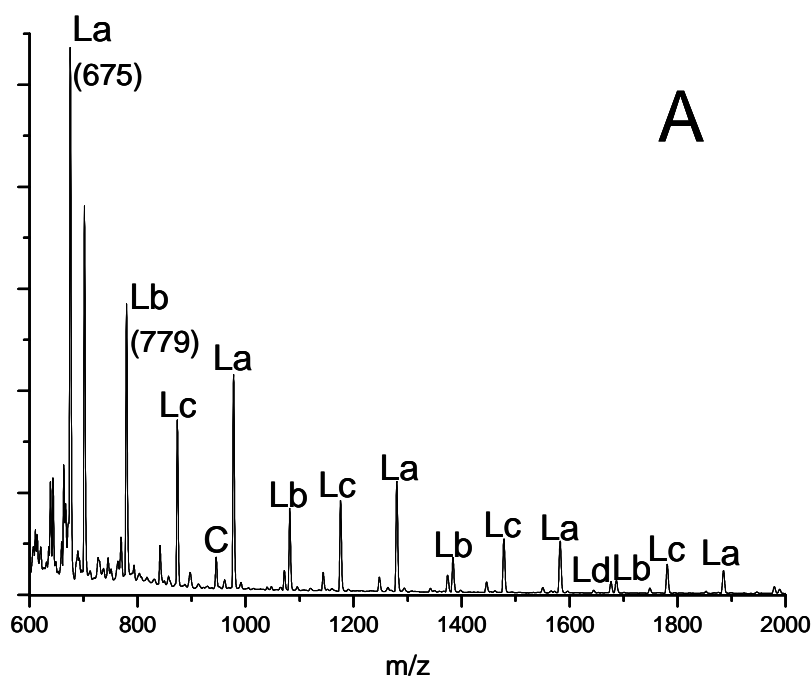


Abb. 6-3a Ausschnitt des MALDI-TOFs des Polymers Nr.5 aus Tabelle 6-6.

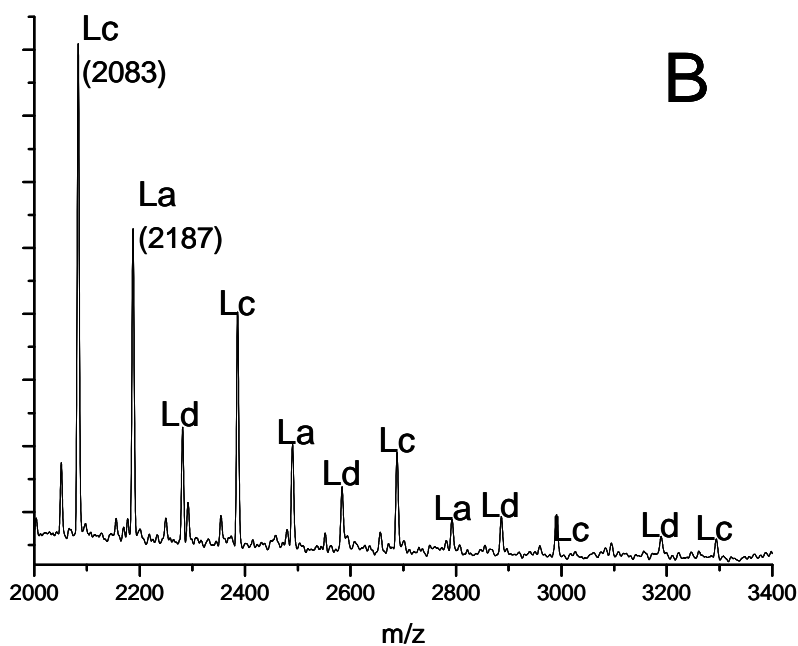


Abb. 6-3b Ausschnitt des MALDI-TOFs des Polymers Nr.5 aus Tabelle 6-6.

Des Weiteren wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Detail ausgewertet. In Abbildung 6-4 Ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers Nr.2 aus Tabelle 6-6 in  $\text{DMSO-d}_6/\text{C}_6\text{D}_6=9/1$  dargestellt.

Dieses Lösungsmittelgemisch wurde gewählt, da so Überlagerungen verschiedener Signale vermieden werden.

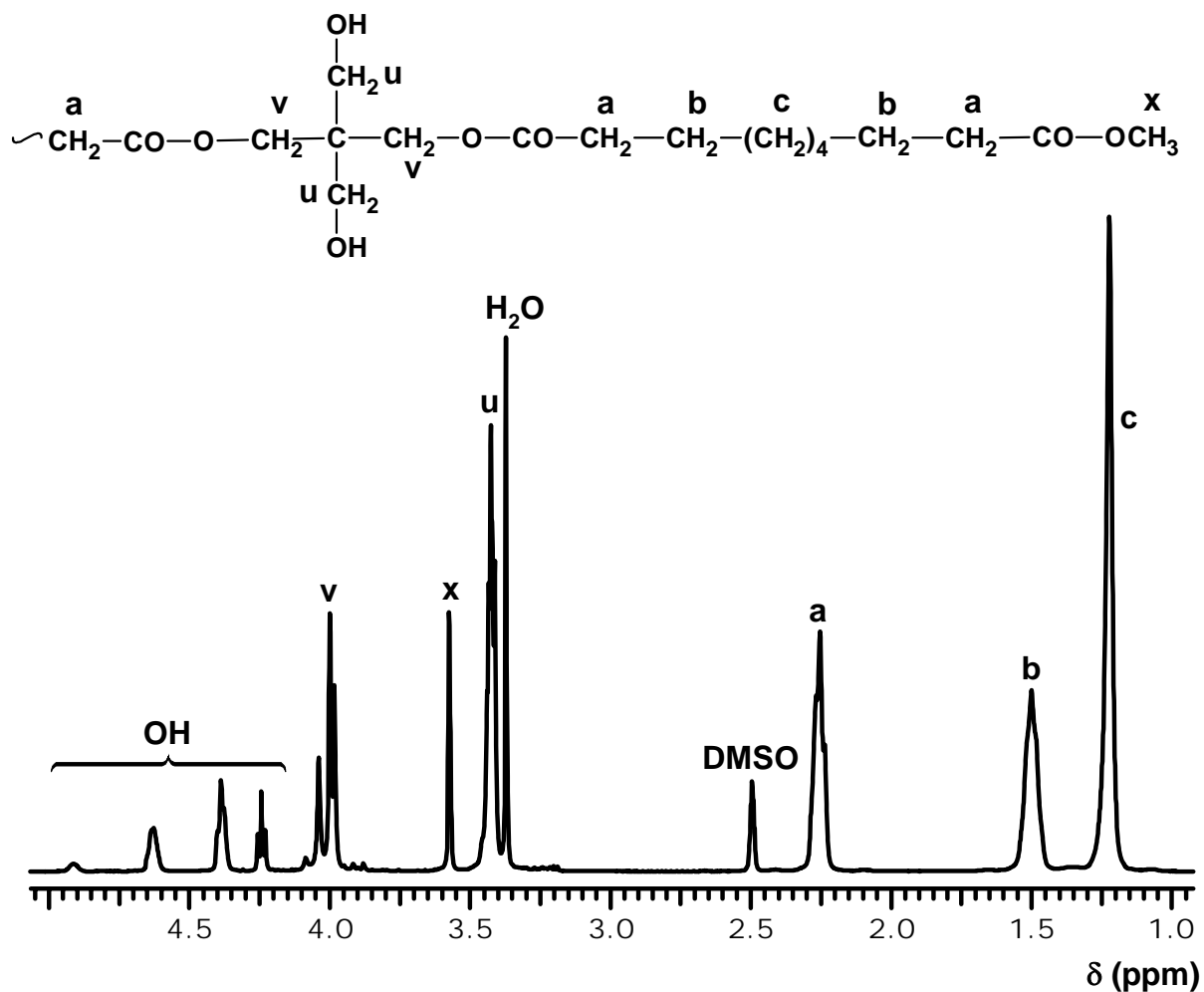


Abb. 6-4  $^1\text{H-NMR}$  des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-6 in  $\text{DMSO-d}_6/\text{C}_6\text{D}_6=9/1$ .

Die Signalzuordnung stützt sich auf mehrere Experimente. Die Bestätigung der Signale des DMS erfolgte über den Vergleich mit den Signalen des Monomers. Das Signal des Wassers wurde durch Zugabe von 4-Toluolsulfonsäure bestätigt, die das Signal nach tieferem Feld verschiebt. Die Bestätigung der Identifizierung der freien Hydroxygruppen gelang über zwei Versuche. Zunächst wurde die Lösung des Polymers in  $\text{DMSO-d}_6$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  geschüttelt und anschließend das überschüssige Wasser durch azeotrope Destillation mit Toluol entfernt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-5 zu sehen.

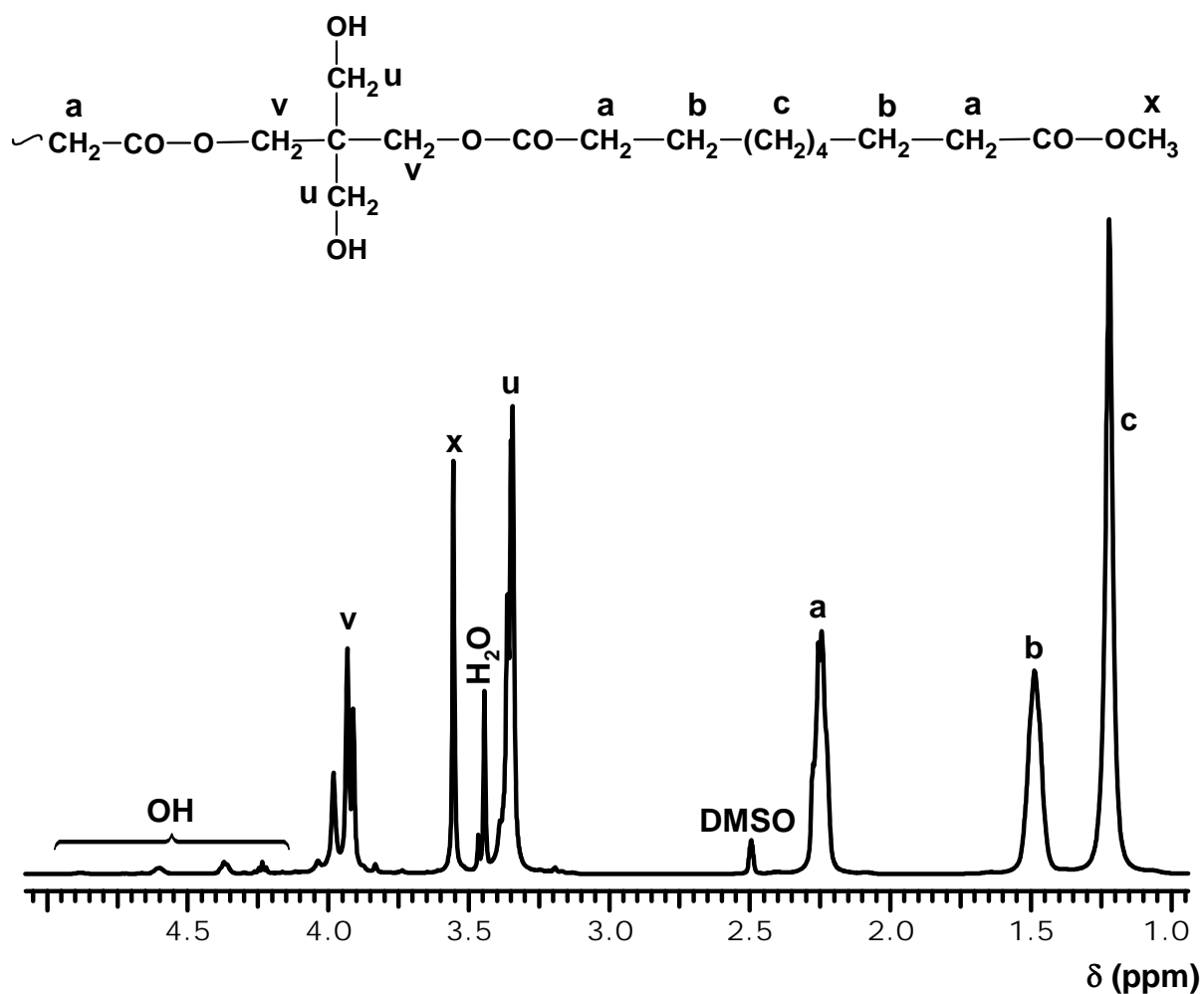


Abb. 6-5  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-6 in  $\text{DMSO}-d_6$  nach Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$  und azeotroper Destillation mit Toluol.

Die Signale zwischen 4.1 und 5.0 ppm sind fast vollkommen verschwunden. Zur sicheren Zuordnung der Signale der veresterten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen wurde das Polymer mittels eines Überschusses von Essigsäureanhydrid und Pyridin vollständig acetyliert. Das Spektrum ist in Abbildung 6-6 dargestellt.



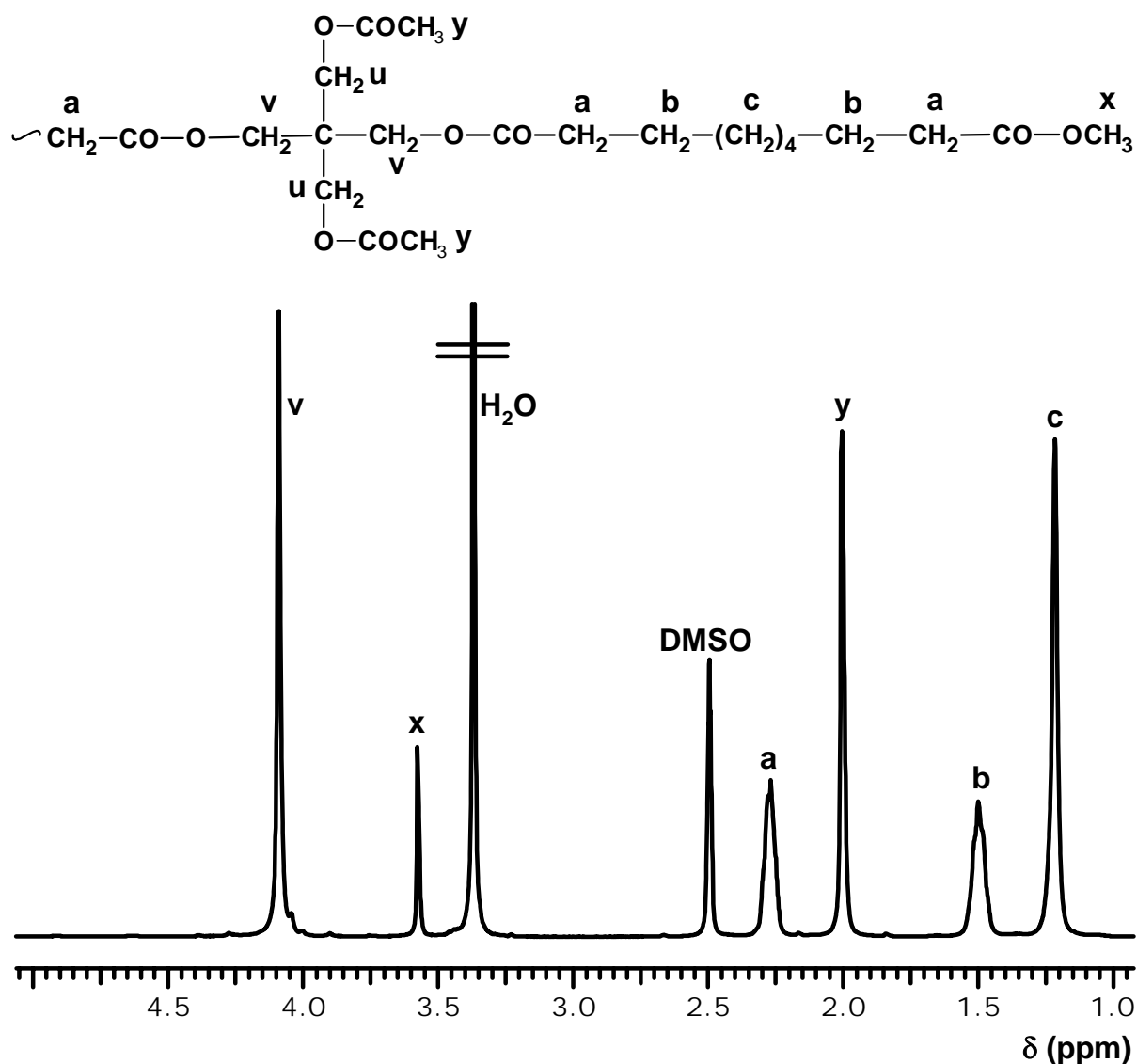


Abb. 6-6  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-6 in  $\text{DMSO}-d_6/\text{C}_6\text{D}_6=9/1$  nach vollständiger Acetylierung.

Durch die Acetylierung verschwinden die Signale der Hydroxygruppen vollständig und ebenso das Signal der freien  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen, während das Signal der veresterten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen entsprechend wächst und ein Singulett wird. Damit wird auch die Annahme bestätigt, dass sich in der Aufspaltung des Signals der veresterten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen (Signal v in den obigen Abbildungen) der Veresterungsgrad widerspiegelt. Die Signale liegen aber für eine genaue Integration zu dicht beieinander (s. Abb. 6-7).

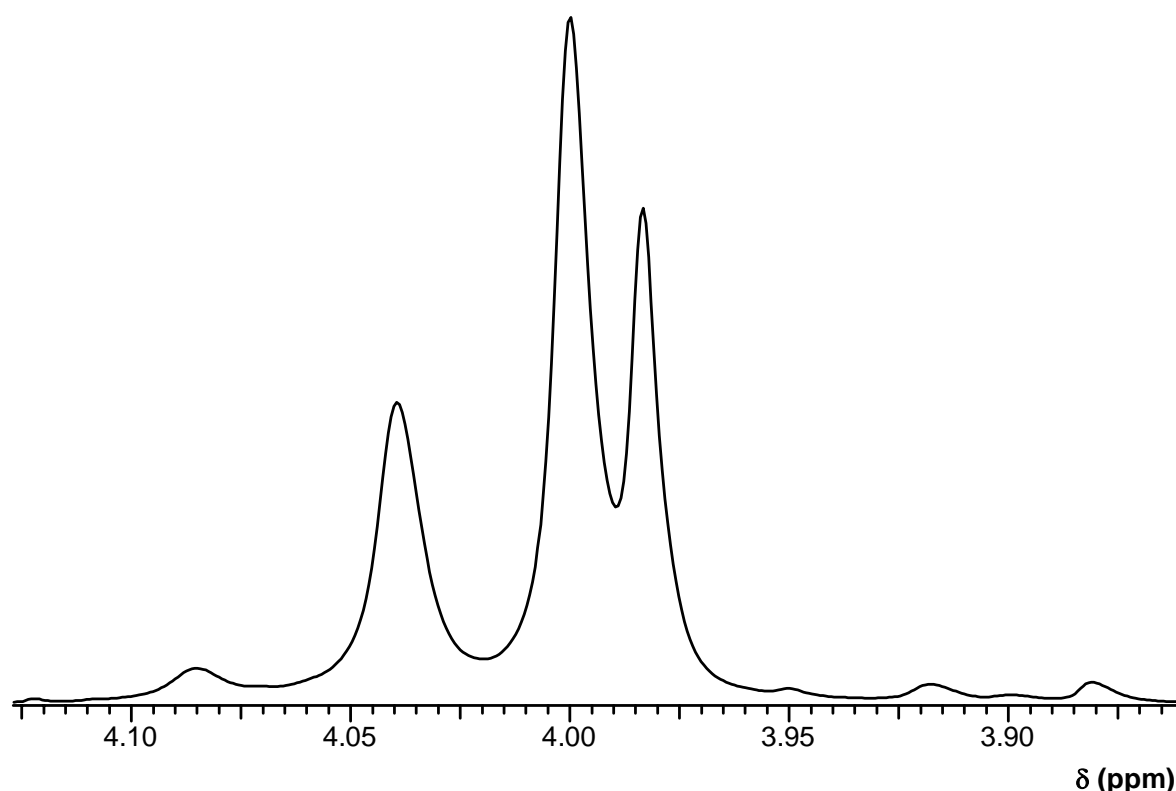


Abb. 6-7 Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-6 in  $\text{DMSO-}d_6/\text{C}_6\text{D}_6=9/1$ .

In den MALDI-TOF Massenspektren der Polymere aus Tabelle 6-6 wurden keinerlei Polymerketten gefunden, die Veretherungen aufweisen. Bei der Synthese linearer Polyester durch Polykondensation mit Titantrabutoxid als Katalysator treten diese Nebenreaktionen häufig auf.<sup>227, 229</sup> Daher wurden auch die NMR-Spektren auf Signale von verethereten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen hin untersucht. Beim Bispentaerythrit liegt das Signal der verethereten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR bei 3.24 ppm. In diesem Bereich finden sich zwar in den Spektren der Polymere aus Tabelle 6-6 keine deutlichen Signale, aber geringe Mengen an Veretherungen können nicht ganz ausgeschlossen werden.

Einige Reaktionsansätze wurden statt mit dem DMS von Aldrich mit dem weniger reinen DMS von Acros Organics (94 %) durchgeführt. Beim Einsatz dieses DMS trat die Vernetzung der Polymere bereits nach Reaktionszeiten von 2 h auf, ohne dass Vakuum angelegt wurde. Hohe Umsätze konnten nicht erreicht werden, da es schon bei Umsätzen von < 70 % zur Vernetzung kam. Dieses ist vermutlich auf Verunreinigungen durch freie Säureendgruppen im DMS zurückzuführen, die zur Vernetzung führende Veretherungen katalysieren. Polymerketten mit Veretherungen wurden auch in den MALDI-TOF Massenspektren, die mit dem löslichen Teil der Probe aufgenommen wurden, nachgewiesen. In den  $^1\text{H}$ NMR-Spektren fand sich außerdem bei 3.16 ppm ein neues Signal, das von verethereten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen

stammen könnte. Das MALDI-TOF Massenspektrum des vernetzten Polymers Nr.1 aus Tabelle 6-6 weist hingegen keine Polymerketten mit Veretherungen auf. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Vernetzung dort in erster Linie durch normale Wachstumsschritte und nicht durch Veretherungsreaktionen von statten geht.

Da die Anfangstemperatur zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches bei 280 °C lag, wurde in einer zweiten Versuchsreihe das Bismuthexanoat als Katalysator verwendet, weil es in anderen Polykondensationen zu besonders wenigen Nebenreaktionen führte. Nach Reduktion der Temperatur auf 240 °C wurde aber auch hier noch Titanterabutoxid nachdosiert. Es wurde eine Serie von Reaktionen mit PENT/DMS von 1.0/1.0 bis 1.3/1.0 und verschiedenen Vakuumzeiten durchgeführt (s. Tab. 6-7).

Tab. 6-7 Polykondensation von DMS und PENT mit BiHex<sub>3</sub> und TiOBu<sub>4</sub>, Variation der Vakuumzeit und des Monomerverhältnisses

| Nr. | PENT/DMS | Vakuumzeit <sup>a)</sup><br>(min) | DMS-Umsatz <sup>b)</sup><br>(%) | $\eta_{inh}^{c)}$<br>(dL/g) |
|-----|----------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1   | 1.0/1.0  | 45                                | vernetzt                        | -                           |
| 2   |          | 30                                | vernetzt                        | -                           |
| 3   |          | 15                                | 84                              | 0.08                        |
| 4   |          | 45                                | 83                              | 0.09                        |
| 5   | 1.1/1.0  | 30                                | 83                              | 0.08                        |
| 6   | 1.2/1.0  | 30                                | 82                              | 0.07                        |
| 7   |          | 38                                | (77) <sup>d)</sup> 92           | 0.21                        |
| 8   |          | 39                                | (78) <sup>d)</sup> 91           | 0.19                        |
| 9   |          | 41                                | vernetzt                        | -                           |
| 10  |          | 0 <sup>e)</sup>                   | vernetzt                        | -                           |
| 11  | 1.3/1.0  | 30                                | 81                              | 0.06                        |

<sup>a)</sup> Reaktionsbedingungen: 5 min 280, 1h 260, 4.5 h 240 °C, Vakuumzeit bei 240 °C; Zu Beginn war nur BiHex<sub>3</sub> vorhanden, TiOBu<sub>4</sub> wurde nach 1 h zugegeben.

<sup>b)</sup> Kalkuliert aus dem <sup>1</sup>H-NMR über die Methoxyestergruppe bei 3.57 ppm und den Methylengruppen des DMS bei 1.24, 1.50 und 2.27 ppm.

<sup>c)</sup> Die inhärenten Viskositäten wurden in DSMO gemessen.

<sup>d)</sup> Umsatz vor dem Anlegen des Vakuums.

<sup>e)</sup> Kein Vakuum, 45 min zusätzlich bei 240 °C

Die Ergebnisse aus Tabelle 6-7 zeigen, dass auch für dieses Katalysatorsystem ein PENT/DMS-Verhältnis von 1.2/1.0 für hohe Umsätze von Vorteil ist. Mit einem äquimolaren

Monomerverhältnis wurden nur Umsätze bis 84 % erreicht. Durch Optimierung der Vakuumzeit konnten bei einem Verhältnis von 1.2/1.0 Umsätze bis 92 % und inhärente Viskositäten bis 0.21 erreicht werden. Die Ermittlung der richtigen Vakuumdauer stellte sich aber als sehr schwierig dar, da nur 10 min zwischen niedrigen Umsätzen von 82 % und der Vernetzung des Polymers liegen. Polymer Nr.10 aus Tabelle 6-7 wurde ohne Vakuum aber mit einer um 45 min verlängerten Reaktionszeit hergestellt. Doch auch so kam es zur Vernetzung.

Die MALDI-TOF Massenspektren der Polymere aus Tabelle 6-7 unterscheiden sich nur wenig von denen aus Tabelle 6-6. In Abbildung 6-8 ist das Massenspektrum des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-7 dargestellt.

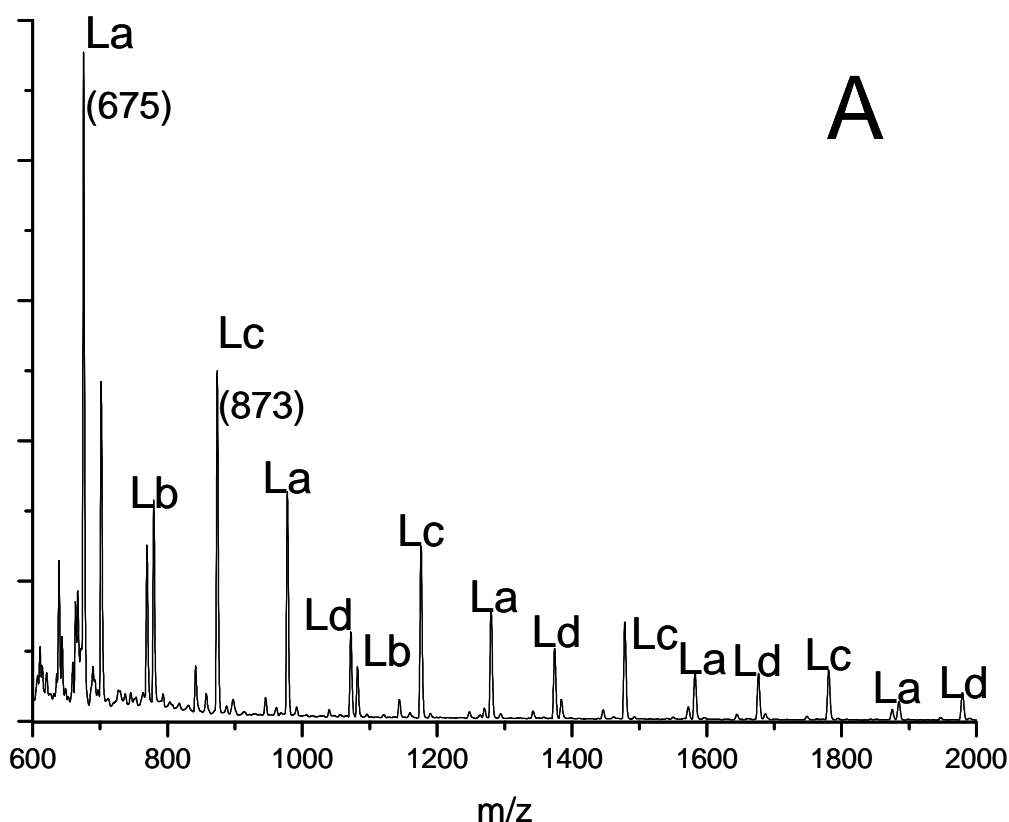


Abb. 6-8a Ausschnitt des MALDI-TOFs des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-7.

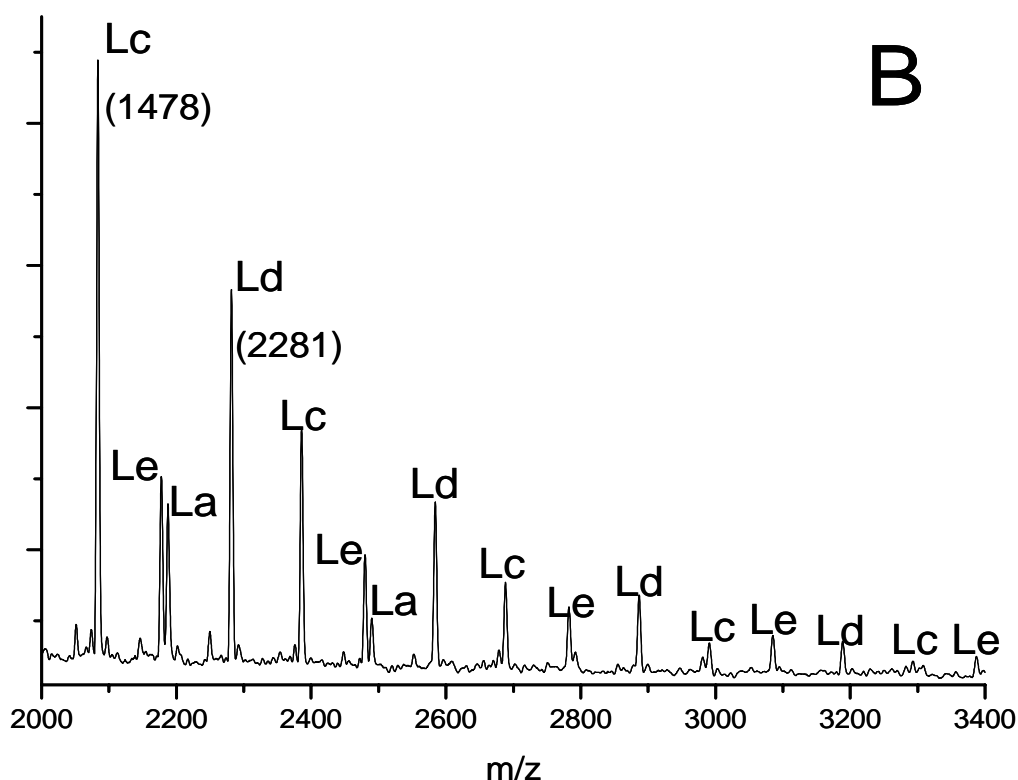


Abb. 6-8b Ausschnitt des MALDI-TOFs des Polymers Nr.3 aus Tabelle 6-7.

Es fallen zwei Unterschiede zu dem Massenspektrum des Polymers Nr.5 aus Tabelle 6-6 auf. Erstens lassen sich beim Polymer Nr.3 aus Tabelle 6-7 praktisch keine Zyklen (C) nachweisen. Und zweitens trat bei dem mit Bismuthexanoat hergestellten Polymer noch die Polymerstruktur Le (s. Schema 6-3) auf. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere aus Tabelle 6-7 weisen ebenfalls keine Veretherungssignale auf.

Alle nicht vernetzten Polymere, die aus DMS und PENT synthetisiert wurden, sind sirupartig. Die Polymere mit Umsätzen von 75 bis 85 % sind klebrige aber nur niedrig viskose Sirupe, während die Polymere bei hohen Umsätzen sehr hoch viskos sind und bei Umsätzen von über 90 % praktisch nicht mehr fließen.

Abschließend wurde untersucht, ob die freien Hydroxygruppen in den erhaltenen Polymeren für Reaktionen zur Verfügung stehen. Zur Identifizierung der NMR-Signale wurde bereits ein Polymer vollständig acetyliert. Die Acetylierung wurde analog der des hyperbranched Polymers aus DMA und TME (s. Kap. 6.2.5) durchgeführt. Anschließend wurde auch eine analoge Methacrylierung von Polymer Nr.3 aus Tabelle 6-6 durchgeführt. Es wurde mit

einem Überschuss Methacrylsäureanhydrid (100 mol% auf die CH<sub>2</sub>OH-Gruppen) und Pyridin bei 55 °C gearbeitet. Auch bei diesem Polymer gelang eine vollständige Umsetzung der freien Hydroxygruppen. Die Hydroxygruppen sind vollständig aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwunden ebenso wie die freien CH<sub>2</sub>OH-Gruppen. Das *cis*-ständige Proton der Methacrylsäuregruppen ist bei 5.67 ppm und das der *trans*-ständigen bei 6.03 zu finden. Die Methylgruppe liegt bei 1.99 ppm.

Das erhaltene Polymer war ebenfalls sirupartig. Anders als das nicht modifizierte Polymer war es aber ebenso wie das acetylierte Polymer in Dichlormethan und Chloroform löslich. Das methacrylierte Polymer war zudem in Methylmethacrylat (MMA) löslich und wurde auch erfolgreich mit diesem vernetzt. Dazu wurde eine 5 %ige Lösung des Polymers in MMA hergestellt und diese bei 100 °C mit Dibenzoylperoxid radikalisch polymerisiert. Das erhaltene Produkt war in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, während eine analog aber ohne Zusatz des Polymeren durchgeführte Reaktion zu einem löslichen Polymethylmethacrylat führte.

Da die vollständig veresterten Polymere in Chloroform löslich waren, wurden auch SEC-Messungen vorgenommen. Für das acetylierte Polymer wurde ein M<sub>n</sub> von 2 800 Da und ein M<sub>w</sub> von 7 000 Da erhalten. Das methacrylierte Produkt ergab ein M<sub>n</sub> von 3 000 Da und ein M<sub>w</sub> von 7 500 Da. Die Messungen wurden mit Polystyrol kalibriert. Annähernd 25 % der Elutionskurve liegen dabei über 10 000 Da.

In zwei weiteren Reaktionen wurde das Polymer Nr.4 aus Tabelle 6-6 durch Zusatz von Hexamethylendiisocyanat (HMDI) sowie 4-Methyl-*m*-Phenyldiisocyanat (MPDI) erfolgreich vernetzt. Mit HMDI wurde innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur ein unlöslicher Klumpen erhalten, während sich mit MPDI schon nach einer halben Stunde ein Gel bildete.

Die Resultate dieses Kapitels zeigen, dass aus PENT und DMS durch Schmelzpolykondensation hyperbranched Oligoester erhalten werden können. Trotz der hohen Anfangstemperatur konnte durch Optimierung der Reaktionszeit die Vernetzung der Polymere vermieden werden. Es stellte sich heraus, dass die Vernetzung eher erfolgt, wenn die Monomere äquimolar eingesetzt werden, als wenn mit einem 20 %igen Überschuss an PENT gearbeitet wird. Außerdem erwies es sich als vorteilhaft nach der Erniedrigung der Anfangstemperatur auf 240 °C noch einmal Katalysator nachzudosieren. Den höchsten Umsatz lieferte das Katalysatorsystem, bei dem zuerst Bismuthexanoat eingesetzt und dann Titantrabutoxid nachdosiert wurde. So wurden Umsätze bis 92 % und inhärente Viskositäten bis 0.21 erreicht. Durch den doppelten Einsatz von Titantrabutoxid wurden

Umsätze mit bis 91 % aber nur Viskositäten bis 0.13 erreicht. Das deutet darauf hin, dass der Einsatz der beiden Katalysatorsysteme zu unterschiedlichen Polymerstrukturen führt, da das gleiche Molekulargewicht bei einer dichteren Verzweigung zu einer niedrigeren Viskosität führt.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren und MALDI-TOF Massenspektren sowie SEC-Messungen unterstützen die Annahme, dass hyperbranched Polymere mit freien Hydroxygruppen erhalten wurden. Durch polymeranaloge Umsetzungen wurden zudem die Hydroxygruppen modifiziert. Es wurden vollständig acetylierte sowie vollständig methacrylierte Polymere erhalten. Die methacrylierten Polymere bieten das Potential als Bemischung in Knochenzementen aus Methylmethacrylat zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt zu werden. Außerdem können die Polymere leicht mit Diisocyanaten vernetzt und so als biologisch abbaubare Beschichtungen verwendet werden.





## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Instrumentelle Analytik, Chemikalien, Sicherheit

#### 7.1.1 Instrumentelle Analytik

##### Kernresonanzspektren

Die Kernresonanzspektren wurden an einem Bruker „Avance 400“ FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden in 5 mm Probenröhrchen bei einer Messfrequenz von 400.15 MHz und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in 10 mm Probenröhrchen bei 100.63 MHz als Breitbandspektren gemessen. Als Lösungsmittel dienten Choroform- $d_1$ , Dimethylsulfoxid- $d_6$  und Aceton- $d_6$  sowie ein Gemisch aus Dimethylsulfoxid- $d_6$  und Benzol- $d_6$  (9:1) mit TMS als internem Standard.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der  $\epsilon$ -CL/GL-Copolymere wurden in 10 mm Probenröhrchen bei 100 °C in Dimethylsulfoxid- $d_6$  mit TMS als internem Standard vermessen. Zusätzlich wurden I-gated-Spektren aufgenommen und die Integrale der Carbonylsignale mit denen der Breitbandspektren verglichen. Da die Integrale sich nur um weniger als 1 % unterschieden, wurden die Breitbandspektren auch für quantitative Aussagen im Carbonylbereich genutzt.

##### DSC-Messungen

Die DSC-Kurven wurden an einem „Perkin-Elmer DSC-7“ oder an einem „Mettler Toledo 821<sup>e</sup>“ in Aluminiumpfännchen aufgenommen. Zur Kalibrierung wurden *n*-Heptan ( $T_m = -90.6$  °C), Quecksilber ( $T_m = -38.9$  °C), Gallium ( $T_m = 29.8$  °C), Indium ( $T_m = 156.6$  °C) und Zink ( $T_m = 419.5$  °C) verwendet. Alle Proben wurden bei Abkühl- und Aufheizraten von 10 bzw. 20 °C/min unter Stickstoff vermessen.

##### Viskositätsmessungen

Die inhärenten Viskositäten wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 20 bzw. 30 °C in einer 0c bzw. I-Kapillare bestimmt. Die Laufzeitbestimmungen erfolgten dabei mit einem Viskoboy 2 der Firma „Lauda“. Alle Polymere wurden in einer Konzentration von 2 g/L vermessen. Als Lösungsmittel diente Dichlormethan bzw. Dimethylsulfoxid.

Zur Bestimmung des Staudinger-Indices wurde das Viskosimeter auf 25 °C temperiert und Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet.

### **SEC-Messungen**

Die SEC-Messungen in Chloroform wurden an einer Apparatur von „Polymer Laboratories“ mit einem „Shodex RI 101“ Detektor durchgeführt. Die Trennung erfolgte über drei PL-Gel-Säulen. Es wurde eine Kombination von drei PSS-SDV-Gel-Säulen mit UV-Detektor und Refraktometer benutzt. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug immer 1.0 ml/min. Zur Kalibrierung wurden kommerzielle Polystyrol-Standards verwendet.

Die SEC-Messungen in THF wurden vom SEC-Labor des Instituts für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Die Trennung erfolgte über vier PSS-SDV –Gel-Säulen mit Porengrößen von  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ , und  $10^3$  Å. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol- und Poly-ε-Caprolactonsstandards.

### **MALDI-TOF Massenspektrometrie**

Die MALDI-TOF Massenspektren wurden an einem „Bruker Biflex III“ Massenspektrometer unter Verwendung eines Stickstofflasers ( $\lambda = 337$  nm) im Reflectronmodus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen. Die Proben wurden aus tr. Chloroform-Lösungen hergestellt mit Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) als Matrix und Kaliumtrifluoracetat als Kationisierungsreagenz. Die Eichung erfolgte über jeweils drei verschiedene monodisperse Polypeptide.

### **Einkristallröntgenspektroskopie**

Die Einkristallröntgenspektroskopie wurde an einem Bruker APEX mit einer Mo-Röhre bei 153 K im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie von Prof. Dr. Kopf vorgenommen.

### **Flammenabsorptionsspektroskopie**

Die Flammenabsorptionsspektroskopiemessungen wurden im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie von Prof. Dr. Broekaert an einem PE 5000 der Firma Perkin Elmer vorgenommen.

### **IR-Spektroskopie**

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem „Nicolet Impact 410“ FT-IR-Spektrometer. Flüssige Proben wurden als Filme zwischen NaCl-Plättchen und Feststoffe als KBr-Presslinge vermessen.

## 7.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Tab. 7-1 Liste der verwendeten Chemikalien<sup>69</sup>

| Substanzbezeichnung                   | Gefahrensymbol    | R-Sätze              | S-Sätze                | Bezugsquelle   | Reinheit (%) | Reinigung |
|---------------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------|----------------|--------------|-----------|
| Adipinsäure-dimethylester             | -                 | -                    | 24                     | Aldrich        | 99+          | -         |
| Ammoniumchlorid                       | X <sub>n</sub>    | 22-36                | 22                     | Merck          | 99+          | -         |
| Bernsteinsäure-dimethylester          | -                 | -                    | 24/25                  | Aldrich        | 98+          | -         |
| Bismuthexanoat                        | -                 | -                    | -                      | Synthese       | -            | -         |
| Bismuttrichlorid                      | X <sub>i</sub>    | 36/38                | 26-36                  | Aldrich        | 99+          | -         |
| Bismuttribromid                       | C                 | 34                   | 26-36/37/39-45         | Aldrich        | 99+          | -         |
| Calciumhydrid                         | F                 | 11-15                | 7/8-16-24/25-43        | Aldrich        | 95+          | -         |
| ε-Caprolacton                         | -                 | -                    | 23-24/25               | Aldrich        | 99+          | 1),2)     |
| Dichlordimethylsilan                  | F; X <sub>i</sub> | 11-36/37/38          | 16-26                  | Merck          | 99           | -         |
| Diphenylbismutbromid                  | -                 | -                    | -                      | Synthese       | -            | -         |
| Diphenylbismutethoxid                 | -                 | -                    | -                      | Synthese       | -            | -         |
| Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) | C; X <sub>n</sub> | 40-20/21/22-36/37/38 | 22-26-36               | Aldrich        | 97+          | -         |
| Glutarsäuredimethylester              | -                 | -                    | 24/25                  | Acros Organics | -            | -         |
| Glykolid                              | C                 | 34                   | 7-26-45                | Boer. Ing.     | grade A      | 3)        |
| 1,6-Hexamethylen-diisocyanat          | T                 | 23-36/37/38-42/43    | 26-28-38-45            | Aldrich        | 99+          | -         |
| n-Hexansäure                          | C                 | 34                   | 26-45-36/37/39         | Aldrich        | 99.5+        | 4)        |
| Kaliumtertbutoxid                     | F, C              | 11-14-35-37          | 16-26-36/37/39-43.3-45 | Acros Organics | 98           | -         |

| Substanzbezeichnung                   | Gefahrensymbol    | R-Sätze                    | S-Sätze             | Bezugsquelle        | Reinheit (%) | Reinigung |
|---------------------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------|-----------|
| Lactid                                | X <sub>i</sub>    | 36                         | 7-26-45             | Boeringer Ingelheim | grade S      | 3)        |
| Methylmethacrylat                     | F, X <sub>i</sub> | 11-37/38-43                | 24-37-46            | Aldrich             | 98           | -         |
| 4-Methyl- <i>m</i> -Phenyldiisocyanat | T <sup>+</sup>    | 26-36/37/38-40-42/43-52/53 | 23-36/37-45-61      | Aldrich             |              | -         |
| Natrium                               | F; C              | 11-14/15-34                | 8-16-26-36-43-45    | Merck               | 99           | -         |
| Pentaerythrit                         | -                 | -                          | -                   | Aldrich             | 99+          | -         |
| Phenylbismutchlorid in THF            | F, C              | 11-14/15-19-34             | 8-16-26-36/37/39-45 | Aldrich             | -            | -         |
| Phosphorpentoxid                      | C                 | 34-35                      | 22-26-36-45         | Merck               | 97           | -         |
| Sebacinsäuredimethylester             | -                 | -                          | 24/25               | Aldrich             | 99+          | -         |
| Tetraethylenglykol                    | X <sub>i</sub>    | 36/37/38                   | 26-36               | Aldrich             | 99           | 1)        |
| Titantetrabutoxid                     | X <sub>i</sub>    | 10-36/37/38                | 16-26-36            | Aldrich             | 99           | -         |
| Trihydroxymethylethan                 | -                 | -                          | 24/25               | Acros Organics      | 97           | -         |
| Trimethylencarbonat                   | -                 | 36/37/38                   | 26-37/39            | Böhringer Ingelheim | -            | 3)        |
| Triphenylbismut                       | -                 | -                          | 24/25               | Synthese            | -            | -         |
| Zinnoctanoat                          | X <sub>n</sub>    | 63                         | 20/21/22            | Aldrich             | 99           | 5)        |

- 1) über frisch gemörsertes CaH<sub>2</sub> 2 d gerührt und anschließend im Vakuum destilliert.
- 2) ein Teil wurde nach Punkt 1) zusätzlich über Phosphorpentoxid destilliert.
- 3) zweifach in tr. Ethylacetat umkristallisiert.
- 4) zweifach azeotrop destilliert mit tr. Toluol und anschließend im Vakuum destilliert.
- 5) zweifach azeotrop destilliert mit tr. p-Xylol und anschließend fraktioniert destilliert im Hochvakuum.

Tab. 7-2 Liste der verwendeten Lösungsmittel<sup>69</sup>

| Lösungsmittel                        | Gefahrensymbol                     | R-Sätze                 | S-Sätze           | Reinigung |
|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------|
| Aceton                               | F; X <sub>i</sub>                  | 11-36-66-67             | 9-16-23-33        | -         |
| Benzol-d <sub>6</sub>                | T; F                               | 45-11-48/23/24/25       | 53-16-45          | -         |
| Chlorbenzol                          | N; X <sub>n</sub>                  | 10-20-51/53             | 24/25-61          | 1)        |
| Chloroform                           | X <sub>n</sub>                     | 22-38-40-48/20/22       | 36/37             | 1)        |
| Chloroform-d <sub>1</sub>            | X <sub>n</sub>                     | 22-38-40-48/20/22       | 36/37             | 1)        |
| Dichlormethan                        | X <sub>n</sub>                     | 40                      | 23-24/25-36/37    | 1)        |
| Diethylether                         | F <sup>+</sup> ; E; X <sub>n</sub> | 12-19-22-66-67          | 9-16-29-33        | 2)        |
| Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub>      | Xi                                 | 36/37/38                | 23-26-36          | -         |
| 1,4-Dioxan                           | F; E; Xi                           | 11-19-36/37-40-66       | 9-16-36/37-46     | 4)        |
| Ethanol                              | F                                  | 11                      | 7-16              | 5)        |
| Ethylacetat                          | F; Xi                              | 11-36-66-67             | 16-26-33          | 3)        |
| 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-isopropanol | C; X <sub>n</sub>                  | 34-20/21/22             | 26-27-28-36/37/39 | -         |
| Methanol                             | F; T                               | 11-23/24/25-39/23/24/25 | 7-16-36/37-45     | -         |
| Tetrahydrofuran                      | F; E; Xi                           | 11-19-36/37             | 16-26-29-33       | -         |
| Tetramethylsilan                     | F <sup>+</sup>                     | 12                      | 16-33-45-3/7      | -         |
| Toluol                               | F; X <sub>n</sub>                  | 11-20                   | 16-25-29-33       | 4)        |
| p-Xylol                              | X <sub>n</sub>                     | 10-20/21-38             | 25                | 4)        |

- 1) über Phosphorpentoxid unter Rückfluss gekocht und destilliert.
- 2) über frisch gemörsertes CaH<sub>2</sub> 2 d gerührt, unter Rückfluss gekocht über Natrium und anschließend destilliert.
- 3) über frisch gemörsertes CaH<sub>2</sub> 2 d gerührt und anschließend destilliert.
- 4) über Natrium unter Rückfluss 3 d gekocht und anschließend destilliert.
- 5) über Natriumstreifen erhitzt, mit Phtalsäurediethylester 3 h refluxiert und anschließend destilliert.

### 7.1.3 R- und S-Sätze

**Die R- und S-Sätze der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel lauten wie folgt:**<sup>69</sup>

**Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)**

|            |   |
|------------|---|
| R 10       | Entzündlich   |
| R 11       | Leichtentzündlich   |
| R 12       | Hochentzündlich   |
| R 15       | Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase                    |
| R 16       | Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen                |
| R 19       | Kann explosionsfähige Peroxide bilden                                       |
| R 20       | Gesundheitsschädlich beim Einatmen  |
| R 21       | Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut                             |
| R 22       | Gesundheitsschädlich beim Verschlucken                                      |
| R 25       | Giftig beim Verschlucken  |
| R 34       | Verursacht Verätzungen  |
| R 35       | Verursacht schwere Verätzungen  |
| R 36       | Reizt die Augen   |
| R 37       | Reizt die Atmungsorgane   |
| R 38       | Reizt die Haut  |
| R 40       | Irreversibler Schaden möglich   |
| R 42       | Sensibilisierung durch Einatmen möglich                                     |
| R 44       | Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss                              |
| R 45       | Kann Krebs erzeugen   |
| R63        | Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen                        |
| R 66       | Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen              |
| R 67       | Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen                    |
| R 14/15    | Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase             |
| R 20/21/22 | Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut |
| R 23/24    | Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut                         |
| R 23/24/25 | Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut               |
| R 26/27/28 | Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut          |
| R 27/28    | Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken                |
| R 36/37    | Reizt die Augen und die Atmungsorgane                                       |

|                |   |
|----------------|---|
| R 36/38        | Reizt die Augen und die Haut  |
| R 36/37/38     | Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut   |
| R 39/23/       | Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen Berührung 24/25 mit der Haut und durch Verschlucken                 |
| R 48/20/22     | Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken           |
| R 48/23/25     | Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken                         |
| R 48/23/ 24/25 | Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken |
| R 50/53        | Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben                                    |
| R 51/53        | Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben   |

### **Sicherheitsratschläge (S-Sätze)**

|      |   |
|------|---|
| S 7  | Behälter dicht geschlossen halten   |
| S 8  | Behälter trocken halten   |
| S 9  | Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren  |
| S 16 | Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen  |
| S 22 | Staub nicht einatmen  |
| S 23 | Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben) |
| S 25 | Berührung mit den Augen vermeiden   |
| S 26 | Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren      |
| S 27 | Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen  |
| S 28 | Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)         |
| S 29 | Nicht in die Kanalisation gelangen lassen   |
| S 33 | Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen  |
| S 35 | Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden                           |
| S 36 | Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen  |
| S 37 | Geeignete Schutzhandschuhe tragen   |



- S 43            Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: „Kein Wasser verwenden“)
- S 45            Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
- S 46            Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
- S 53            Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
- S 60            Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61            Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- S 3/7           Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
- S 7/8           Behälter trocken und dicht geschlossen halten
- S 7/9           Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 24/25       Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
- S 36/37       Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
- S 36/37/39   Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

### **7.1.4 Entsorgung**

Die Entsorgung gefährlicher Arbeitsstoffe erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung der fachgerechten Entsorgung sowie zu physiologischen Eigenschaften der Gefahrenstoffe können dem Chemikaliengesetz („Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen“), der Gefahrstoffverordnung („Verordnung über gefährliche Stoffe“) sowie den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen werden.

#### **Lösungsmittel**

Lösungsmittel wurden in organisch halogenfrei, organisch halogenhaltig und wässrig schwermetallhaltig getrennt, in den vorgesehenen, entsprechend gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

#### **Feststoffe**

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel (Filterrückstände, kontaminiertes Papier, Glasabfälle usw.) wurden nach Trocknung in verschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt.

#### **Zinnorganische Verbindungen**

Überführung der Rückstände in den Sammelbehälter für Schwermetalle und getrennte Entsorgung.

#### **Bismutorganische Verbindungen**

Überführung der Rückstände in den Sammelbehälter für Schwermetalle und getrennte Entsorgung.

### 7.1.5 Silanisierung der Glasgeräte

Für alle Polymerisationen wurden silanisierte Glasgeräte verwendet. Die Silanisierung der Glasgeräte war notwendig, um Reaktionen mit den Hydroxygruppen der Glaswände zu vermeiden. Gleichzeitig wird die Polarität der Glaswände stark herabgesetzt, was die Entleerung der Glasgefäße von polaren Reaktionsprodukten stark erleichtert.

Zur Silanisierung der verwendeten Glasgeräte wurden diese mit Dichlordimethylsilan bis zum Schliff gefüllt, mit einem Glasstopfen verschlossen und 30 Minuten ruhen gelassen. Anschließend wurden die Gefäße entleert, zweimal mit tr. Diethylether gewaschen und eine Stunde im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

## 7.2 Synthesevorschriften

### 7.2.1 Katalysatorsynthesen

#### Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Bi}$ <sup>255</sup>

Die Literaturvorschrift wurde leicht verändert. Zu einer Lösung von THF in Phenylmagnesiumchlorid wurde langsam eine äquimolare Lösung von abs. THF in  $\text{BiCl}_3$  getropft. Nach 10 min wurde die Lösung für 4 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und Ammoniumchlorid versetzt. Die organische Phase wurde eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ /TMS):  $\delta(\text{ppm}) = 7.40\text{--}7.30(p\text{-,}m\text{-H, 3H, m}); 7.76(o\text{-H, 1H, d})$ .

Schmelzpunkt: 75 °C (Lit: 76–77 °C)

#### Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ <sup>256</sup>

Eine Lösung von  $\text{BiBr}_3$  in abs. Diethylether wurde unter Rühren mit einer Lösung von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  abs. Diethylether versetzt (Verhältnis 1:2). Der gelbe Niederschlag wurde dekantiert und dreimal mit abs. Diethylether gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{d}_6$ /TMS):  $\delta(\text{ppm}) = 7.33(p\text{-H, 1H, t}); 7.59(m\text{-H, 2H, t}); 8.35(o\text{-H, 2H, d})$ .

Schmelzpunkt: 152 °C (Lit: 152–154 °C)

Tab. 7-3 Elementaranalyse von  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$

| Analysierte Elemente | Gehalt berechnet (%) | Gehalt gefunden (%) |
|----------------------|----------------------|---------------------|
| C                    | 32.5                 | 32.7                |
| H                    | 2.3                  | 2.4                 |

#### Darstellung von $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ <sup>257</sup>

Die Literaturvorschrift wurde leicht verändert. Eine Lösung von  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  in abs EtOH wurde mit einer äquimolaren Menge  $\text{KtBuO}$  in abs. EtOH versetzt. Nach 0.5 h wurde eine äquimolare Menge einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  in abs. EtOH hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluß gekocht und anschließend heiß filtriert. Nach 24 h wurden feine Kristallnadeln filtriert.

*Einkristallröntgenstrukturanalyse:*

Durchsichtige, farblose Nadeln (0.50x0.22x0.17 mm) aus EtOH,  $(C_{14}H_{15}BiO)_n$ ,  $M_r$  408.24: orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z=4$ ,  $a=8.3836(4)$ ,  $b=10.4446(5)$ ,  $c=14.9207(7)$  Å;  $V=1306.51(11)$  Å<sup>3</sup>,  $D_x=2.076$  gcm<sup>-3</sup>.

CCDC-654355 enthält weitere kristallographische Daten. Diese Daten können kostenlos erhalten werden *via* [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>/TMS):  $\delta$ (ppm) = 1.11(CH<sub>3</sub>, 3H, t); 3.56(CH<sub>2</sub>, 2H, q); 7.25(*p*-H, 1H, t); 7.49(*m*-H, 2H, t), 8.08(*o*-H, 2H, t).

Schmelzpunkt: 144 °C (Zersetzungspunkt) (Lit 143-146 °C)

Tab. 7-4 Elementaranalyse von  $Ph_2BiOEt$

| Analysierte Elemente | Gehalt berechnet (%) | Gehalt gefunden (%) | Literatur (%) |
|----------------------|----------------------|---------------------|---------------|
| C                    | 41.1                 | 41.3                | 39.9          |
| H                    | 3.7                  | 3.3                 | 3.6           |
| Bi                   | 51.2                 | n.v.                | 50.3          |

### Darstellung von $BiHex_3$ <sup>215</sup>

Bi(OAc)<sub>3</sub> (16 mmol) und tr. n-Hexansäure (10 % Überschuss, 53 mmol) wurden in einem 250 ml Rundkolben unter tr. Stickstoffatmosphäre eingewogen und ca. 150 ml tr. Toluol hinzu gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde in ein auf 125 °C temperiertes Ölbad getaucht und das Toluol (azeotropes Gemisch mit entstandener Essigsäure) über eine Destillationsapparatur über 6 h entfernt. Danach wurden nochmals ca. 150 ml tr. Toluol hinzu gegeben, wiederum über 6 h abdestilliert und 6 h bei 50 °C Vakuum (ca. 0.1 mbar) angelegt. Abschließend wurde über 6 h langsam auf 140 °C im Vakuum aufgeheizt und 4 h bei dieser Temperatur Vakuum angelegt.

Die Reinigung über Destillation scheiterte an der Zersetzung des Produktes, und für eine Umkristallisation konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Deshalb wurde das Produkt ohne weitere Reinigung verwendet.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 0.89 (3H, m); 1.31 (4H, m); 1.62 (2H, m); 2.29 (2H, t) ppm.

### 7.2.2 Ringöffnende Polymerisationen

Die Polymersynthesen wurden mit getrockneten Monomeren, Coinitiatoren, Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Bestimmung der für vollständigen Umsatz nötigen Reaktionszeit wurden alle Reaktion zweimal ausgeführt. Beim ersten Mal wurden bei zunehmender Schmelzviskosität Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen, um den Umsatz zu bestimmen. Es wurde mit zwei unterschiedlichen Trockengraden von  $\epsilon$ -CL gearbeitet (s. Kap. 7.1.2).

#### Polymerisationen von $\epsilon$ -CL mit $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter  $\text{N}_2$  bzw. Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und eine bestimmte Menge  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % abgebrochen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Schutzgas Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Analoge Ansätze wurden bei 40, 60, 80, 90 und 100 °C durchgeführt.

#### Polymerisationen von $\epsilon$ -CL mit $\text{SnOt}_2$ , $\text{BiHex}_3$ und $\text{BiBr}_3$

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und eine bestimmte Menge Katalysator eingewogen und als Coinitiator eine 0.5 M Lösung von EtOH in Toluol zugegeben. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % abgebrochen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Argon Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Analoge Ansätze wurden bei 60 und 100 °C durchgeführt. Bei den mit  $\text{BiBr}_3$  katalysierten Reaktionen wurde kein Coinitiator verwendet, während mit  $\text{SnOct}_2$  jeweils eine Reaktion mit und eine ohne Coinitiator durchgeführt wurde.

**Polymerisationen von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$** 

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL, 0.05 mmol TEG sowie 0.05 mmol  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden nach verschiedenen Zeiten beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Analoge Ansätze wurden bei 150 °C durchgeführt.

**Polymerisationen von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  und  $\text{SnOct}_2$  bei RT**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und eine bestimmte Menge  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  eingewogen bzw.  $\text{SnOct}_2$  und EtOH als 0.5 M Lösung in Toluol zugegeben. Zudem wurde als Lösungsmittel 10 mL THF, Toluol oder Dichlormethan zugespritzt. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen und bei RT gerührt. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % abgebrochen. Das Reaktionsprodukt wurde aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Argon Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen.

**Polymerisationen von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$** 

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und eine bestimmte Menge  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % abgebrochen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Argon Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Analoge Ansätze wurden bei 40, 60, 80, 90 und 100 °C durchgeführt. Zudem wurde eine Reihe von Polymerisationen durchgeführt, bei der als Coinitiator TEG bzw. EtOH hinzugefügt wurde.

**Polymerisationen von  $\epsilon$ -CL mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  unter speziellen Bedingungen**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und 1.0 mmol  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen

wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Es wurde unter vier verschiedenen Reaktionsbedingungen gearbeitet. Bei einer Reaktion wurden 0.7 mmol H<sub>2</sub>O hinzugefügt, bei einer wurde direkt an der Luft eingewogen und bei einer wurden das Reaktionsgemisch 5 min mit tr. Sauerstoff durchspült. Zum Vergleich wurde zudem eine Reaktion unter Standardbedingungen durchgeführt.

### **Polymerisationen von $\epsilon$ -CL mit Ph<sub>3</sub>Bi und BiHex<sub>3</sub>**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und eine bestimmte Menge Ph<sub>3</sub>Bi eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Argon Proben für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie entnommen. Zudem wurde eine Reihe von Polymerisationen durchgeführt, bei der als Coinitiator TEG hinzugefügt wurde. Zum Vergleich wurden einige Reaktionen mit BiHex<sub>3</sub> durchgeführt.

### **Polymerisationen von $\epsilon$ -CL mit Ph<sub>3</sub>Bi unter speziellen Bedingungen**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol  $\epsilon$ -CL und 1 mmol Ph<sub>3</sub>Bi eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Es wurde unter fünf verschiedenen Reaktionsbedingungen gearbeitet. Bei einer Reaktionen wurden 0.7 mmol H<sub>2</sub>O hinzugefügt, bei einer wurde direkt an der Luft eingewogen, bei einer wurde direkt an der Luft eingewogen und zusätzlich noch 0.7 mmol H<sub>2</sub>O hinzugefügt und bei einer wurden das Reaktionsgemisch 5 min mit tr. Sauerstoff durchspült. Zum Vergleich wurde zudem eine Polymerisation unter Standardbedingungen durchgeführt.



**Polymerisationen von  $\epsilon$ -CL mit vorreagiertem  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  und TEG**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 0.4 mmol  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  eingewogen und mit 0.8 mL einer 0.5 molaren Lösung von TEG in Toluol versetzt. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 100 °C temperiertes Ölbad getaucht. Nach 24 h wurde die nur leicht milchige Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Argon 200 mmol  $\epsilon$ -CL zugegeben. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Argon Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen von 99 % beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet.

**Polymerisationen von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$** 

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol TMC und eine bestimmte Menge  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet.

**Polymerisationen von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$** 

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol TMC und eine bestimmte Menge  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Zur Messung von Zeit-Umsatz-Kurven wurden unter Argon Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Zudem wurde eine Reaktion durchgeführt bei der TEG als Coinitiator hinzugefügt wurde.

**Polymerisationen von TMC mit  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ,  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ ,  $\text{BiBr}_3$  und  $\text{SnOt}_2$** 

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 50 mmol TMC und 0.05 mmol bzw. 0.5 mmol Katalysator eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 60 bzw. 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Das erkaltete Reaktionsprodukt

wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet. Bei den Polymerisationen mit  $\text{SnOct}_2$  als Katalysator wurde als Coinitiator eine 0.5 M Lösung von EtOH in Toluol hinzugefügt.

### **Copolymerisationen von $\epsilon$ -CL und GL mit $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 40 mmol  $\epsilon$ -CL, 20 mmol GL und eine bestimmte Menge  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 120 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Charakterisiert wurden die Rohprodukte. Analoge Ansätze wurden bei 160 und 140 °C durchgeführt.

### **Copolymerisationen von $\epsilon$ -CL und GL mit $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ , $\text{Ph}_3\text{Bi}$ und $\text{SnOct}_2$**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 40 mmol  $\epsilon$ -CL, 20 mmol GL und eine bestimmte Menge Katalysator sowie als Coinitiator TEG eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 140 °C temperiertes Ölbad getaucht. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 97-99 % beendet. Charakterisiert wurden die Rohprodukte. Analoge Ansätze wurden bei 100 und 120 °C durchgeführt.

## **7.2.3 Polykondensationen**

Die Polymersynthesen wurden mit getrockneten Monomeren, Coinitiatoren, Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt. Das verwendete Vakuum betrug ca. 0.1 mbar.

### **Polykondensationen von DMS und TME mit $\text{BiHex}_3$ und BiSS**

In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMS und 50 mmol TME mit 0.05 mmol bzw. 0.10 mmol  $\text{BiHex}_3$  (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung), bzw. BiSS unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor auf 180 °C gebracht. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Dann wurde eines der folgenden Temperaturprogramme durchgeführt: A: 1 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220 und 2 h bei 240 °C anschließend wurde noch bei dieser Temperatur 0.5 h Vakuum angelegt. B: 5 h 260 °C und 0.5 h Vakuum bei 260 °C. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

**Polykondensationen von DMA und TME mit BiHex<sub>3</sub>, TiOBu<sub>4</sub> und SnOct<sub>2</sub>**

In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMA und 50 mmol TME mit 0.05 mmol BiHex<sub>3</sub>, TiOBu<sub>4</sub> bzw. SnOct<sub>2</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor in ein temperiertes Ölbad gegeben. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Dann wurde eines der folgenden Temperaturprogramme durchgeführt: A: 3 h bei 200 °C. B: 3 h 200, 1 h 220 °C. C: 1 h 220, 2 h 240, 2 h 260 °C. D: 2 h 220, 2 h 240, 1 h 260 °C. E: 2 h 220, 2 h 240, 3 h 260 °C. F: 5 h 200 °C, G: 1 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220 und 2 h bei 240 °C. Bei allen Temperaturprogrammen wurde zum Schluss bei der Endtemperatur 0.5 h Vakuum gezogen. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

**Polykondensationen von DMG und TME mit BiHex<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnOct<sub>2</sub>**

In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMG und 50 mmol TME mit 0.05 mmol BiHex<sub>3</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung), SnOct<sub>2</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) bzw. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor in ein temperiertes Ölbad gegeben. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Dann wurde eines der folgenden Temperaturprogramme durchgeführt: A: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220, 2 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. B: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220, 4 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. C: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 200, 0.5 h bei 220, 2 h bei 240, 1 h 260 °C, 0.5 h Vakuum bei 260 °C. D: 2 h bei 200, 2 h bei 220, 2 h bei 240 °C, 0.5 h Vakuum bei 240 °C. E: 5 h bei 200 °C, 0.5 h Vakuum bei 200 °C. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

**Polykondensationen von DMB und TME mit BiHex<sub>3</sub>**In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMB und 50 mmol TME mit 0.05 mmol BiHex<sub>3</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor in ein temperiertes Ölbad gegeben. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Dann wurde eines der folgenden Temperaturprogramme durchgeführt: A: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 140, 1 h bei 180, 1 h bei 200, 0.5 h bei 240 °C, 1 h Vakuum bei 240 °C. B: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 140, 0.5 h bei 180, 1.5 h bei 200, 1 h 220, 2 h 240 °C, 1 h Vakuum bei 240 °C. C: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 190, 0.5 h bei 200, 1 h bei 220, 1 h bei 240, 2 h bei 260 °C, 1 h Vakuum bei 260 °C. D: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 190, 1 h bei 200, 1 h bei 220, 3 h bei 240, 0.5 h bei 260 °C, 0.7 h

Vakuum bei 260 °C. E: 0.5 h bei 180, 0.5 h bei 190, 1 h bei 200, 1 h bei 220, 3 h bei 240, 0.5 h bei 260 °C, 0.3 h Vakuum bei 260 °C. F: .5 h bei 180, 0.5 h bei 190, 0.5 h bei 200, 1 h bei 220, 3 h bei 240, 0.5 h bei 260 °C, 0.3 h Vakuum bei 260 °C. G: 0.5 h bei 100, 0.5 h bei 140, 1 h bei 180, 1 h bei 200, 0.5 h bei 220 °C, 1 h Vakuum bei 220 °C. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

### **Polykondensationen von DMS und PENT mit TiOBu<sub>4</sub>**

In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMS und 50 bzw. 60 mmol PENT mit 0.05 mmol TiOBu<sub>4</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor in ein auf 280 °C temperiertes Ölbad gegeben. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Nach 10 min, wenn die Reaktionsmischung zu Homogenisieren begann, wurde die Temperatur auf 260 °C reduziert. Nach einer weiteren Stunde, als die Homogenisierung komplett war, wurde die Temperatur auf 240 °C herabgesetzt. Bei einigen Reaktionen wurde noch 15 min Vakuum angelegt. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

### **Polykondensationen von DMS und PENT mit 2-maliger TiOBu<sub>4</sub> Zugabe**

In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMS und 50 bzw. 60 mmol PENT mit 0.05 mmol TiOBu<sub>4</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor in ein auf 280 °C temperiertes Ölbad gegeben. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Nach 10 min, wenn die Reaktionsmischung zu Homogenisieren begann, wurde die Temperatur auf 260 °C reduziert. Nach weiteren 10 min wurden erneut 0.05 mmol TiOBu<sub>4</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) zugespritzt. Nach einer weiteren Stunde, als die Homogenisierung komplett war, wurde die Temperatur auf 240 °C herabgesetzt. Bei einigen Reaktionen wurde noch 3 min Vakuum angelegt. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

### **Polykondensationen von DMS und PENT mit Zugabe von BiHex<sub>3</sub> und TiOBu<sub>4</sub>**

In einem 50 mL Reaktor wurden 50 mmol DMS und 50, 55, 60 bzw. 65 mmol PENT mit 0.05 mmol BiHex<sub>3</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eingewogen und der von Stickstoff langsam durchspülte Reaktor in ein auf 280 °C temperiertes Ölbad gegeben. Der Stickstoffstrom wurde per Blasenähler kontrolliert und auf eine Blase pro Sekunde eingestellt. Nach 10 min, wenn die Reaktionsmischung zu Homogenisieren begann, wurde die Temperatur auf 260 °C reduziert. Nach weiteren 10 min wurden erneut 0.05 mmol

TiOBu<sub>4</sub> (in Form einer 0.5 M Toluol-Lösung) zugespritzt. Nach einer weiteren Stunde, als die Homogenisierung komplett war, wurde die Temperatur auf 240 °C herabgesetzt. Bei einigen Reaktionen wurde noch eine bestimmte Zeit Vakuum angelegt. Charakterisiert wurden die Rohprodukte.

#### **7.2.4 Polymeranaloge Umsetzungen**

Die Synthesen wurden mit getrockneten Monomeren, Reagenzien, Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt. Das verwendete Vakuum betrug ca. 0.1 mbar.

##### **Acetylierung eines Polykondensats aus DMA und TME**

2.2 g des Polykondensats Nr.4 aus Tabelle 6-2 wurden in 25 mL tr. Dioxan gelöst und mit 30 mmol (100 mol% Überschuss auf die OH-Gruppen) Essigsäureanhydrid und 60 mmol Pyridin versetzt 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus kaltem Wasser gefällt. Nach einer Stunde hatte sich ein sirupöser Niederschlag gebildet, der zweimal mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Dieser wurde 96 h bei 50 °C unter Vakuum getrocknet.

##### **Acetylierung eines Polykondensats aus DMS und PENT**

2.5 g des Polykondensats Nr.3 aus Tabelle 6-6 wurden in 25 mL tr. Dioxan gelöst und mit 30 mmol (100 mol% Überschuss auf die OH-Gruppen) Essigsäureanhydrid und 60 mmol Pyridin versetzt 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus kaltem Wasser gefällt. Nach einer Stunde hatte sich ein sirupöser Niederschlag gebildet, der zweimal mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Dieser wurde 96 h bei 50 °C unter Vakuum getrocknet.

##### **Methacrylierung eines Polykondensats aus DMA und TME**

2.2 g des Polykondensats Nr.4 aus Tabelle 6-2 wurden in 25 mL Dioxan gelöst und mit 30 mmol (100 mol% Überschuss auf die OH-Gruppen) Essigsäureanhydrid und 60 mmol Pyridin versetzt 20 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus eiskaltem MeOH gefällt. Nach einer Stunde hatte sich ein sirupöser Niederschlag gebildet, der zweimal mit kaltem MeOH gewaschen wurde. Dieser wurde 48 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

##### **Methacrylierung eines Polykondensats aus DMG und TME**

2.3 g des Polykondensats Nr.2 aus Tabelle 6-3 wurden in 25 mL Dioxan gelöst und mit 30 mmol (100 mol% Überschuss auf die OH-Gruppen) Essigsäureanhydrid und 60 mmol

Pyridin versetzt 20 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus eiskaltem MeOH gefällt. Nach einer Stunde hatte sich ein sirupöser Niederschlag gebildet, der zweimal mit kaltem MeOH gewaschen wurde. Dieser wurde 48 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

### **Methacrylierung eines Polykondensats aus DMB und TME**

2.3 g des Polykondensats Nr.7 aus Tabelle 6-4 wurden in 25 mL Dioxan gelöst und mit 30 mmol (100 mol% Überschuss auf die OH-Gruppen) Essigsäureanhydrid und 60 mmol Pyridin versetzt 20 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus eiskaltem MeOH gefällt. Nach einer Stunde hatte sich ein sirupöser Niederschlag gebildet, der zweimal mit kaltem MeOH gewaschen wurde. Dieser wurde 48 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

### **Methacrylierung eines Polykondensats aus DMS und PENT**

2.5 g des Polykondensats Nr.3 aus Tabelle 6-6 wurden in 25 mL Dioxan gelöst und mit 30 mmol (100 mol% Überschuss auf die OH-Gruppen) Essigsäureanhydrid und 60 mmol Pyridin versetzt 20 h bei 55 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung aus eiskaltem MeOH gefällt. Nach einer Stunde hatte sich ein sirupöser Niederschlag gebildet, der zweimal mit kaltem MeOH gewaschen wurde. Dieser wurde 48 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

### **Protonen-Deuteriumaustausch der OH-Gruppen eines Polykondensats aus DMS und PENT**

200 mg des Polykondensats Nr.3 aus Tabelle 6-6 wurden in 5 mL deuteriertem DMSO und 0.5 mL D<sub>2</sub>O gelöst. Die Lösung wurde mit 5 mL Toluol versetzt und dann unter vermindertem Druck azeotrop destilliert. Anschließend wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen.

### 7.2.5 Radikalische Polymerisationen

Die Reaktionen wurden mit getrockneten Monomeren, Reagenzien, Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt.

#### **Radikalische Polymerisation von MMA**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 48 mmol MMA und 0.02 mmol Dibenzoylchlorid eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 80 °C temperiertes Ölbad getaucht und darin für 24 h belassen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und aus eiskaltem Diethylether gefällt. Das filtrierte Produkt wurde 48 h unter Vakuum bei 30 °C getrocknet.

#### **Radikalische Polymerisation von MMA und eines methacrylierten Polykondensats aus DMA und TME**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 232 mg des Polykondensats Nr.4 aus Tabelle 6-2, 48 mmol MMA und 0.02 mmol Dibenzoylchlorid eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 80 °C temperiertes Ölbad getaucht und darin für 24 h belassen. Das erkaltete Reaktionsprodukt war durchsichtig, farblos, hart und in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

#### **Radikalische Polymerisation von MMA und eines methacrylierten Polykondensats aus DMS und PENT**

In einem silanisierten 50 mL Erlenmeyerkolben wurden unter Argon 232 mg des Polykondensats Nr.3 aus Tabelle 6-6, 48 mmol MMA und 0.02 mmol Dibenzoylchlorid eingewogen. Der Kolben wurde mit einem Glasstopfen und einer Stahlfeder verschlossen in ein auf 80 °C temperiertes Ölbad getaucht und darin für 24 h belassen. Das erkaltete Reaktionsprodukt war durchsichtig, farblos, hart und in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

### 7.2.6 Polyadditionen

Die Reaktionen wurden mit getrockneten Monomeren, Reagenzien, Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt.

#### **Polyaddition von HMDI und einem Polykondensat aus DMA und TME**

Unter Argon wurde 2.50 g des Polymers Nr.4 aus Tabelle 6-2 in tr. Dichlormethan suspendiert und dann mit 20 mmol (100 mol% Überschuss) HMDI versetzt 24 h gerührt. Aus der weiß-milchigen Suspension wurde eine klare Lösung mit einem weißen in den gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Klumpen.

#### **Polyaddition von HMDI und einem Polykondensat aus DMS und PENT**

Unter Argon wurde 2.50 g des Polymers Nr.4 aus Tabelle 6-6 in tr. Dichlormethan suspendiert und dann mit 20 mmol (100 mol% Überschuss) HMDI versetzt 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der weiß-milchigen Suspension wurde eine klare Lösung mit einem weißen in den gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Klumpen.

#### **Polyaddition von MPDI und einem Polykondensat aus DMS und PENT**

Unter Argon wurde 2.50 g des Polymers Nr.4 aus Tabelle 6-6 in tr. Dichlormethan suspendiert und dann mit 20 mmol (100 mol% Überschuss) MPDI versetzt 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der gelb-milchigen Suspension wurde ein gelber gelartiger Klumpen, der in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich war.

### 7.2.7 Modellreaktionen

Die Reaktionen wurden mit getrockneten Monomeren, Reagenzien, Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt. Das verwendete Vakuum betrug ca. 0.1 mbar.

#### **Reaktion von $\text{Ph}_3\text{Bi}$ mit TEG**

20 mmol Triphenylbismut wurden in 20 mL tr. Dioxan gelöst und mit 20 mmol TEG versetzt. Die Lösung wurde für 48 h auf 95 °C erhitzt. Während der Reaktionszeit bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde anschließend zentrifugiert, zweimal mit tr. Dioxan gewaschen und 48 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 91 mg eines weiß grauen Pulvers erhalten.

Im Flammenabsorptionsspektrometer wurde ein Bismutmassenanteil von 63 % gefunden.



Tab. 7-5 Elementaranalyse des Niederschlags

| Analysierte Elemente | Gehalt gefunden (%) |
|----------------------|---------------------|
| C                    | 11.8                |
| H                    | 1.9                 |

**Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  mit Wasser**

20 mmol Triphenylbismut wurden in 20 mL tr. Dioxan gelöst und mit 20 mmol Wasser versetzt. Die Lösung wurde für 48 h auf 95 °C erhitzt. Während der Reaktionszeit bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde anschließend zentrifugiert, zweimal mit tr. Dioxan gewaschen und 48 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 50 mg eines weiß-grauen Pulvers erhalten.

Im Flammenabsorptionsspektrometer wurde ein Bismutmassenanteil von 69 % gefunden.

**Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  mit Sauerstoff**

20 mmol Triphenylbismut wurden in 20 mL tr. Dioxan gelöst. Durch die Reaktionslösung wurde 10 min tr. Sauerstoff geblasen. Die Lösung wurde für 48 h auf 95 °C erhitzt. Während der Reaktionszeit bildete sich ein gelbbrauner Niederschlag. Dieser wurde anschließend zentrifugiert, zweimal mit tr. Dioxan gewaschen und 48 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 20 mg eines gelben Pulvers erhalten.

**Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  mit Dioxan**

20 mmol Triphenylbismut wurden in 20 mL tr. Dioxan gelöst. Die Lösung wurde für 48 h auf 95 °C erhitzt. Während der Reaktionszeit wurde die Lösung leicht milchig. Die Reaktionslösung wurde anschließend zentrifugiert, und der erhaltene Niederschlag zweimal mit tr. Dioxan gewaschen und 48 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4 mg eines weiß-grauen Pulvers erhalten.

Im Flammenabsorptionsspektrometer wurde ein Bismutmassenanteil von 70 % gefunden.

**Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  mit Toluol**

20 mmol Triphenylbismut wurden in 20 mL tr. Toluol gelöst. Die Lösung wurde für 48 h auf 95 °C erhitzt. Während der Reaktionszeit wurde die Lösung leicht milchig. Die Reaktionslösung wurde anschließend zentrifugiert, und der erhaltene Niederschlag zweimal

mit tr. Dioxan gewaschen und 48 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet. Es wurden 3 mg eines weiß-grauen Pulvers erhalten.

### **Umsetzung von TME mit Essigsäureanhydrid**

10 mmol TME und 20 mmol Essigsäureanhydrid wurden in 12 mL tr. Dioxan gelöst und mit 20 mmol Pyridin versetzt 24 h bei 50 °C gerührt. Zur Messung des Umsatzes wurden unter Schutzgas Proben für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie entnommen.

## 8. Zusammenfassungen der Dissertation

### 8.1 Zusammenfassung

Biologisch abbaubare Polyester werden seit vielen Jahren im medizinisch-pharmazeutischen Bereich eingesetzt. Wichtige Applikationen sind Nahtfäden, chirurgische Implantate, „drug delivery“ Systeme sowie resorbierbare Wundverbände. Großes Anwendungspotential existiert zudem in der Verpackungsindustrie beispielsweise für Lebensmittel. Die ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen und zyklischen Diestern ist die wichtigste Methode zur Synthese dieser aliphatischen Polyester. In Industrie und Forschung werden vorwiegend zinnorganische Verbindungen als Initiatoren oder Katalysatoren eingesetzt (z.B. Zinnoctanoat ( $\text{SnOct}_2$ )), welche allerdings aufgrund ihrer Cytotoxizität bedenklich sind. Daher besteht großes Interesse an weniger toxischen Katalysatoren. In dieser Arbeit wurden Verbindungen des Bismuts untersucht, da das Bismut sich in einer Reihe von Studien als das am wenigsten toxische Schwermetall erwies. Bismut zeigte sich bereits in früheren Untersuchungen des Arbeitskreises Kricheldorf als geeigneter Katalysator für die Synthese aliphatischer Polyester durch ROP sowie durch Polykondensation.

Die bislang eingesetzten Bismutverbindungen besitzen eine relativ zu Zinnverbindungen geringere Reaktivität und sind ungeeignet für die Synthese sehr hoher Molekulargewichte ( $M_n > 50 \text{ kDa}$ ). Um diese Nachteile zu umgehen, wurden in den Kapiteln 3-5 dieser Arbeit biologisch abbaubare Polyester durch ROP mittels kovalenter Bismutverbindungen synthetisiert. Im Kapitel 6 dieser Arbeit wurden aliphatische hyperbranched Polyester durch „ $a_2+b_3$ “- sowie „ $a_2+b_4$ “-Polykondensation mit Hilfe verschiedener Bismutsalze hergestellt.

Zunächst wurde der Single-Site-Initiator Diphenylbismutethoxid ( $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ) synthetisiert. Dieser wurde zur Homopolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton ( $\epsilon\text{-CL}$ ) verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass sich  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  zur Regulation des Molekulargewichts bis hin zu hohen Molmassen eignet und eine gegenüber anderen Bismutverbindungen sehr hohe Reaktivität besitzt. Im Vergleich zum  $\text{SnOct}_2$  aktiviert mit einem Coinitiator ist  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  bei Temperaturen von  $\leq 90 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich reaktiver.

Die Synthesestufe des  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  wurde ebenfalls zur Synthese von Poly( $\epsilon\text{-CL}$ ) eingesetzt. Das Diphenylbismutbromid ( $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ ) eignet sich besonders für die Herstellung außergewöhnlich hoher Molekulargewichte ( $M_n$  bis  $500 \text{ kDa}$ ). Durch die Zugabe eines Coinitiators lässt sich zudem das Molekulargewicht regeln und der Coinitiator in die Polymerkette einbauen. Alle Ergebnisse sprechen dafür, dass die Polymerisationen nach

einem Koordinations-Insertions Mechanismus ablaufen und die Coinitiierung durch Wasserspuren erfolgt, sofern kein Coinitiator zugegeben wird.

Ebenso wurde die Synthesevorstufe des  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ , das Triphenylbismut ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ), auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Es zeigte sich, dass auch das relativ inert scheinende  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  ein interessanter Katalysator und Initiator für die ROP von  $\epsilon\text{-CL}$  ist. Mit Hilfe von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  lassen sich vollständige Umsätze und sehr hohe Molekulargewichte erhalten. Durch Einsatz eines Coinitiators werden zudem eine Kontrolle des Molekulargewichts und eine Beschleunigung der Reaktion erreicht. Mit Tetraethylenglykol als Coinitiator wurden so telechele Polyester mit Hydroxyendgruppen synthetisiert. Modellreaktionen ergaben außerdem, dass das  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Durch Reaktion mit Wasser, Sauerstoff oder Alkoholen bildeten sich geringe Mengen an Niederschlag, die hauptsächlich aus  $(\text{PhBiO})_x$  bestanden. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Polymerisation einem Koordinations-Insertions Mechanismus folgt.

Sowohl  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  als auch  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  erwiesen sich als geeignete Initiatoren für die ROP von Trimethylencarbonat (TMC). Durch Einsatz von  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  war eine grobe Kontrolle des Molekulargewichts möglich. Die Werte lagen jedoch durch Coinitiierung mit Wasserspuren im TMC etwas zu niedrig. Das  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  zeigte sich als äußerst aktiv. Schon bei 120 °C war es erheblich aktiver als  $\text{SnOct}_2$  aktiviert mit einem Coinitiator. Bei niedrigeren Temperaturen nahm der Unterschied sogar noch zu. Das  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  war zwar nur ähnlich reaktiv wie  $\text{SnOct}_2$  mit Coinitiator, aber es wurden extrem hohe Molekulargewichte erreicht. Die Molmassen wurden mittels SEC-Messungen sowie durch Ermittlung der intrinsischen Viskosität bestimmt. Es wurden Molmassen ( $M_n$ ) von bis zu 300 kDa erhalten.

Das  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  zeigte sich außerdem als interessanter Katalysator und Initiator für die Copolymerisation von  $\epsilon\text{-CL}$  und Glykolid. Die erhaltenen amorphen telechelen Copoly( $\epsilon\text{-Caprolacton/Glykolid}$ )e haben das Potential als Weichsegmente in Blockcopolymeren eingesetzt zu werden. Da  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  die Fähigkeit besitzt, bevorzugt alternierende Diaden zu bilden, waren diese Polymere amorph. Dies ist besonders für Anwendungen wie „drug delivery“ Systemen wichtig, bei denen ein möglichst gleichmäßiger hydrolytischer Abbau des Polymers erwünscht ist.

Außer für die ROP, wurden Bismutverbindungen auch auf ihre Eignung als Katalysatoren für Polykondensationen getestet. Durch alkoholytische Umesterung wurden aus 1,1,1-Trihydroxymethylethan (TME) mit einigen aliphatischen Dicarbonsäuredimethylestern durch Schmelzpolykondensation aliphatische hyperbranched Polymere dargestellt. Bei diesen Polymeren handelt es sich um hochviskose Sirupe, die über eine große Klebrigkeit verfügen.

Als besonders geeignet erwiesen sich aufgrund ihrer Reaktivität und ihres Siedepunktes Adipinsäure- sowie Glutarsäuredimethylester. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ließ sich über die Methylgruppe des TME der Verzweigungsgrad ermitteln. Es wurden Umsätze der Dicarbonsäuredimethylester bis 92 % und Umsätze des TME bis 63 % erreicht bevor eine Vernetzung eintrat. Die Vernetzung erfolgte erst bei relativ hohen Umsätzen der Cabonsäurdimethylester, da die Monomere in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt wurden. Als Katalysatoren zeigten sich sowohl  $\text{SnOct}_2$  als auch Bismuthexanoat und Bismutoxid geeignet, wobei die Bismutverbindungen den Vorteil einer deutlich geringeren Toxizität besitzen. Es gelang ferner die freien Hydroxygruppen der hyperbranched Polyester zu modifizieren. Sie wurden erfolgreich acetyliert und methacryliert sowie mit Diisocyanaten vernetzt. Die methacrylierten Polymere konnten anschließend durch radikalische Polymerisation Methylmethacrylat quervernetzen und bieten so das Potential als Beimischung in Knochenzementen aus Methylmethacrylat zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt zu werden. Außerdem können die Polymere leicht mit Diisocyanaten vernetzt und so als biologisch abbaubare Beschichtungen verwendet werden.

Aus Pentaerythrit und Sebacinsäuredimethylester wurden durch Schmelzpolykondensation ebenfalls hyperbranched Polyester mit freien Hydroxygruppen synthetisiert. Durch Optimierung der Reaktionszeit konnte die Vernetzung der Polymere vermieden werden. Es stellte sich heraus, dass die Vernetzung eher erfolgt, wenn die Monomere äquimolar eingesetzt werden, als wenn mit einem 20 %igen Überschuss an Pentaerythrit gearbeitet wird. Es erwies sich als vorteilhaft, nach der Erniedrigung der zur Homogenisierung der Schmelze notwendigen Anfangstemperatur von  $280\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , noch einmal Katalysator nachzudosieren. Den höchsten Umsatz lieferte ein Katalysatorsystem, bei dem zuerst Bismuthexanoat eingesetzt und dann Titantrabutoxid nachdosiert wurde. So konnten Umsätze bis 92 % und inhärente Viskositäten bis 0.21 erreicht werden. In Vergleichsversuchen mit zweimaliger Zugabe von Titantrabutoxid wurden Umsätze bis 91 % aber nur Viskositäten bis 0.13 erreicht.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und MALDI-TOF Massenspektren sowie SEC-Messungen unterstützen die Annahme, dass hyperbranched Polymere mit freien Hydroxygruppen erhalten wurden. Durch polymeranaloge Umsetzungen wurden die Hydroxygruppen modifiziert. Es wurden vollständig acetylierte sowie vollständig methacrylierte Polymere erhalten. Wie die Polymere aus TME bieten auch diese das Potential als Komponente von Knochenzement und nach Vernetzung mit Diisocyanaten als biologisch abbaubare Beschichtung eingesetzt zu werden.

## 8.2 Summary

For many years biodegradable polymers have been used for applications in the fields of medicine and pharmacy. Mainly they are used as sutures, for surgical implants, absorbable wound dressings and as matrices in specific drug delivery systems. They also have high potential to be used as package material and other short-life plastic products. The ring-opening polymerization of lactones and cyclic diesters is the most important method for the synthesis of aliphatic polyesters. The most widely used initiators and catalysts for both technical syntheses and academic research are tin compounds (e.g. tin octanoate). Because of the cytotoxicity of tin compounds it is of importance to find alternative initiators, having a lower toxicity. Due to their low toxicity compared to other heavy metals bismuth salts were investigated in this work. In earlier studies bismuth compounds already showed to be useful catalysts for the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization as well as by polycondensation.

In the chapters 3-5 of this work aliphatic polyester were synthesised via ring-opening polymerization with bismuth compounds. The aim was to find bismuth compounds having novel structures to avoid the problems of the up to now used bismuth salts like low reactivity and low molecular weights ( $M_n > 50$  kDa). In the chapter 6 of this work aliphatic hyperbranched polyester were synthesised by „ $a_2+b_3$ “- as well as by „ $a_2+b_4$ “-polycondensation with bismuth catalysts.

The single site catalyst diphenyl bismuth ethoxide ( $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ ) was synthesised and used for the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL). It was shown that the reactivity of the  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  is much higher than that of other bismuth compounds and it allows a controlled ring-opening polymerization up to high molecular weights. Compared to tin octanoate activated with a coinitiator  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  is more reactive at temperatures  $\leq 90$  °C.

Moreover, diphenyl bismuth bromide ( $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ ), the precursor of  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  was used for the synthesis of poly( $\epsilon$ -CL). It showed to be particularly useful to obtain extraordinary high molecular weights ( $M_n$  up to 500 kDa). The addition of a coinitiator resulted in incorporation and allowed a better control of the molecular weight. All results indicated the existence of a coordination-insertion mechanism which in absence of a coinitiator, maybe initiated by traces of water.

Furthermore, triphenyl bismutin ( $\text{Ph}_3\text{Bi}$ ), the precursor of  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  was tested. Although this compound seems to be quite inert, it proved to be an interesting catalyst and initiator for the ring-opening polymerization of  $\epsilon\text{-CL}$ . Complete conversions and very high molecular weights were obtained. The addition of tetraethylene glycol resulted in incorporation of this coinitiator and allowed a better control of the molecular weight. Time-conversion curves revealed a long induction period followed by a conspicuous acceleration upon addition of tetraethylene glycol as coinitiator. Model experiments demonstrated that  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  is unstable at the reaction conditions. In the presence of water, oxygen or alcohols small amounts of a precipitate are formed consisting mainly of  $(\text{PhBiO})_x$ . The results indicate that the polymerizations follow a coordination-insertion mechanism.

$\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  and  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  also proved to be interesting initiators for the ring-opening polymerization of trimethylene carbonate (TMC). In the case of the  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  a crude control of the molecular weight was achieved. Due to coinitiation with traces of water the  $M_n$  values fell below the calculated ones. However,  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  was clearly more reactive than tin octanoate activated with ethanol at 120 °C. This difference increased strongly at lower temperatures.  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  has only a comparable reactivity with tin octanoate activated with a coinitiator but extraordinary high molecular weights were achieved. The molecular weights were determined with SEC-measurements and by measurements of the intrinsic viscosities. Molecular weights up to 300 kDa were obtained.

In addition copolymerizations of  $\epsilon\text{-CL}$  and glykolide were conducted with  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$ . The obtained amorphous telechelic copoly( $\epsilon$ -caprolactone/glykolide)s have potential to be used as soft segments in block copolymers. The amorphous structure resulted from the ability of the  $\text{Ph}_2\text{BiOEt}$  to favour the formation of alternating diades. This is of particular importance for applications such as matrices in specific drug delivery systems where a steady hydrolytic degradation of the polymer is desired.

Finally, the usefulness of bismut salts as catalysts for polycondensations of aliphatic monomers was studied. Aliphatic hyperbranched polyesters were synthesised via polycondensation in bulk from 1,1,1-Trimethylol ethane (TME) and various aliphatic dimethyl carbonic acids. Soluble viscous resins with a high adhesiveness were obtained. By reason of their reactivity and their boiling point the most suitable esters were dimethyl adipate and dimethyl glutatate. The  $^1\text{H}$ -NMR spectra gave exact information of the degree of

branching via the signals of the methylene group of TME. The conversion of the methyl ester groups reached 92 % and the conversions of the CH<sub>2</sub>OH groups of TME 63 % before gelation occurred. The difference of the conversions is the consequence of the equimolar feed ratio of the monomers. Adequate catalysts were bismuth hexanoate, bismuth oxide and tin octanoate. The bismuth compounds have the advantage of a lower toxicity. Furthermore, acetylations with methacrylic acetic anhydride and acetic anhydride were studied and quantitative conversions of the CH<sub>2</sub>OH groups were achieved. Functionalization with methacrylate groups yields materials which may act as biodegradable super crosslinkers in radical polymerizations of methacrylates. Such an application may allow, for instance, modification of the mechanical properties of bone cements based on the polymerization of methyl methacrylate. Purposeful crosslinking was also feasible by addition of diisocyanates so that applications in biodegradable coatings are possible.

Pentaerythritol was polycondensed with dimethyl sebacate in bulk to yield as well aliphatic hyperbranched polyesters with free CH<sub>2</sub>OH groups. Gelation of the polymers could be avoided by optimization of the reaction time and a 20 % excess of pentaerythritol was favorable. It was essential for the homogenization of the melt to start with a reaction temperature of 280 °C. For high conversions it was necessary to add a second dose of catalyst after reducing the reaction temperature to 240 °C. The best results were obtained when a catalyst system of bismuth hexanoate und titan tetrabutoxide was applied. With this system conversions of the DMS of 92 % and inherent viscosities of 0.21 were achieved. Using titan tetrabutoxide twice led to a conversion of 91 % and only to inherent viscosities of 0.13. <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, MALDI TOF mass spectrometry and SEC measurements indicated the formation of hyperbranched polyesters with free CH<sub>2</sub>OH groups. Moreover, acylations with methacrylic acetic anhydride and acetic anhydride were studied and quantitative conversions of the CH<sub>2</sub>OH groups were achieved. Like the polyesters from TME this polymers have potential as components of bone cements and after crosslinking by diisocyanates as biodegradable coatings.



## 9. Literaturverzeichnis

- 1       “European Bioplastics” *Branchenverband der industriellen Hersteller, Verarbeiter und Anwender von Biokunststoffen und biologisch abbaubaren Werkstoffen (BAW)*, <http://www.european-bioplastics.org>.
- 2       N. Nießer, *Kunststoffe*, **1998**, 88, 874.
- 3       United States Environmental Protection Agency, D. Ahmann, J. R. Dorgan, *Bioengineering for Pollution Prevention Through Development of Biobased Materials and Energy (State of Science Report)*, Washington DC **2007**.
- 4       D. L. Kaplan, *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer Verlag Berlin **1998**.
- 5       S. Mecking, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 1096.
- 6       J. Lörcks, B. Wenig, *Biologisch Abbaubare Werkstoffe* (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.) **2003**.
- 7       H. Käß, „Markteinführung biologisch abbaubarer Werkstoffe in Deutschland und in Europa“, *Tagungsunterlagen zum 8. Symposium Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie Tübingen*, 26.- 27. März **2003**.
- 8       Ed.: Y Doi, K. Fokuta, *Biodegradable Plastics and Polymers, Studies in Polymer Sci.*, Elsevier, Amsterdam **1994**.
- 9       E. Grigat, Littek, W.; Schulz-Schlitte, W. *Kunststoffe* **1997**, 87, 628.
- 10      *Römpp Chemielexikon* 9.Auflage, (Ed.: Falbe, J; Regnitz, M.) Georg Thieme Verlag **1995**.
- 11      R. A. Gross, B. Kalra, *Science*, **2002**, 297, 803.
- 12      Fachreferat Struktur- und Kohäsionspolitik Landwirtschaft und Ländliche Entwicklung, *Die Förderung von Industriepflanzen*, Brüssel Europäisches Parlament **2005**.
- 13      Europäisches Norminstitut, DIN EN 13432:2000 **2000**.
- 14      P. L. Nayak, *j. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, C39(3), 481.
- 15      T. Hayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **1994**, 19, 663.
- 16      C. C.Chu, Moncrief, C. *Ann. Surg.* **1983**, 198, 223.
- 17      D. K. Gilding, Reed, A. M. *Polymer* **1979**, 20, 1459.
- 18      M. R. Brunstedt, J. M. Anderson, „Materials for Drug Delivery“, *Mater. Sci. Technol.*, **1992**, Vol. 14, 373.

- 19 F. G. Hutchinson, B. J. A. Furr, *Trends in Biotechnology* **1987**, 5, 102.
- 20 C. Jürgens, T. Porte, D. Wolter, H. G. K. Schmidt, H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Der Unfallchirurg* **1995**, 98, 233.
- 21 H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jürgens, D. Wolter, *Macromol. Symp.* **1996**, 103, 85.
- 22 A.-C. Albertsson, S. Karlsson, *Acta Polymer.*, **1995**, 46, 114.
- 23 C. G. Pitt, *Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems* (Hrsg.: M. Chasin, R. S. Langer), 71, Marcel Dekker, New York **1990**.
- 24 D. B. Johns, R. W. Lenz, A. Luecke, *Ring-Opening Polymerization* (Hrsg.: K. J. Ivin, T. Saegusa), **Vol. 1**, Elsevier Applied Science Publisher, New York, 461 **1984**.
- 25 J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. Ackart, W. D. Niegish, *Polym. Sci. Technol.*, **1973**, 3, 61.
- 26 Y. Tokiwa, T. Ando, T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **1976**, 3, 61.
- 27 W. J. Cook, J. A. Cameron, J. P. Bells, S. J. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1981**, 19, 159.
- 28 T. Hayashi, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 663.
- 29 C. X. Song, Sun, H. F.; Feng, X. D. *Polym. J.* **1987**, 19 (5), 485.
- 30 A. Schindler, R. Jeffcoat, G. L. Kimmel, C. G. Pitt, M. E. Wall, R. Zweidinger, *Contemp. Top. Polym. Sci.*, **1977**, 2, 251.
- 31 D. Johanson, *Renewable Raw Materials – a way to reduced greenhouse gas emissions for the EU industry?*, Survey from DG Enterprise/E.1 for Working Group “Industry” of the European Climate Change Programme, **2000**.
- 32 N. K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, 28, 2541.
- 33 O. Olabisi, Robeson, L. M., Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility* Academic Press, New York **1979**.
- 34 T. Takata, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 461.
- 35 Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Jahresbericht **2002**, 60.
- 36 A.-C. Albertsson, Y. Liu, *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*, **1997**, A34, 1457.
- 37 M. C. Luyten, E. J. F. Bögels, G. O. R. Alberda, W. Bras, B. E. Komanshek, A.J. Ryan, *Polymer*, **1997**, 38, 509.
- 38 H. Wang, J. H. Dong, K. Y. Qiu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 695.

- 39 A. R. Katz, D. P. Mukherjee, A. L. Kaganov, S. Gordon, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **1985**, *161*, 213.
- 40 D. W. Grijpma, A. J. Nijenhuis, P. van Wijk, A. Pennings, *Polym. Bull.*, **1992**, *29*, 571.
- 41 D. W. Grijpma, C. A. P. Joziase, A. J. Pennings, *Macromol. Rapid Commun.*, **1993**, *14*, 155.
- 42 D. W. Grijpma, E. Kroeze, A. J. Pennings, *Polymer*, **1993**, *34*, 1496.
- 43 D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 1633.
- 44 D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 1649.
- 45 A.-C. Albertsson, M. Eklund, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 265.
- 46 Y. Shen, Z. Shen, Y. Zhang, Q. Hang, L. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *64*, 2131.
- 47 Y. Shen, Z. Shen, Y. Zhang, Q. Hang, L. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 1339.
- 48 R. F. Storey, T. P. Hickey, *Polymer*, **1994**, *35*, 830.
- 49 R. F. Storey, S. C. Warren, C. J. Allison, A. D. Puckett, *Polymer*, **1997**, *38*, 6295.
- 50 D. R. Draney, P. K. Jarrett, *Polym. Prepr.*, **1990**, *31*, 137.
- 51 H. Wang, J. H. Dong, K. Y. Qiu, *J. M. S. – Pure Appl. Chem.*, **1998**, *A35*, 811.
- 52 T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 1393.
- 53 Y. Hori, Y. Gonda, Y. Takahashi, T. Hagiwara, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 804.
- 54 X. Chen, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *67*, 547.
- 55 X. Q. Liu, Z. C. Li, F. S. Du, F. M. Li, *Polym. Bull.*, **1999**, *42*, 649.
- 56 J. C. Middleton, Tipton, A. J *Medical Plastics and Biomaterials* March **1998**, 30.
- 57 S. Mecking, *Angewandte Chemie*, **2004**, *116*, 1096.
- 58 *Chem. Eng. News*, **2003**, *81* 13, 11.
- 59 P. Gruber, M. O'Brien, *Biopolymers*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, 235-250 **2002** oder unter [www.cargilldow.com](http://www.cargilldow.com).
- 60 R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, F. Leonard, *Poly lactid acid for surgical implants*, **1966**, *Arch of Surg* 93, 839.
- 61 E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 305.
- 62 K. Jamshidi, *Synthesis and Properties of Polylactides*, Thesis, Kyoto University, Japan **1984**.

- 63 A. J. Domb, J. Kost, D. M. Wiseman, *Handbook of Biodegradable Polymers*, (Hrsg.: A. T. Florence, G. Gregoriadis), Harwood Academic Publishers, London, Amsterdam **1997**.
- 64 B. Voit, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 2679.
- 65 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718.
- 66 B. Voit, D. Beyerlein, K.-J. Eichhorn, K. Grundke, D. Schmaljohann, T. Loontjens, *Chemie Ingenieur Technik*, **2001**, 73, 1592.
- 67 B. Voit, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2506.
- 68 Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5561.
- 69 Aldrich „Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte“ Deutschland **2003-2004**.
- 70 *Polymerchemie kompakt*, Martin Brahm, Hirzel Verlag Stuttgart **2004**.
- 71 R. F. Storey, T. P. Hickey, *Polymer*, **1994**, 35, 830.
- 72 R. F. Storey, S. C. Warren, C. J. Allison, A. D. Puckett, *Polymer*, **1997**, 38, 6295.
- 73 D. R. Draney, P. K. Jarrett, *Polym. Prepr.*, **1990**, 31, 137.
- 74 Hrsg.: K. J. Ivin, T. Saegusa *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York **1984**, Vol. 1, 461, Elsevier Applied Science Publisher.
- 75 B. Weegen-Schulz, Dissertation, Universität Hamburg **1993**.
- 76 A. Löfgren, Albertsson, A.-C.; Dubois, P; Jérôme, R. *J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys. Part C* **1995**, 35, 379.
- 77 P. A. Small, *Trans Faraday Soc.* **1955**, 51, 1717.
- 78 A. Hofmann, R.Szymanski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chemie* **1984**, 185, 655.
- 79 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J. M. Jonte, *Makromol. Chemie* **1985**, 186, 955.
- 80 H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, R. Dunsing, *Makromol. Chemie* **1986**, 187, 771.
- 81 H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chemie* **1962**, 56, 179.
- 82 H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, *Macromol. Chem Rapid Commun.* **1993**, 14, 405.
- 83 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J. M. Jonte, *Macromolecules* **1985**, 17, 2173.
- 84 H. R. Kricheldorf, M. V. Sumbel, *Makromol. Chemie* **1988**, 187, 317.
- 85 A. Hofmann, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chemie* **1984**, 185, 91.
- 86 S. Sosnowski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chemie* **1987**, 188, 1347.
- 87 H. R. Kricheldorf, N. Scharnagl, *J.Macromol. Sci.-Chem.*, **1989**, A26, 951.
- 88 S. Slomkowski, S. Penczek, *Macromolecules*, **1980**, 13, 229.

- 89 S. Slomkowski, S. Penczek, *Macromolecules*, **1976**, 9, 367.
- 90 Z. Jedlinski, P. Kurcok, M. Kowalczyk, *Macromolecules*, **1985**, 18, 2679.
- 91 Y. Yamashita, K. Ito, Y. Hashizuka, *Macromolecules*, **1977**, 10, 821.
- 92 C. L. Lundberg, Cox, E. F. *Ring-Opening Polymerization Vol.2* (Ed.: Frisch; K. G.; Reegen) New York **1969**.
- 93 C. L. Brode, Koleske *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **1972**, A6, 1109.
- 94 T. Ouhadi, C. Stevens, Ph. Teyssie, *Makromol. Chem.* **1975**, Suppl.1, 191.
- 95 Ph. Dubois, C. Jakobs, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, 24, 2266.
- 96 C. Jakobs, Ph. Dubois, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, 24, 3027.
- 97 P. Vanhoorne, Ph. Dubois, R. Jérôme, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **1992**, 25, 37.
- 98 H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *Makrom. Chem.* **1993**, 194, 463.
- 99 J. Y. Li, *Controlled Release* **1993**, 27, 247.
- 100 A. Duda, *Macromolecules* **1994**, 27, 567.
- 101 A. Löfgren, Albertsson, A.-C.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Teyssie, Ph. *Macromolecules* **1994**, 27, 5556.
- 102 H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Polym. Bull.* **1985**, 14, 491.
- 103 H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **1993**, A30, 441.
- 104 S. J. McLain, Drysdale, N. E. *Polym. Prep.* **1992**, 33(2), 174.
- 105 S. J. McLain, T. M. Ford, N. E. Drysdale; *Polym. Prep.* **1992**, 33(2), 463.
- 106 M. W. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J. Feijen *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1153.
- 107 M. W. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J., Feijen, *Macromolecules* **1996**, 29, 3332.
- 108 M. W. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J., Feijen, *Macromolecules* **1996**, 29, 6132.
- 109 E. Martin, P. Dubois, R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, 35, 1530.
- 110 Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1610.
- 111 G. C. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2601.
- 112 Trade mark in the USA: "Pepto-Bismol".
- 113 M. F. Gordon, R. T. Abrams, D. B. Rubin, W. B. Barr, D. D. Corree, *Mov. Disord.* **1995**, 10, 220.
- 114 M. S. Suarez, J. C. Gonzalez, C. I. Velasco, C. A. Sabatier, J. H. Castillo, *Arch. Med. Res.* **1999**, 30, 55.

- 115 H. von Schenk; M. Ryner, A.-C. Albertsson, M. Svenson, *Macromolecules* **2000**, 35, 1556.
- 116 F. E. Kohn, J. G. von Ommen, J. Feijen, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 1081.
- 117 T. Ouhadi, C. Stevens, Ph. Teyssie, *Makromol. Chem.*, **1975**, Suppl. 1, 191.
- 118 A. Hamitou, Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15, 1035.
- 119 J. W. Leenslag, A. J. Pennings, *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 1809.
- 120 D. K. Gilding, A. M. Reed, *Polymer*, **1979**, 20, 1459.
- 121 H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, 33, 702.
- 122 A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 7359.
- 123 R. F. Storey, J. W. Sherman, *Macromolecules* **2002**, 35, 1504.
- 124 X. Zhang, McDonald, M.; Goosen, F. A.; Auley, K. B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, 32, 2965.
- 125 A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 567.
- 126 G. Rafler, J. Dahlmann, *Acta Polymerica* **1992**, 43, 91.
- 127 A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromolecules* **1992**, 25, 6419.
- 128 T. Mathisen, K. Masus, A.-C. Albertsson, *Macromolecules* **1989**, 22, 3842.
- 129 A. C. Albertsson, A. Löfgren, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **1995**, A32, 41.
- 130 A. Hamitou, T. Ouhadi, R. Jerome, Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 58, 865.
- 131 R. Vasantharamarii, A. J. Pennings, *Polymer* **1983**, 24, 175.
- 132 A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Polym. Bull.* **1991**, 26, 71.
- 133 J. A. Kemnitzer, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *Macromolecules* **1993**, 26, 6143.
- 134 O. A. Mascaretti, R. L. E. Fulan, *Aldrichimica Acta* **1997**, 30, 55.
- 135 P. J. Flory, *Chem. Rev.*, **1946**, 39, 147.
- 136 P. J. Flory, "Principles in Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**, Chapters III und VIII.
- 137 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3083.
- 138 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3091.
- 139 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3097.
- 140 M. J. Callahan, US 1 108 329, General Electric Co., **1914**.
- 141 M. J. Callahan, US 1 108 330, General Electric Co., **1914**.
- 142 E. S. Dawson, US 1 141 944, General Electric Co., **1915**.

- 143 R. H. Kienle, F. A. Van der Meulen, F. E. Petke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2258.
- 144 R. H. Kienle, F. A. Van der Meulen, F. E. Petke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1053.
- 145 R. H. Kienle, F. E. Petke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 481.
- 146 H. R. Kricheldorf, B. Fechner, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3517.
- 147 H. R. Kricheldorf, A. Stricker, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6.
- 148 H. R. Kricheldorf, B. Fechner, A. Shikanor, A. Domb, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 950.
- 149 J. M. Fréchet, M. Heruni, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, R. B. Grubbs, *Science*, **1995**, 209, 1080.
- 150 S. M. Aharoni, N. S. Murthy, K. Zerr, S. F. Edwards, *Macromolecules*, **1990**, 23, 1533.
- 151 S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **1991**, 24, 235.
- 152 M. Jikei, S. H. Chon, M. Kakimoto, S. Kawauchi, I. Imase, J. Watanabe, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2061.
- 153 S. Russo, A. Boulares, A. Daren, *Macromol. Symp.*, **1999**, 143, 309.
- 154 J. Fang, H. Kita, M. Okamoto, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4639.
- 155 H. Komber, B. Voit, O. Monitcelli, S. Russo, *Macromolecules*, **2001**, 34, 5487.
- 156 O. Monitcelli, A. Mariani, B. Voit, H. Komber, R. Mendidri, V. Pilto, P. Tabuani, S. Russo, *High Perform. Polym.*, **2001**, 13, 545.
- 157 K. C. Ambrosio, M. Jeffries-El, R. M. Tarkha, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2001**, 518, 84.
- 158 J. Hao, M. Jikei, M. M. Kakimoto, *Macromolecules*, **2002**, 35, 5372.
- 159 H. Chen, J. Yin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 3804.
- 160 Y. Liu, T. S. Chung, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 4563.
- 161 J. Hao, M. Jikei, M. M. Kakimoto, *Macromolecules*, **2003**, 36, 4563.
- 162 H. Chen, J. Yin, *Polym. Bull. (Berlin)*, **2003**, 50, 303.
- 163 M. Czapik, E. Fossum, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2003**, 41, 3871.
- 164 H. Lusic, E. Fossum, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Sci.)*, **2003**, 44, 858.
- 165 Q. Lin, T. E. Long, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9809.
- 166 H. Chen, J. Yin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 1735.

- 167 Q. Lin, S. Unal, A. R. Fornof, I. Yilgör, T. E. Lon, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 576.
- 168 S. Unal, T. E. Long, *Macromolecules*, **2006**, 39, 2788.
- 169 H. Hudson, W. A. Mc Donald, A. Neilson, R. W. Richards, D. C. Sherrington, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9255.
- 170 D. N. Bibuns, G. P. Karayannidis, *Polym. Int.*, **2003**, 52, 1230.
- 171 K. H. Yoon, B. G. Min, O. O. Park, *Polym. Int.*, **2002**, 52, 134.
- 172 P. Maranesi, P. Parrini, C. L. Semeghini, E. De Fornasari, *Polymer*, **1976**, 17, 595.
- 173 P. Maranesi, A. Munari, F. Pilati, G. C. Alfonso, S. Russo, L. Sartirani, *Polymer*, **1986**, 27, 955.
- 174 H. R. Kricheldorf, D. Fritsch, L. Vakhtangisvili, *Macromolecules*, **2005**, 36, 4337.
- 175 H. R. Kricheldorf, R. Hobzova, L. Vakhtangisvili, *Macromolecules*, **2005**, 38, 1738.
- 176 H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangisvili, G. Schwarz, M. Prosenz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 6233.
- 177 H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangisvili, G. Schwarz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 5725.
- 178 H. R. Kricheldorf, R. Hobzova, L. Vakhtangisvili, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2005**, 38, 4630.
- 179 H. R. Kricheldorf, R. Hobzova, L. Vakhtangisvili, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 2133.
- 180 H. R. Kricheldorf, N. Lomadze, C. Polefka, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2006**, 39, 2107.
- 181 H. R. Kricheldorf, J. Schellenberg, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 1556.
- 182 H. R. Kricheldorf, J. Schellenberg, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2006**, 39, 6445.
- 183 H. R. Kricheldorf, J. Schellenberg, G. Schwarz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 4546.
- 184 H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2007**, 40, 199.
- 185 V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner, G. M. Harcksworth, *Chem. Biol. Interact.* **1998**, 115, 71.
- 186 R. Dunsing, H. R. Kricheldorf, *Polym. Bull. (Berlin)* **1985**, 14, 491.
- 187 H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, 21, 286.



- 188 B. Wurm, I. H. Keal, H. Hocker, G. Sylvester, E. Leitz, K. U. Olt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 9.
- 189 H. R. Kricheldorf, M. Lossin, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **1997**, *34*, 179.
- 190 H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, *Polymer* **1995**, *36*, 2995.
- 191 H. R. Kricheldorf, A. Serra, *Polym. Bull. (Berlin)* **1985**, *14*, 497.
- 192 Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Bork, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Polym. Bull. (Berlin)* **2001**, *46*, 54.
- 193 Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Bork, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863.
- 194 H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *Macromol. Chem. Phys.* **1993**, *194*, 463.
- 195 H. R. Kricheldorf, D. O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1767.
- 196 M. Stolt, K. Hiltunen, A. Södegard, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1243.
- 197 B. J. O'Keefe, S. M. Morier, S. A. Hillmeyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 339.
- 198 B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogl, M. A. Hillmeyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4384.
- 199 J. Kleine, H. Kleine, *Makromol. Chem.* **1959**, *30*, 23.
- 200 W. Dittrich, R. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *15*, 109.
- 201 F. Chabot, M. Vert, S. St. Chapelle, P. Granger, *Polymer* **1983**, *24*, 53.
- 202 G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Bull. (Berlin)* **1994**, *29*, 617.
- 203 M. Bero, J. Kasperczyk, Z. Jedlinsky, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2287.
- 204 H. Nijenhuis, D. A. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6419.
- 205 H. R. Kricheldorf, D. O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1753.
- 206 H. R. Kricheldorf, D. O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1089.
- 207 H. R. Kricheldorf, D. O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1747.
- 208 H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, H. Hachmann-Thiessen, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5017.
- 209 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 492.
- 210 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6340.
- 211 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3268.
- 212 H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1345.

- 213 H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Macromolecules* **2005**, 38, 8220.
- 214 H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **1993**, A30, 441.
- 215 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* **2007**, 44, 795.
- 216 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2008**, 46, 851.
- 217 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz, *J. Biom. Sci., Polym. Ed.* **2004**, 37, 6340.
- 218 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2006**, 44, 3175.
- 219 H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Polymer* **2005**, 46, 3248.
- 220 H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz, *J. Biom. Sci., Polym. Ed.* **2006**, 17, 721.
- 221 P. T. Mather, Q. Ge, C. Liu, WO 2004033515, University of Connecticut, USA, **2004**.
- 222 T. E. Schöner, J. B. Housenick, WO 9508579, Ashland Oil, Inc., USA, **1995**.
- 223 D. A. Sciangola, US 5064871, Essex Specialty Products, Inc., USA, **1991**.
- 224 D. L. Hunter, D. E. Schiff, US 4742090, Dow Chemical Co., USA, **1988**.
- 225 R. A. Bowman, B. N. Wilson, US 3407153, Hooker Chemical Corp., **1968**.
- 226 W. R. McElroy, US 3300417, Mobay Chemical Co., **1967**.
- 227 H. R. Kricheldorf, M. al Masri, N. Lomadze, G. Schwarz, *Macromolecules* **2005**, 38, 9085.
- 228 S. Chatti, G. Behnken, D. Langanke, H. R. Kricheldorf, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1474.
- 229 H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz, *Polymer* **2005**, 46, 11219.
- 230 Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.*, **2003**, 51, 175.
- 231 Z. Tang, Y. Yang, X. Pang, J. Hu, X. Chen, N. Hu, X. Jing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 98, 102.
- 232 E. L. Marshall, V. C. Gibson, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6048.
- 233 T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2000**, 38, 4686.
- 234 A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9834.

- 235 H. R. Kricheldorf, M. V. Sumbél, I. Kreisers-Saunders, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1944.
- 236 H. R. Kricheldorf, I. Kreisers-Saunders, *Polymer*, **1999**, *41*, 3957.
- 237 H. R. Kricheldorf, M. Lossin, A. Mahler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3559.
- 238 N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, *Dalton Trans.* **2007**, 4464.
- 239 F. E. Kohn, J. W. A. van den Berg, G. van de Ridder, J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, *29*, 4265.
- 240 H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 2193.
- 241 H. R. Kricheldorf, M. Sumbel, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 317.
- 242 H. R. Kricheldorf, M. Sumbel, *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 585.
- 243 A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1964.
- 244 M. Bero, B. Czaplo, P. Dobrzynski, H. Jenerczek, J. Kasperczyk, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 911.
- 245 J. Kasperczyk, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 903.
- 246 P. Dobrzynski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1379.
- 247 J. W. Pack, S. H. Kim, I. W. Cho, S. Y. Park, Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 544.
- 248 Q. Cai, J. Bei, S. Wang, *Polymer* **2002**, *43*, 3585.
- 249 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J. M. Jonte, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2173.
- 250 H. Hachmann-Thiessen, Dissertation, Universität Hamburg **2004**.
- 251 S. Rost, Dissertation, Universität Hamburg **2004**.
- 252 A. Schindler, Y. Hibionada, C. G. Pitt, *J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 197.
- 253 K. Hiltunen, M. Härkönen, J. U. Seppälü, T. Väänen, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8677.
- 254 H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2193.
- 255 F. F. Blicke, V. O. Oakadale, F. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1025.

- 256 U. Praechel, F. J. Huber, *Organomet. Chem.* **1982**, C45, 240.
- 257 M. Wieber, U. Z. Baudis, *Anorg. Allgem. Chem.* **1978**, 439, 139-144.

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Mit der Veröffentlichung meiner Arbeit erkläre ich mich einverstanden.

Hamburg, im Mai 2008

---

(Gesa Behnken)