



**Modifizierte Lactone für die ringöffnende
Polymerisation:
Synthese von Polyesterdiolen und Materialien mit
Shape-Memory-Effekten**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jiawen Zhou

aus

Zhejiang VR China

Düsseldorf, April 2010

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Herr Prof. Dr. Dr. h. c. H. Ritter
Korreferent: Herr Priv. Doz. Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 07.Juni 2010

Abstract

Polyesters have a wide range of applications because of their various characteristics. We can encounter materials consisting of polyesters in our everyday life. They are preferably obtained via polycondensation reactions of various diols with dicarbonic acids. Whereas a polycondensation reaction of this type usually requires exact stoichiometry to achieve polyesters with high molecular mass, they can alternatively be readily prepared via ring-opening polymerization (ROP) of lactones. This type of reaction can be lipase- or metal-catalyzed, and initiated anionically or cationically.

However, substituted lactones, have a low ability of ROP. Therefore, this PhD work focused on metal-catalyzed ROP of lactones. Polyesters, copolyesters, and polyester diols were successfully synthesized by ROP of trimethyl caprolactones and methylene lactones with ϵ -caprolactones, respectively. The reactions were catalyzed by various Lewis acids, and the kinetics of the reactions with different catalysts was analyzed and compared. Furthermore, optimization of reaction conditions of diol initiated ROP of trimethyl caprolactones was performed. In addition, the application of polyesters with low molecular mass as plasticizers was tested.

α -Methylene lactones are very interesting monomers since they can be polymerized both via ring-opening and radical mechanism. These lactones were synthesized and the polymerizability was investigated. Unsaturated polyesters are of high scientific interest and commercial importance. In this work these polyesters were synthesized via ROP of α -methylene lactones.

Unsaturated polyesters were radically cross-linked through various methacrylates to obtain bicomponent polymer networks with shape memory effects. Depending on the composition of the polyesters, mechanical properties of these networks, such as glass transition temperature and elasticity, were varied.

Microwave-assisted transfer hydrogenation was performed with α -(p-Nitrobenzylidene)- γ -butyrolactone. The amidation of this lactone was accomplished under microwave irradiation.

Zusammenfassung

Polyester haben auf Grund ihrer mannigfaltigen Eigenschaften ein breites Anwendungsgebiet und sind nicht mehr aus unserem Alltag wegzudenken. Großtechnisch werden Polyester durch Polykondensationsreaktionen hergestellt. Wegen der extremen Reaktionsbedingungen bei diesen Reaktionen wurde in der Arbeit die ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen zur Polyestersynthese verwendet, da diese Reaktion unter mildereren Bedingungen abläuft.

Die ROP kann anionisch, kationisch, enzymatisch oder metall-katalytisch gestartet werden. Substituierte Lactone zeigen eine geringere Neigung zur Ringöffnung. Die Schwierigkeit besteht darin, einen geeigneten Katalysator zu finden, mit dem sich die ROP von substituierten Lactonen durchführen lässt. In dieser Arbeit konnten Polyester, Copolyester und Polyesterdiolen mittels ROP von Trimethylcaprolactonen und Methylenlactonen hergestellt werden. Sie wurden jeweils auf Diolen gestartet mit ϵ -Caprolactonen unter metall-katalytischen Bedingungen durchgeführt. Neben der Synthese von verschiedenen Polyesterdiolen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen wurde auch die Reaktionsoptimierung durchgeführt. Zur Anwendung der kurzkettigen Polyester wurde ihre Wirkung als Weichmacher getestet.

α -Methylenlactone sind interessante Monomere, da sie sowohl ringöffnend als auch radikalisch polymerisiert werden können. Die Synthese solcher Lactone und deren Polymerisierbarkeit wurden untersucht. Ungesättigte Polyester wurden durch ROP von Methylenlactonen hergestellt, die sich auf Grund des Erhaltes der Doppelbindungen radikalisch mit Methacrylaten vernetzen ließen. Auf diesem Weg wurden Polymernetzwerke mit Shape-Memory Effekten synthetisiert und untersucht. Durch Änderung der Zusammensetzungen konnten Elastizität und Glasübergangstemperaturen eingestellt werden.

Mikrowellenunterstützte Transferhydrierung wurde am α -(*p*-Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton durchgeführt. Eine anschließende Amidierung unter Mikrowellenstrahlung führte zu Oligoamiden, die als Makromonomere für ringöffnende Polymerisation eingesetzt werden können.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	V
Nummerierung der Verbindungen	IX
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines zu Polyestern	1
1.1.1 Eigenschaften und Verwendung	1
1.1.2 Voraussetzung einer Polyreaktion	2
1.1.3 Verschiedene Mechanismen der ringöffnenden Polymerisation	3
1.1.4 Poly(caprolactone)	7
1.2 Weichmacher	10
1.3 Shape-Memory Polymere	12
1.4 Cyclodextrin	14
1.5 Hydrierung in der Mikrowelle	15
1.6 Aufgabenstellung	18
2 Allgemeiner Teil	21
2.1 Synthese und Eigenschaften von Copolyestern	21
2.1.1 Allgemeines zur Copolymerisation	21
2.1.2 Copolymerisation von Lactonen	22
2.1.3 Eigenschaften der Copolyester	24
2.2 Synthese von Polyesterdiolen	32
2.2.1 Ringöffnende Polymerisation von Lactonen mit Methylalumin- oxan als Katalysator	32
2.2.2 Evaluierung eines geeigneten Katalysators für die Diol gestartete Copolymerisation der Lactone	34

2.2.3	Ringöffnende Polymerisation mit Bis-	
	mut(III)trifluormethansulfonat als Katalysator	36
2.2.4	Molmassenaufbau der ROP mit Bismut(III)trifluormethansulfonat	40
2.2.5	Bismut(III)formiat und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat . . .	42
2.2.6	Ringöffnende Polymerisation von Lactonen in Lösung	46
2.2.7	ROP von Lactonen mit unterschiedlichen Diolmengen	47
2.3	Copolyester als Weichmacher	49
2.3.1	Die Glas temperatur von weichgemachten Polymeren	49
2.3.2	Auswertung nach Gordon-Taylor	53
2.3.3	Mechanische Eigenschaften der PVC-Folien	55
2.4	Chemie mit Methylenlactonen	58
2.4.1	Komplexierung von Methylenbutyrolacton	59
2.4.2	Methylentrimethylcaprolactone	62
2.5	Transparente Polyesternetzwerke	64
2.5.1	Synthese von ungesättigten Copolyestern durch ROP	64
2.5.2	Chemische Vernetzung der ungesättigten Copolyester	67
2.6	Katalytische Transferhydrierung	71
2.6.1	Theorie und Mechanismen	71
2.6.2	Hydrierung von Benzylidenbutyrolacton	73
2.6.3	Allgemeines zur Hydrierung von Nitroaromaten	74
2.6.4	Hydrierung von Nitroaromaten	77
3	Zusammenfassung und Ausblick	81
4	Experimenteller Teil	85
4.1	Allgemeines	85
4.2	Kalibrierung der HPLC	87
4.3	Allgemeine Durchführung der kinetischen Untersuchungen mittels HPLC-Messungen	87
4.4	Kalibrierung der GC/MS	88
4.5	Allgemeine Durchführung der kinetischen Untersuchungen mittels GC/MS-Messungen	88
4.6	Chemikalien	88
4.7	Aufreinigung der Chemikalien	89
4.8	Synthese von Copolyestern	91
4.8.1	Copolyester mit unterschiedlichen Zusammensetzungen	91

4.8.2	Synthese von Poly(ϵ -caprolacton)	93
4.8.3	Synthese von Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton)	93
4.9	Synthese von Polyesterdiolen	95
4.9.1	MAO katalysierte ROP von Trimethylcaprolacton	95
4.9.2	MAO katalysierte ROP von TMCL mit CL	96
4.9.3	Butandiol gestartete ringöffnende Copolymerisation von Lactonen	97
4.9.4	Synthese von Bismut(III)trifluormethansulfonat	99
4.9.5	Untersuchungsreihe der ROP von Lactonen mit Bismut(III)trifluorsulfonat als Katalysator	99
4.9.6	Optimierung der Reaktionstemperatur der ROP mit Bismut(III)trifluorsulfonat als Katalysator	100
4.9.7	Bismut(III)trifluormethansulfonat katalysierte ROP von TMCL mit CL in Lösung	103
4.9.8	Synthese von Bismut(III)formiat	103
4.9.9	Untersuchungsreihe der ROP von Lactonen mit Ytterbium(III)trifluorsulfonat bzw. Bi(III)formiat als Katalysatoren	104
4.9.10	Variierung der Diolmenge bei der ringöffnenden Copolymerisation von Lactonen	105
4.10	Herstellung von weichgemachten PVC-Folien	106
4.11	Methylenlactone	107
4.11.1	Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton	107
4.11.2	Radikalische Polymerisation von MBL in Wasser	108
4.11.3	Synthese von Methylentrimethylcaprolacton	109
4.11.4	Radikalische Polymerisation von MMA	110
4.11.5	Radikalische Copolymerisation von MMA mit MTMCL	111
4.12	Synthese von ungesättigten Polyestern durch ROP	112
4.12.1	Synthese von Polymernetzwerken	112
4.13	Weitere Umsetzungen mit γ -Butyrolacton	114
4.13.1	Synthese von 34	114
4.13.2	Hydrierung von α -Benzyliden- γ -butyrolacton	115
4.13.3	Ringöffnende Copolymerisation von CL mit α -Benzyl- γ -butyrolacton	116
4.13.4	Nitrierung von α -Benzyliden- γ -butyrolacton	117
4.13.5	Hydrierung von α -(<i>p</i> -Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton	118

4.13.6 Mikrowellenunterstützte Amidierung von α -(<i>p</i> -Amino)- γ -butyrolacton	118
Abbildungsverzeichnis	124
Tabellenverzeichnis	126
Literaturverzeichnis	127

Abkürzungen

A	Fläche
ACN	Acetonitril
AlCl ₃	Aluminium(III)trichlorid
Al(O <i>i</i> -Pr) ₃	Aluminium(III)isoproxid
BDO	1,4-Butandiol
Bi(Ac) ₃	Bismut(III)acetat
Bi(O ₂ CH) ₃	Bismut(III)formiat
Bi(OTf) ₃	Bismut(III)trifluormethansulfonat
β^s	Spezifische Ausdehnungskoeffizient einer Schmelze <i>s</i>
BPO	Dibenzoylperoxid
bzw.	beziehungsweise
bzgl.	bezüglich
ca.	circa
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
CL	ϵ -Caprolacton
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
dest.	destilliert
d. h.	das heißt
DMF	<i>N, N</i> -Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ϵ	Dehnung
<i>E</i>	E-Modul
EM	Acyl-Enzym-Komplex

et al.	et alii
EtOH	Ethanol
F	Kraft
FT-IR	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
g	Gramm
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
GC/MS	Gaschromatographie / Massenspektroskopie
ΔG_p	Polymerisationsenergie
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
η	Viskosität
η_0	Nullviskosität
ΔH_p	Polymerisationsenthalpie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
J	Kopplungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
k	Kraftkonstante
kJ	Kilojoule
l	Länge
m	Multipllett
μ	reduzierte Masse
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight
MAO	Methylaluminoxan
max.	maximal
MBL	α -Methylen- γ -butyrolacton
MeOH	Methanol
min	Minute
mL	Milliliter
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
mol%	Molprozent
MTMCL	α -Methylen-3,5,5'-trimethylcaprolacton
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
MW	Mikrowelle
ν	Frequenz

N ₂	Stickstoff
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
NPG	Neopentylglycol
OB	Ölbad
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PCL-co-TMCL	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton)
PD	Polydispersität
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PET	Poly(ethylenterephthalat)
ppm	parts per million
PTMCL	Poly(trimethylcaprolacton)
PVC	Poly(vinylchlorid)
R	Allgemeine Gaskonstante ($R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
rad.	radikalisch
RaNi	Raney Nickel
ROH	Alkohol
ROP	Ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SMP	Shape-Memory Polymer
SMPs	Shape-Memory Polymere
Sn(Oct) ₂	Zinn(II)-bis-(2-ethylhexanoat)
ΔS_p	Polymerisationsentropie
t	Triplett
τ	Schubspannung
T	Temperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
T _{trans}	Übergangstemperatur
T _s	Siedetemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Ti(O <i>n</i> -Bu) ₄	Titan(IV)- <i>n</i> -butoxid
TMCL	Trimethylcaprolacton-isomerengemisch
TMCL-1	3,5,5'-Trimethylcaprolacton
TMCL-2	3,3',5-Trimethylcaprolacton

u. a.	unter anderem
<i>v</i>	Geschwindigkeit
VA-044	2,2'-Azobis[2-(imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid
W	Watt
Yb(OTf) ₃	Ytterbium(III)trifluormethansulfonat
z. B.	zum Beispiel
Zr(<i>On</i> -Bu) ₄	Zirkonium(IV)butoxid

Nummerierung der Verbindungen

Nr.	Name der Verbindungen
1	3, 5, 5'-Trimethylcaprolacton
2	3, 3', 5-Trimethylcaprolacton
3	ϵ -Caprolacton
4	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton) (1.12:1)
5	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton) (2.30:1)
6	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton) (3.29:1)
7	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton) (4.35:1)
8	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton) (8.63:1)
9	Poly(ϵ -caprolacton)
10	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton) (52.7:1)
11	Poly(trimethylcaprolacton)
12	Neopentylglycol
13	Bis-[poly(trimethylcaprolacton)-co-(ϵ -caprolacton)]- neopentylglycolester
14	1, 4-Butandiol
15	Bis-[poly(trimethylcaprolacton)-co-(ϵ -caprolacton)]- butylester
16	Triphenylbismut
17	Trifluormethansulfonsäure
18	Bismut(III)trifluormethansulfonat
19	Bismut(III)oxid
20	Ameisensäure
21	Bismut(III)formiat
22	γ -Butyrolacton

23	α -Methylen- γ -butyrolacton
24	RAMEB-CD (1, 8-randomly methylated β -CD)
25	Poly(α -methylen- γ -butyrolacton)
26	α -Methylen-3, 5, 5'-trimethylcaprolacton
27	Methylmethacrylat
27a	Poly(methylmethacrylat)
28	Poly(methylmethacrylat)-co-(α -methylen-3, 5, 5'-trimethylcaprolacton)
29	Poly(α -methylen- γ -butyrolacton)-co-(ϵ -caprolacton)
30	Methacrylsäure-2-ethoxyethylester
31	Methacrylsäure-tetrafurfurylester
32	Polymernetzwerk
33	Benzaldehyd
34	α -Benzyliden- γ -butyrolacton
35	α -Benzyl- γ -butyrolacton
36	Poly(ϵ -caprolacton)-co-(α -benzyl- γ -butyrolacton)
37	α -(<i>p</i> -Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton
38	α -(<i>p</i> -Aminobenzyliden)- γ -butyrolacton
39	Oligoamid von 38
F1	PVC-Folie mit 40 Gew.-% von 4 als Weichmacher
F2	PVC-Folie mit 40 Gew.-% von 5 als Weichmacher
F3	PVC-Folie mit 40 Gew.-% von 7 als Weichmacher
F4	PVC-Folie mit 6 Gew.-% von 7 als Weichmacher
F5	PVC-Folie mit 10 Gew.-% von 7 als Weichmacher
F6	PVC-Folie mit 20 Gew.-% von 7 als Weichmacher
F7	PVC-Folie mit 30 Gew.-% von 7 als Weichmacher
F8	PVC-Folie mit 40 Gew.-% von 9 als Weichmacher

1 Einleitung

1.1 Allgemeines zu Polyestern

1.1.1 Eigenschaften und Verwendung

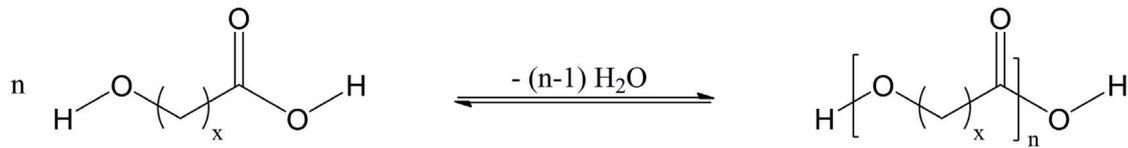
Polyester sind Makromoleküle, deren Polymerhauptketten durch Estergruppen verknüpft sind.

Prinzipiell lassen sich lineare Polyester durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit einem zweiwertigen Alkohol oder aus ω -Hydroxysäuren herstellen. Die Polykondensation ist zwar eine kostengünstige Methode zur Herstellung von Polyestern, aber sie hat auch erhebliche Nachteile, wie hohe Reaktionstemperaturen, lange Reaktionszeiten und die nötige exakte Stöchiometrie.

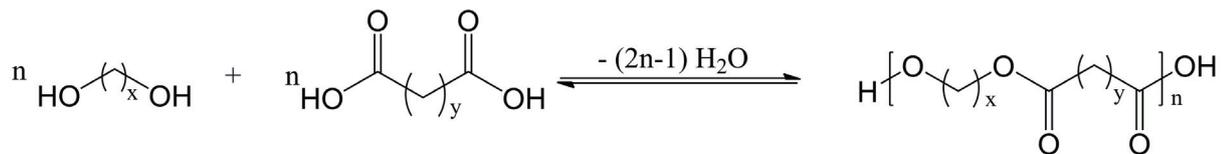
Man kann einige Nachteile umgehen, indem man die ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen zur Herstellung von Polyestern wählt [1]. Sie ermöglicht eine Synthese unter milden Reaktionsbedingungen und in relativ kurzen Reaktionszeiten. Es können in Abwesenheit von Nebenreaktionen, wie z.B. Umesterungen oder „back biting“, hochmolekulare Polyester hergestellt werden. Allerdings kann es zur Bildung von Makrozyklen kommen, die sich auf verschiedene Eigenschaften der Materialien ungünstig auswirken können. In Abbildung 1.1 sind die verschiedenen Synthemöglichkeiten von Polyestern dargestellt. Da diese Arbeit sich mit der Synthese von Polyestern durch ringöffnende Polymerisation befasst, wird diese Methode noch genauer im Abschnitt 1.1.3 behandelt.

Aliphatische Polyester haben die Eigenschaft, dass sie biologisch abbaubar sind. Sie können hydrolytisch (für synthetische Polymere) oder enzymatisch (für natürliche

Polykondensation des Typs AB



Polykondensation des Typs AA/BB



ROP von Lactonen

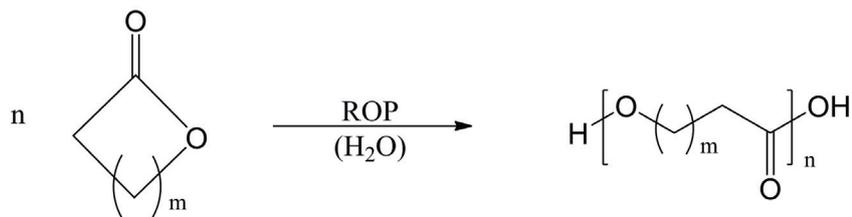


Abbildung 1.1: Synthesemöglichkeiten von Polyestern.

Polymere) in nicht toxische niedermolekulare Substanzen zersetzt werden [2, 3]. Poly(milchsäure) ist ein Beispiel für natürlich biologisch abbaubare Polyester und kann aus nachwachsenden Rohstoffen (Mais) hergestellt werden. Poly(caprolacton) ist hingegen ein synthetischer, aliphatischer Polyester, dessen Monomer ϵ -Caprolacton (CL) aus fossilen Rohstoffen wie Erdöl dargestellt wird.

1.1.2 Voraussetzung einer Polyreaktion

Eine Polyreaktion läuft nur dann freiwillig ab, wenn ihre Gibbs-Polymerisationsenergie negativ ist. Die Gibbs-Polymerisationsenergie ΔG_p ist durch die Polymerisationsenthalpie ΔH_p , die Polymerisationsentropie ΔS_p , die thermodynamische Temperatur T sowie die Gleichgewichtskonstante K des vollständigen Gleichgewichtes $P_i + P_j \rightleftharpoons P_{i-k} + P_{j+k}$ zwischen allen Reaktanten gegeben ($i, j, k = 1, 2, \dots, \infty$) [4]:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p = -RT \ln K \quad (1.1)$$

Bei einer Polymerisation nimmt die Unordnung meist ab, das bedeutet, dass die Entropieänderung ΔS_p einer solchen Reaktion negativ ist. Deswegen ist die Änderung der Polymerisationsenthalpie entscheidend für den freiwilligen Ablauf einer Polymerisation ist.

Bei der Polymerisation von cyclischen Monomeren werden σ -Bindungen gebrochen und wieder neu geknüpft. Die Differenz der Bindungsenergien ist daher praktisch gleich Null. Für die thermodynamische Polymerisationsfähigkeit von kleinen Ringen sind Delokalisierungsenergien und Spannungsenergien entscheidend. Bei größeren Ringen, sechsgliedrig und höher, ist die Rotation der Ringglieder gehindert. Durch die ROP wird der Verlust an Translationsfreiheitsgraden durch den Gewinn an inneren Rotationsfreiheitsgraden teilweise kompensiert, welches zu einem Entropiegewinn führt. Daher hängt die Polymerisierbarkeit eines solchen Monomers von seiner Ringgröße und von den Substituenten am Ring ab.

1.1.3 Verschiedene Mechanismen der ringöffnenden Polymerisation

Die Familie der cyclischen Monomere umfasst ein breites Spektrum, welches eine Vielzahl an Möglichkeiten der ringöffnenden Reaktion bietet [1]. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Mechanismen der ROP beschrieben und diskutiert.

Anionische ringöffnende Polymerisation

Anionische ringöffnende Polymerisationen werden durch Basen oder Lewis-Basen initiiert. Beispiele sind Alkoholate, Metallalkyle, Alkoxide, Amine, Phosphine und Grignard-Verbindungen. Basenkatalysierte ROP von ϵ -Caprolacton (CL) kann wie folgt beschrieben werden [5]. Der Initiator greift nukleophil am Carbonyl-Kohlenstoff an, und die Ringöffnung erfolgt unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung, wobei ein aktives Alkoxidkettenende entsteht, dass das Kettenwachstum fortführt (Abbildung 1.2). Das Kettenende bleibt bei Abwesenheit von Verunreinigungen aktiv, bis man Inhibitoren zugeibt. Solch eine Polymerisation bezeichnet man als eine „lebende Polymerisation“.

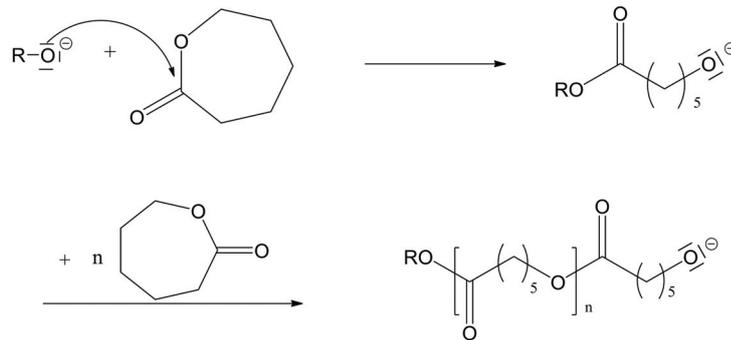


Abbildung 1.2: Anionische Polymerisation von CL.

Kationische ringöffnende Polymerisation

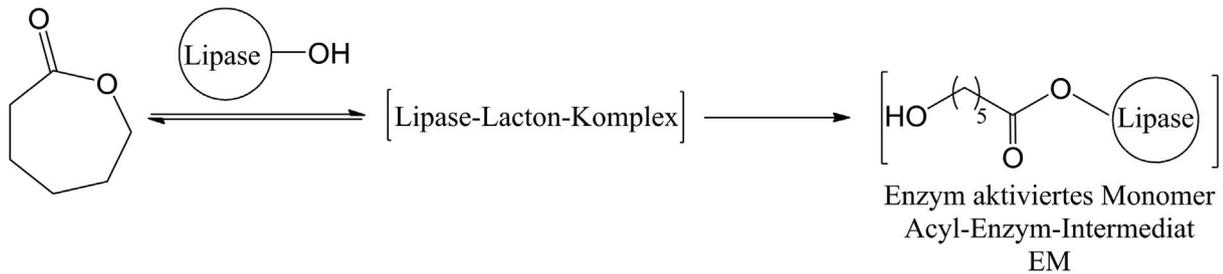
Kationische Polymerisationen werden durch Reaktion elektrophiler Initiatorer mit elektronendonierenden Monomeren gestartet. Initiatoren können sein [4]:

- Protonensäure (z. B. H_2SO_4, H_3PO_4)
- Lewis-Säuren (z. B. $BF_3, AlCl_3$)
- Acylierungsmittel (z. B. $CH_3CO^+ClO_4^-$)
- Alkylierungsmittel (stabile Carbeniumionen wie $Ph_3C^+PF_6^-$)

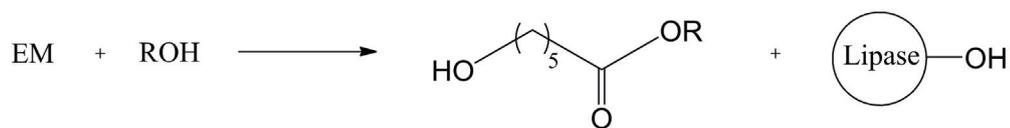
Durch den Angriff auf das exocyclische Sauerstoffatom des Lactons wird die Polymerisation initiiert. Nach der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung unter Angriff des exocyclischen Sauerstoffatoms eines weiteren Monomers wird das Kettenwachstum gestartet (Abbildung 1.3).

Die kationische Polymerisation ist jedoch zur Herstellung hochmolekularer Polyester weniger geeignet als die anionische Polymerisation, weil hier Nebenreaktionen, wie intramolekulare Umesterungen, Zyklisierungen und Kettenübertragungsreaktionen, verstärkt auftreten und somit das Molekulargewicht der Polymerkette erniedrigen [4].

Monomeraktivierung



Initiierung: Nukleophiler Angriff von Wasser oder Alkohol



Propagation



Abbildung 1.4: Mechanismus der Enzymkatalysierten ROP am Beispiel von CL [6].

lyester aus dem neuen TMCL-Isomerengemisch durch die Lipasen-katalysierte ROP zu synthetisieren.

Koordinations-Insertions-Polymerisation

Anionische und kationische Polymerisationen werden gewöhnlich in Lösungsmittelsystemen durchgeführt. Zwar zeigen sie hohe Reaktivitäten, jedoch führen sie auch zu Umesterungen, Racemisierung und Verunreinigungen der Polyester. Für die praktischen und industriellen Synthesen werden deswegen Polymerisationen in Substanz bevorzugt. Carboxylate, Oxide und Alkoxide von verschiedenen Metallen, wie Zinn [8–13], Aluminium [14–16] und Titan [17, 18], können als Katalysatoren eingesetzt werden, weil sie aufgrund ihrer kovalenten Metall-Sauerstoff-Bindung freie p- und d-Orbitale besitzen.

Der Insertionsmechanismus der Reaktion mit Titanalkoxiden ist in Abbildung 1.5 dargestellt. Dieser Mechanismus wurde mittels NMR-spektroskopische Analysen nachgewiesen [17].

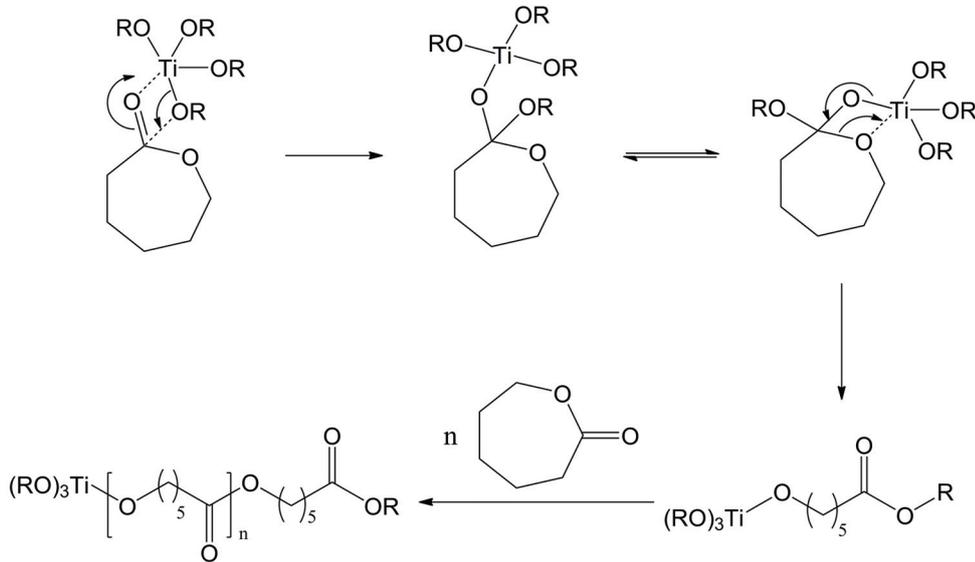


Abbildung 1.5: Insertionsmechanismus der ROP von CL mit Titanalkoxid.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Lactone mit verschiedenen Metallverbindungen ringöffnend zu polymerisieren.

1.1.4 Poly(ϵ -caprolactone)

Poly(ϵ -caprolacton)

Ein Polyester, der aliphatisch, biologisch abbaubar ist und industriell in großen Maßstäben produziert wird, ist das Poly(ϵ -caprolacton) (PCL). Das Polymer ist ein farbloser, semikristalliner Feststoff. Es besitzt in Abhängigkeit der Länge der Polymerketten eine Schmelztemperatur (T_m) im Bereich von 58 bis 65 °C und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von -60 °C [19]. Industriell wird PCL durch ROP synthetisiert. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen können Polymere mit gewünschten Molekulargewichten und Polydispersitäten erhalten werden. Das Monomer ϵ -Caprolacton erhält man durch die Baeyer-Villiger Oxidation von Cyclohexanon.

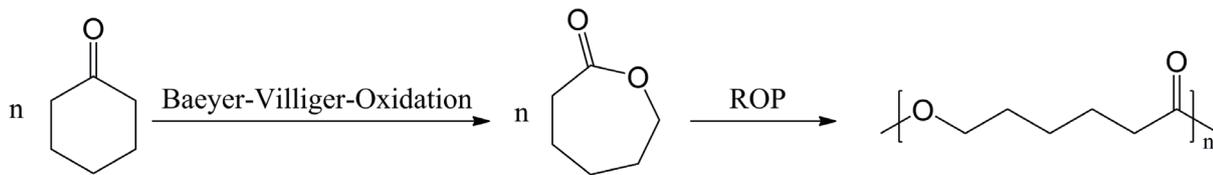


Abbildung 1.6: Synthese und ROP von CL.

Poly(ϵ -caprolacton) lässt sich in anderen Polymeren lösen und bildet kompatible Polymermischungen („Blends“). Solche Blends führen häufig zu Werkstoffen mit neuen Eigenschaften, die den Verwendungsbereich der Ausgangsstoffe vergrößern. Dadurch können verschiedene Eigenschaften in einem Werkstoff vereint werden. PCL wird häufig als polymerer Weichmacher sowie als Zusatz zur Verbesserung der Färbbarkeit und Schlagfestigkeit von Poly(olefin)en eingesetzt. Als flexibler Extender wird das Diol des PCL zur Herstellung von Polyurethanen verwendet. Wegen seiner biologischen Abbaubarkeit [20] ist PCL sehr interessant für Anwendungen in medizinischen Bereichen.

Die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton ist in der Vergangenheit intensiv untersucht worden. Es gibt eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die die unterschiedlichsten Methoden mit zahlreichen Initiatoren beschreiben. Man kann die ROP von CL sowohl anionisch [5, 21], kationisch [22], enzymkatalytisch [2, 6] als auch metallkatalytisch [8–18] starten. Außerdem kann das Lacton mit vielen anderen Monomeren copolymerisiert werden, wie zum Beispiel mit *L*-Lactiden [9, 11] oder Thiolen [6]. Durch Variation des Comonomers und des Einbauverhältnisses können die Eigenschaften des Copolymers an die Anforderung des Anwendungsbereiches angepasst werden.

Poly(trimethylcaprolacton)

Aceton ist ein technisch bedeutsames Lösemittel und Reagenz, das aus der C_3 -Fraktion der Erdölpyrolyse gewonnen wird. Durch basisch katalysierte Kondensation von drei Molekülen Aceton unter Abspaltung von Wasser werden Isophorone gebildet, aus denen durch Hydrierung substituierte Cyclohexanone hergestellt werden. Evonik stellt aus ihnen durch Baeyer-Villiger-Oxidation das Konstitutionsisomerengemisch 3,5,5'-Trimethylcaprolacton (TMCL-1) und 3,3',5-Trimethylcaprolacton (TMCL-2) her. Dieses Isomerengemisch besteht wiederum aus zwei Enantiomerenpaaren (R, S). Während das Isomerengemisch aus der C_3 -Chemie stammt, kommt ϵ -

Caprolacton aus der C₆-Chemie. Durch die ROP von Trimethylcaprolactone kann Poly(trimethylcaprolacton) (PTMCL) hergestellt werden. Trimethylcaprolacton ist eine farblose, leicht viskose Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur (T_s) von 92 °C bei 0.8 mbar. Die Abbildung 1.7 zeigt das vereinfachte Reaktionsschema.

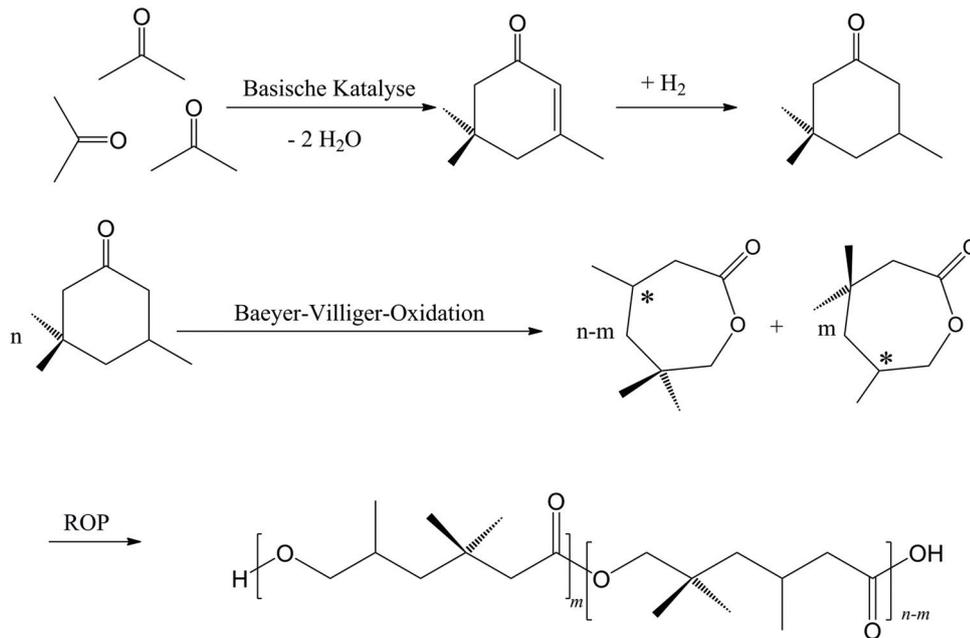


Abbildung 1.7: Reaktionsschema der Synthese von TMCL und anschließender ROP.

Erste Untersuchungen und Polymerisationen wurde von einem japanischen Unternehmen berichtet [23]. Die Substanz wurde u. a. als Duftstoff eingesetzt. Später wurde systematisch Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften und der Polymerisierbarkeit des Lactongemisches unternommen [24]. Die Diol gestartete Polymerisation von TMCL ist noch nicht ausreichend untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher die Möglichkeiten zur Diol gestartete Polymerisation zu erforschen.

1.2 Weichmacher

Weichmacher sind Stoffe, die die Weichheit, Dehnbarkeit und Verarbeitbarkeit eines Polymers durch Herabsetzung der Glasübergangstemperatur (T_g) verbessern.

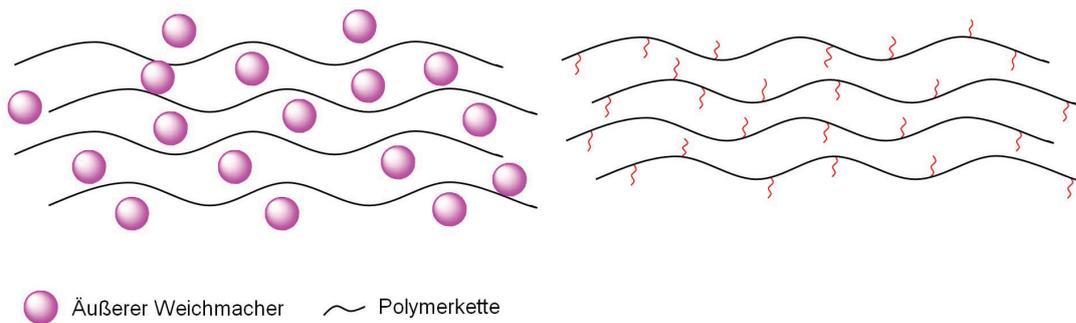


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung eines Polymers mit äußerem (links) und innerem Weichmacher (rechts).

Man unterscheidet zwischen innerer und äußerer Weichmachung. Bei der inneren Weichmachung wird der Weichmacher kovalent gebunden und man erhält ein Copolymer. Die Weichmachung findet hierbei durch eine chemische Reaktion statt. Bei der äußeren Weichmachung wird der Weichmacher mit der Substanz gemischt, wobei sich das Weichmachermolekül im Polymer löst. Der ganze Vorgang ist physikalischer Natur. Die bevorzugte Lagerung des Weichmachermoleküls an einem Segment der Polymerkette erzeugt größerer Wechselwirkungsenergie als wenn die polymerketten der reinen Komponente untereinander wechselwirken. Damit der Lösevorgang freiwillig abläuft muss die freie Enthalpie dieses Vorganges (Gleichung 1.2) kleiner Null sein:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1.2)$$

Der Lösevorgang erhöht die molekulare Ordnung, insofern ist die Entropie negativ. Dies bedeutet, nur wenn der Vorgang exotherm ist, kann er freiwillig ablaufen. Ein äußerer Weichmacher sollte niedermolekular, hochsiedend und migrierunfähig sein, damit er nicht nach einer Zeit aus dem Polymer verdunstet (ausschwitzt) oder diffundiert.

Die Weichmacherwirksamkeit ist proportional der T_g des weichgemachten Polymers [25]. Sie ist umso größer, je weniger Weichmacher das Polymer schon enthält. Außerdem hängt sie von der Größe des Weichmachermoleküls ab. Je kleiner es ist, desto

höher ist die Weichmacherwirksamkeit dieses Moleküls. Eine dritte wichtige Größe ist die Affinität des Weichmachermoleküls zum Polymer. Sie ist ein direkter Maß für die freien Wechselwirkungsenergien. Die Affinität des Weichmachers zum Polymer sollte möglichst kleiner sein als die zwischen den Polymerketten, d. h. der Weichmacher sollte ein möglichst schlechtes Lösemittel sein. Schließlich ist die Weichmacherwirksamkeit um so größer, je kleiner die Affinität zwischen den Weichmachermolekülen ist. Diese Aussage spiegelt die Regel von *K. Leilich* [26] wider, die besagt, dass die Viskosität des Weichmachers möglichst klein sein sollte. Ein technischer Weichmacher kann nicht aus beliebig kleinen Molekülen bestehen, da er sonst zu flüchtig wäre. Er kann auch nicht ein beliebig schlechtes Lösemittel sein, weil er sonst nur in geringen Mengen anwendbar wäre und auch die Gefahr einer Entmischung bei tieferen Temperaturen und des Ausschwitzen zu groß ist.

Heutzutage werden verschiedene Phthalate, wie Diethylhexylphthalat, Diisobutylphthalat als äußere Weichmacher eingesetzt. Da jedoch bei vielen Phthalaten hormonähnliche, reproduktions- bzw. entwicklungstoxische Wirkungen festgestellt wurden, wird ihr Einsatz in Farben und Klebstoffen zunehmend eingeschränkt und ihr sogar in Spielzeugen und Babyartikeln verboten.

In der vorliegenden Arbeit soll die Wirksamkeit des Polyesters als äußerer Weichmacher für Poly(vinylchlorid) (PVC) geprüft werden.

1.3 Shape-Memory Polymere

Werkstoffe, die auf externe Stimuli wie Änderung der Temperatur, des Drucks oder auf elektromagnetischen Feldern mit einer Änderung im makroskopischen Eigenschaftsspektrum reagieren, bezeichnet man als stimuli-sensitiv. Wird die äußere Form dabei verändert, so spricht man von einem Shape-Memory-Effekt [27]. Diesen Effekt, der zunächst bei Metalllegierungen [28, 29] gefunden wurde, konnte man später auch bei Keramiken und Polymeren finden.

Eine Klasse von Kunststoffen, die häufig zu den Shape-Memory Polymere (SMPs) gezählt werden, sind stimuli-sensitive Hydrogele [30–32]. Durch externe Stimuli wie Temperatur [33, 34] oder pH-Wert [35, 36] zeigen sie eine reversible Formänderung aufgrund einer sprunghaften Änderung ihres Quellungsgrads in einer wässrigen Umgebung. Diese Änderung ist jedoch meist auf eine isotrope dreidimensionale Volumenänderung beschränkt.

SMPs in engerem Sinn können auch komplexere Formänderungen vollziehen. Sie besitzen zwei charakteristische Merkmale. Zum einen haben sie Schaltsegmente, deren thermischer Übergang für den Shape-Memory-Effekt ausgenutzt wird, und Vernetzungspunkte, die die permanente Form bestimmen [37].

Beim thermisch initiierten Ein-Weg-Shape-Memory-Effekt von Polymeren ist ein Phasenübergang von fest zu gummielastisch an einem Schmelz- oder Glaspunkt des Materials für den Effekt verantwortlich. Dabei wird die Eigenschaft der Polymerketten ausgenutzt, dass sie oberhalb ihrer Glasübergangs- oder Schmelztemperatur eine höhere Flexibilität besitzen als im kristallinen oder glasartigen Zustand [38–41].

Die permanente Form eines SMP ist charakterisiert durch die dreidimensionale Struktur des Netzwerks und der entropiereichsten Konformation der Netzwerksegmente. Abhängig von der Art der Vernetzungsstellen können thermoplastische SMP von physikalischen Vernetzungsstellen und Thermosets unterschieden werden, die kovalente Netzpunkte aufweisen.

SMPs verhalten sich oberhalb ihrer Übergangstemperatur (T_{trans}) wie Elastomere und können reversibel deformiert werden. Deformiert man ein SMP und kühlt es unterhalb die T_{trans} ab, so werden die Kettensegmente durch das Einfrieren von Konformationsfreiheitsgraden im deformierten Zustand fixiert. Es bilden sich temporäre Vernetzungsstellen, wodurch das Material auch ohne äußere Last nicht in die ursprüngliche Form zurückkehren kann. Durch Aufwärmen werden die temporären Netzknoten

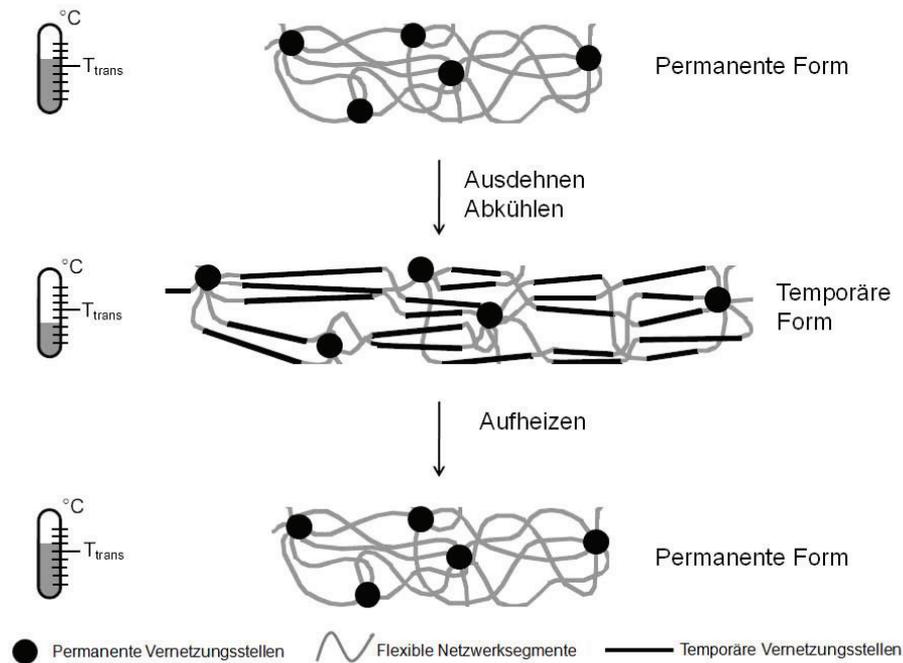


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung des Shape-Memory-Effektes in Polymeren.

durch das Schmelzen der Kristallite bzw. den Glasübergang aufgehoben. Die Schaltsegmente erhalten wieder ihre Flexibilität und kehren auf Grund ihrer elastischen Rückstellkräfte in die Ausgangsform zurück (Abbildung 1.9). Materialien mit Shape-Memory-Effekten finden Anwendungen in zahlreichen Bereichen, wie z.B. als Implantate in biomedizinischen Gebieten.

Polymernetzwerke mit Shape-Memory-Effekten aus Oligo(ϵ -caprolacton)dimethacrylaten wurden in früheren Arbeiten untersucht [37, 42, 43]. Der Effekt der PCL-Netzwerke beruhen auf die Kristallisation der PCL-Segmente. Auf Grund der kristallinen Bereichen sind die SMPs trüb. In der vorliegenden Arbeit sollten deswegen transparente bikomponente Netzwerke mit Shape-Memory-Effekten durch chemische Vernetzungen von ungesättigten Polyestern und Methacrylaten untersucht werden.

1.4 Cyclodextrin

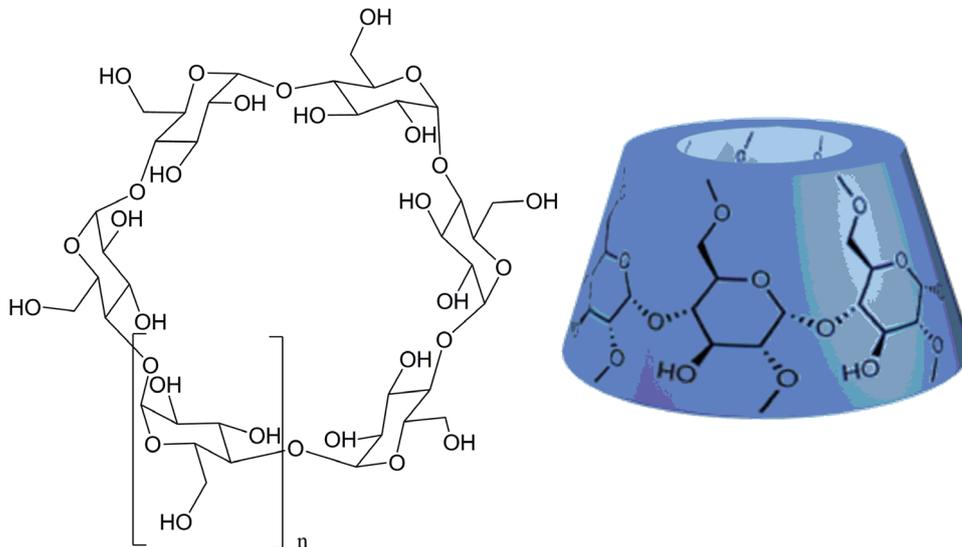


Abbildung 1.10: Struktur von Cyclodextrin. $n = 1$: α -CD, $n = 2$: β -CD, $n = 3$: γ -CD.

Cyclodextrine (CDs) (Abbildung 1.10) gehören zur Familie der cyclischen Oligomere bestehend aus α -(1 \rightarrow 4)-verknüpften D-glucopyranoseeinheiten in 4C_1 -Sesselkonformation. Die gebräuchlichsten Cyclodextrine sind α -, β - und γ -CDs mit jeweils 6, 7 oder 8 Glucopyranoseeinheiten. Nach ihre Entdeckung von Villers [44] und Identifizierung von Schardinger [45] wurden sie systematisch von Freudenberg [46] und Cramer [47] untersucht. Die Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass die α -, β - und γ -CD wie hohle, abgestumpfte Kegel aussehen [48]. Der Hohlraum ist relativ hydrophob, während die äußere Oberfläche hydrophile Eigenschaften zeigt. Der Durchmesser des Hohlraums eine unmodifizierten CD variiert von 4.7-8.3 Å abhängig von der Anzahl der Glucopyranoseeinheiten und ist 8 Å tief. Diese Größe ermöglicht dem Cyclodextrin als Wirtmolekül die Einschließung von verschiedenen Arten von Gastmolekülen entsprechend ihrer Größe. Durch die Bildung von Einschlusskomplexe werden Eigenschaften, wie Löseverhalten, der Gastmoleküle verändert. Auf diese Tatsache beruhen viele Forschungsarbeiten und Anwendungen der CDs [49].

1.5 Hydrierung in der Mikrowelle

Es gibt zahlreiche Hydrierungsmethoden mit molekularem Wasserstoff und Metallkatalysatoren wie Platin [50], Ruthenium [51] oder Palladium [52] um Doppelbindungen oder Nitrogruppen zu reduzieren. Jedoch hat der Einsatz von molekularem Wasserstoff auf Grund der hohen Entzündlichkeit große Gefahren. Unter Transferhydrierung versteht man die Reduktionen von Doppelbindungen mit Hilfe eines Wasserstoffspenders in Gegenwart eines Katalysators. Der Unterschied besteht darin, dass hierbei ein Wasserstoffspender anstelle des molekularem Wasserstoffes verwendet wird.

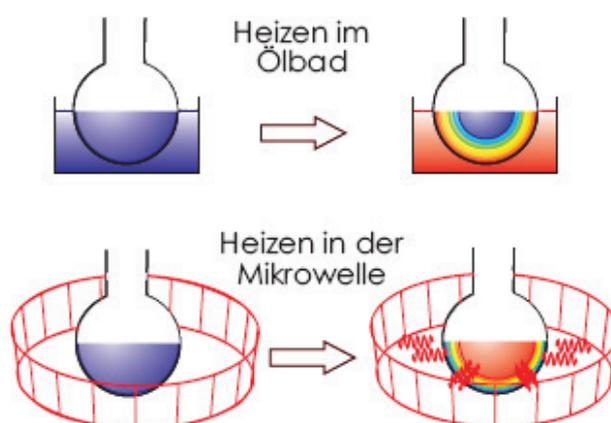


Abbildung 1.11: Unterschiede beim Heizen [53].

Als eine Heizmethode in der organischen Synthesechemie wurde die Mikrowelle erstmals in den 80er Jahren angewendet. Die Versuche wurden in Haushaltsmikrowellen durchgeführt, die für chemische Reaktionen nur bedingt einsetzbar waren. Seit der Entwicklung spezieller Labormikrowellenöfen [54] haben sie einen festen Platz sowohl in Laboratorien [55–57] als auch in der großtechnischen Synthesen [58–63] erhalten. Gegenüber konventionellem Heizen im Ölbad beispielsweise besitzen mikrowellenunterstützten Synthesen viele Vorteile, die meist auf thermischen Effekten beruhen. Im Gegensatz zum Ölbad, bei dem die Wärmemenge dem Reaktionsgemisch von außen zugeführt wird und durch dessen Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Reaktionsmediums verteilt wird (Oberflächenheizung), entsteht die Wärme bei der Mikrowellenerhitzung im Reaktionsgemisch selbst (Volumenheizung) durch die Anregung der Moleküle mit Mikrowellen (Abbildung 1.10). Durch das schnelle und homogene

Aufheizen des Reaktionsgemisches und durch die rasche Abkühlung nach der Reaktion werden viele Nebenreaktionen vermieden, die sich in erhöhten Ausbeuten und Reduktion der Reaktionszeit bemerkbar machen.

Hydrierungen können durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlungen begünstigt werden. Mikrowellen unterstützte Transferhydrierungen in der organischen Synthese wurden erstmals von Bose et al. 1993 gezeigt [64] und später von verschiedenen Gruppen weiter erforscht [65–67]. Die Hydrierungen von Lactamderivaten wurden mit Formiaten und Palladium auf Aktivkohle oder Raney-Nickel als Katalysatoren durchgeführt [64, 68–70].

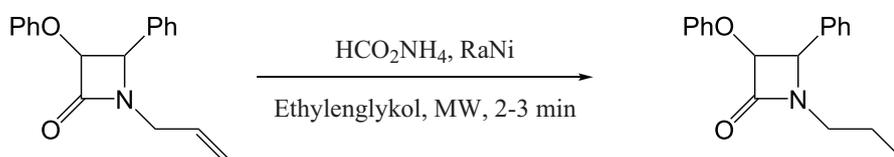


Abbildung 1.12: Mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung eines β -Lactams.

Nitroaromatische Verbindungen können unter Verwendung von Cyclohexen, Cyclohexadien oder 1-Methyl-1-cyclohexenen als Wasserstoffdonoren in alkoholischer Lösung in der Mikrowelle reduziert werden. Unter katalytischer Wirkung des Palladiums auf Aktivkohle werden sie zu Benzol bzw. Toluol dehydriert. Neben den genannten Wasserstoffdonoren gibt es noch eine Vielzahl an Substanzen, die als Wasserstoffspender dienen können, wie z. B. Isopropanol zur Reduktion von Ketonen [71, 72] oder Natriumborhydrid zur Reduktion von Iminen [73]. In der vorliegenden Arbeit wird 1-Methyl-1-cyclohexen als Wasserstoffdonor eingesetzt, weil das Reaktionsgemisch leichter aufgearbeitet werden kann. Die nicht umgesetzten Hydrierungsreagenzien und deren dehydrierte Formen lassen sich ohne weiteres destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernen.

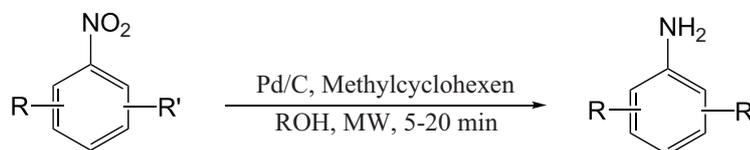


Abbildung 1.13: Mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung nitroaromatischer Verbindungen.

Der Mechanismus der Hydrierung in der Mikrowelle ist noch nicht vollständig verstanden, weil er viel komplizierter ist als die klassische Hydrierung. Bei klassischen

Hydrierungen sind Druck, Temperatur und Katalysator die Parameter, die Reaktionszeiten und Ausbeuten beeinflussen. Bei der Mikrowellen unterstützten Hydrierung sind jedoch noch mehr reaktionsbestimmende Parameter beteiligt, die Reaktionszeiten sowie Ausbeuten beeinflussen. Das selektive Heizen des Katalysatorpartikels spielt dabei eine wichtige Rolle. Palladium als Katalysator auf Aktivkohle als Trägermaterial zeigen jeweils eine sehr starke Adsorptionswirkung für die eingestrahlten Mikrowellen. Dies führt zu einer schnellen und selektiven Erhöhung der Temperatur des Katalysatorpartikels. Diese Temperaturerhöhung sorgt für eine höhere Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, der an der Katalysatoroberfläche gebunden ist. Denn an der Metalloberfläche adsorbierten Wasserstoff kann ein Dipolmoment induziert werden, welches zusätzlich mit der Mikrowellenstrahlung wechselwirkt. Die Absorptionen der Mikrowellen durch die Reaktanten und durch das Lösemittel sind weiterer Parameter, die die Reaktionszeiten und die Ausbeute beeinflussen. Das schnelle und selektive Aufheizen, welches einen thermischen Effekt des Mikrowellen unterstützten Heizens ist, ist der Grund dafür, dass Hydrierungen in der Mikrowelle in vielen Fällen schneller und mit höheren Ausbeuten ablaufen.

1.6 Aufgabenstellung

Bei der Synthese von Polyestern spielt die ringöffnende Polymerisation von Lactonen auf Grund ihrer milden Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle. In der vorliegenden Arbeit sollen sowohl unterschiedliche Polyester als auch mögliche Anwendungen untersucht werden.

Aufgaben und Ziele dieser Arbeit sind:

- Synthese von Copolyestern (Abschnitt 2.1)
- Synthese von Polyesterdiolen (Abschnitt 2.2)
- Copolyester als Weichmacher (Abschnitt 2.3)
- Chemie mit Methylenlactonen (Abschnitt 2.4)
- Transparente Polyesternetzwerke (Abschnitt 2.5)
- Synthese von bifunktionalisierten Lactonen und katalytische Transferhydrierung (Abschnitt 2.6).

Es sollen kurzkettige Polyester und Copolyester aus Trimethylcaprolactonen und ϵ -Caprolactonen mit Molmassen im Bereich von 500- 3000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ synthetisiert werden. Mit dem Einbau von Trimethylcaprolacton-Einheiten sollen die Schmelztemperaturen und die Viskosität von den Polyesteroligomeren verändert werden. Polyesterdiole sind wichtige Präpolymere für die PU-Chemie. Sie sollen die der Arbeit durch ringöffnende Copolymerisation von Trimethylcaprolacton und ϵ -Caprolacton hergestellt werden. Die hergestellten kurzkettigen Polyester werden auf ihren Eigenschaften als Weichmacher für Poly(vinylchlorid) hin untersucht.

Durch Modifizierung von Lactonen mit anschließender ringöffnenden Polymerisation werden funktionalisierte Polyester synthetisiert, die nachträglich vernetzt werden können. α -Methylen- γ -butyrolacton soll sowohl radikalisch als auch ringöffnend homo- und copolymerisiert und anschließend radikalisch vernetzt werden. Die vernetzten Polymere werden auf ihre Eigenschaften, wie Glasübergangstemperatur, Zugdehnung, hin untersucht. α -Methylen-trimethylcaprolacton soll aus Trimethylcaprolacton synthetisiert werden und radikalisch polymerisiert werden.

α -Benzyliden- γ -butyrolacton erhält man durch eine Kondensation von γ -Butyrolacton mit Benzaldehyd unter Abspaltung von Wasser. Mit einer anschließenden Nitrierung und Hydrierung können bifunktionalisierte Monomere und Makromonomere synthetisiert werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthese und Eigenschaften von Copolyestern

Copolyester wurden in der vorliegenden Arbeit durch ringöffnende Copolymerisation von Lactonen synthetisiert. In diesem Abschnitt wird zuerst die Theorie der Copolymerisation kurz erläutert und anschließend unterschiedliche Copolymerisate mit ihren Eigenschaften vorgestellt und verglichen.

2.1.1 Allgemeines zur Copolymerisation

Eine Copolymerisation ist eine Polymerisation mit zwei unterschiedlichen Monomeren. Ein Copolymer ist daher zu unterscheiden von einem Gemisch (Blend) von Homopolymeren, welches aus Makromolekülen bestehen, die jeweils nur das eine der Monomere enthalten. Man unterscheidet je nach Zusammensetzung der Monomereinheiten verschiedene Grenztypen von Copolymeren, die wichtigsten eines Bipolymers sind hier kurz zusammengestellt.

<i>AAABBB</i>	Blockcopolymer
<i>ABABAB</i>	Alternierendes Copolymer
<i>ABBBAAABAAABB</i>	Statistisches Copolymer
<i>AAAAAAAAA</i> B B B	Propfcopolymer

Der Einbau der Monomere in das Copolymerisat kann unterschiedlich verlaufen. Die Zusammensetzung des Copolymers hängt von der Zusammensetzung des Monomereingemisches und von der jeweiligen Tendenz der Monomere in das Copolymerisat

einzutreten ab. Copolymere sind sehr interessante Materialien für industrielle Anwendungen, da man in ihnen Eigenschaften der Homopolymere kombinieren kann.

2.1.2 Copolymerisation von Lactonen

In unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wurde das TMCL-Isomergemisch mit CL copolymerisiert. Das zu Grunde liegende Reaktionsschema ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Es wurden dazu Mischungen aus CL und TMCL mit unterschiedlichen Molverhältnissen und 2 mol% $\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ bei 130 °C im vorgeheizten Ölbad für eine Stunde polymerisiert. Die Rohprodukte wurden mittels Kugelrohr-Destillation von Restmonomeren befreit.

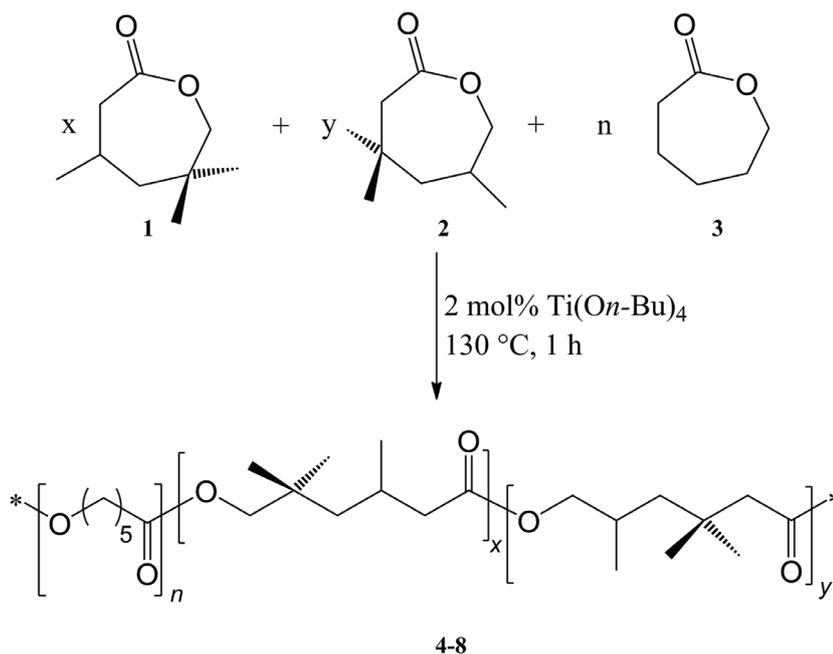


Abbildung 2.1: Reaktionsschema der ringöffnenden Copolymerisation von TMCL mit CL.

Der Umsatz der Reaktion wurde mittels HPLC-Messungen des Restmonomergehaltes im Rohprodukt ermittelt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in der Abbildung 2.2 dargestellt.

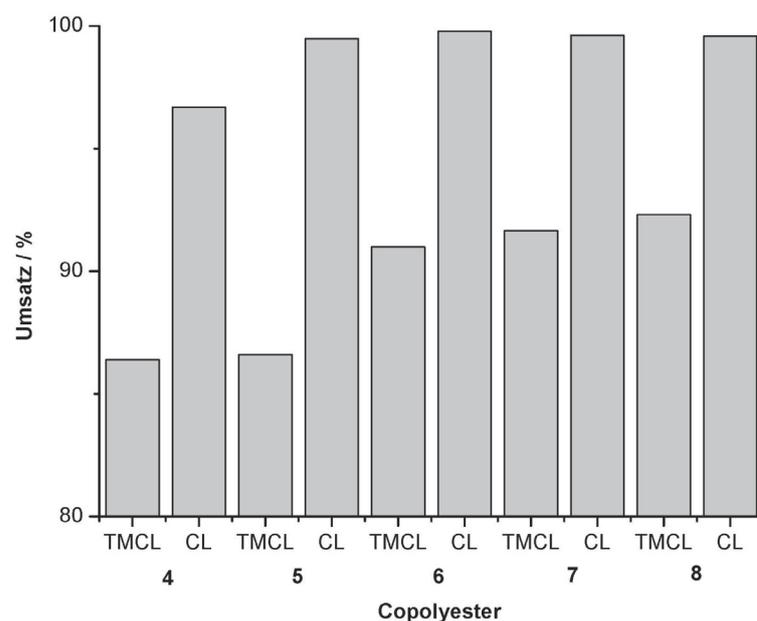


Abbildung 2.2: Umsätze der jeweiligen Lactone bei den verschiedenen Copolymerisationen von TMCL mit CL.

Tabelle 2.1: Ergebnis der Molmassenbestimmung der Copolyester 4-8.

Copolyester	[CL]/[TMCL] ^a	[CL]/[TMCL] ^b
4	1:1	1.12:1
5	2:1	2.30:1
6	3:1	3.29:1
7	4:1	4.35:1
8	8:1	8.63:1

a: Monomerverhältnis *b:* Verhältnis der eingebauten Lactone

Die Umsätze des CL und TMCL wurden jeweils getrennt untersucht. Substituierte Lactonringe lassen sich nicht so einfach öffnen [74–76]. Aus der Literatur ist es bekannt, dass TMCL eine geringere Neigung zur Ringöffnung zeigt als CL [24, 77]. Diese Tatsache wird auch hier deutlich. Während der Umsatz von CL in der Reaktion nahezu quantitativ ist, variiert der des TMCL-Gemisches nur zwischen 86-95%. Verringert man die Menge an TMCL im Reaktionsgemisch, so kann der Umsatz dieses Lactongemisches in der Copolymerisation leicht erhöht werden. Der Vergleich der beiden Copolymerisationen bei [CL]/[TMCL]-Verhältnissen von 3 und 8 zeigt, dass der Umsatz

des TMCL sich nur noch geringfügig ändert. Die Erhöhung des Umsatzes des TMCL verläuft nicht stetig sondern asymptotisch und erreicht ein Maximum bei 92%, über welches der Umsatz nicht steigen kann. Aus diesem Grund unterscheidet sich das Verhältnis der tatsächlich eingebauten Monomere von dem eingesetzten. Da TMCL nicht quantitativ ins Polymer eingebaut wird, ist sein Anteil im Copolyester geringer. In Tabelle 2.1 sind die Verhältnisse der eingesetzten Monomere und die der eingebauten gegenübergestellt.

Die Titan(IV)butoxid katalysierte ringöffnende Copolymerisation führt zum gewünschten Copolymerisat, ist aber bzgl. des Umsatzes des TMCL nicht zufriedenstellend. Daher bleibt es zu klären, ob es Wege gibt, den Umsatz des TMCL in einer Copolymerisation mit CL noch mehr zu erhöhen. Das Thema wird in Abschnitt 2.2 aufgegriffen und diskutiert.

2.1.3 Eigenschaften der Copolyester

Neben der Umsatzbestimmung der Copolymerisationen ist es von größerem Interesse die Eigenschaften dieser Copolymerisate zu untersuchen. Ziel ist es herauszufinden, wie man mit möglichst wenig Zusatz von TMCL bestmögliche Eigenschaftenverbesserung der Copolymere erzielen kann.

Schmelztemperatur

PCL ist ein teilkristalliner Kunststoff, dessen Schmelztemperatur T_m je nach Konstitution ca. zwischen 58 und 65 °C liegt [19]. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mittels DSC.

In den kristallinen Bereichen liegen die PCL-Ketten in einer planaren Zick-Zack-Konformation vor. Wenn eine Schmelze oder Lösung erstarrt, so wächst bei PCL um jeden Kristallkeim ein aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen bestehender Spärolith (Abbildung 2.3 a). Sie fächern sich mit fortschreitendem Wachstum der Lamellenpakete in radialer Richtung auf und der Spärolith wächst kugelförmig in die amorphe Umgebung hinein. Wird eine dünne Schicht von PCL unter dem Mikroskop in einem Strahlengang mit polarisiertem Licht und Analysator, der so eingestellt ist, dass er nur Licht in einer Ebene senkrecht zur Polarisationssebene des Polarisators

durchlässt, kann man ein den Sphärolith überspannendes „Malteserkreuz“ beobachten. Die „Malteserkreuze“ entstehen dadurch, weil die Polarisationssebene des Lichtes in den hellen Bereichen gedreht wird. Wegen der radialen Ausrichtung der Lamellen, liegen die den kristallinen Bereichen angehörenden Ketten tangential um das Zentrum orientiert. Sind die Ketten senkrecht oder parallel zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes, so wird die Polarisationssebene nicht gedreht. Diese Bereiche erscheinen dunkel. Zeigen die Orientierung der Ketten einen Winkel zur Polarisationssebene, dann wird das Bild infolge der Drehung hell.

Neben den bekannten Sphärolith-Strukturen von linearen PCL-Ketten, sind auch interessante Strukturen wie Ring-Sphärolithen bekannt. Bei denen sind die strahlenförmig von dem Kristallkeim ausgehenden hellen Bereiche in regelmäßigen Abständen durch dunkle Ringe unterbrochen. Ein solches Kristallisationsverhalten wurde zuerst bei PCL-Mischungen [78–80] und später auch bei PCL-Blockcopolymeren [81, 82] festgestellt. Der Mechanismus zur Bildung von solchen Ring-Sphärolithen ist noch nicht vollständig geklärt. Eine mögliche Erklärung, die von Keith und Padden vorgeschlagen wird, ist, dass durch das Verdrehen der Kristalllamellen in der Ausbreitungsrichtung, diese in regelmäßigen Abständen in senkrechter Ausrichtung zum Strahlengang des Mikroskops stehen. Die Ursache für dieses Verdrehen der Lamellen sollen Kräfte sein, die auf der Phasengrenze zwischen kristallinen und amorphen Bereichen wirken (Abbildung 2.3 b) [83, 84].

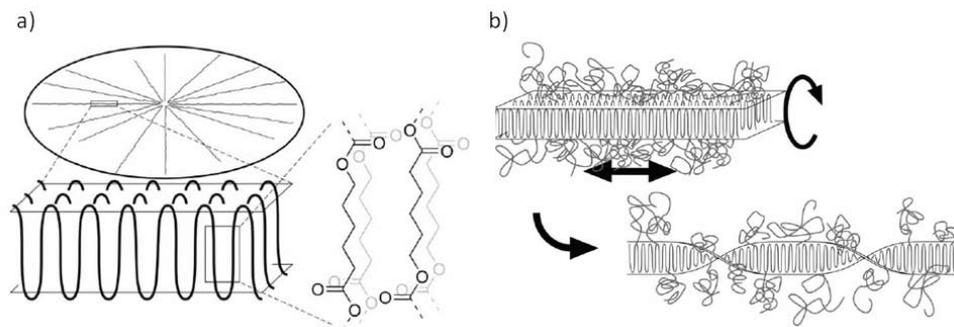


Abbildung 2.3: a) Schematischer Aufbau von PCL-Sphärolithen und b) schematische Darstellung der Verdrillung der Kristalllamellen.

Die Abbildung 2.3 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen von PCL und PTMCL-CL. Die Proben wurden auf einem Objektträger aus einer Lösung in Chloroform ($c = 5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) auskristallisiert. Durch das langsame Verdunsten des Lösemittels entstehen geordnete Bereiche in Form von Lamellen, in denen Kettenfaltung

auftritt. Sie ist jedoch nicht so regelmäßig wie bei Einkristallen, weil zahlreich Kettenmoleküle in verschiedene Lamellen eingebaut werden.

Poly(trimethylcaprolacton) zeigt keine Schmelztemperatur und ist demnach amorph. Der Einbau von Trimethylcaprolactoneinheiten in die PCL-Kette vergrößert die amorphen Bereiche in einem Sphärolith.

Copolymerisiert man CL mit TMCL in einem Verhältnis von 50 zu 1, so erhält man ein Copolymerisat mit einer Schmelztemperatur von 53 °C. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen sie als dunkle Linien, die als Querlinien die „Malteserkreuze“ unterbrechen, wie es in der Abbildung 2.4 hervorragend zu erkennen ist.

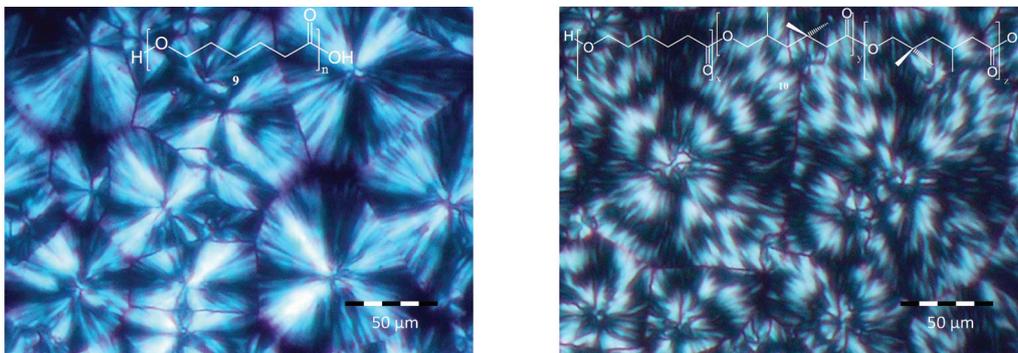


Abbildung 2.4: Aufnahmen vom Polarisationsmikroskop: PCL (9) (links) und PTMCL-CL (10) (rechts).

Viskosität

Eine sehr wichtige Eigenschaft von Polymeren ist die leichte und variable Verarbeitbarkeit im schmelzflüssigen Zustand. Sie wird bei Formgebungsprozessen wie Spritzgießen, Extrudieren oder Folienblasen besonders ausgenutzt. Der Einbau von Trimethylcaprolactonen als Additive in PCL ernierigt nicht nur die Schmelztemperatur, sondern sorgt auch für verbessertes Viskositätsverhalten, weil die Methylgruppen der Trimethylcaprolactonen die Kristallisation im Polymer verhindern, wie auch die Aufnahmen des Polarisationsmikroskopes zeigen. In folgendem wurde die Viskosität der Polymer-schmelze untersucht.

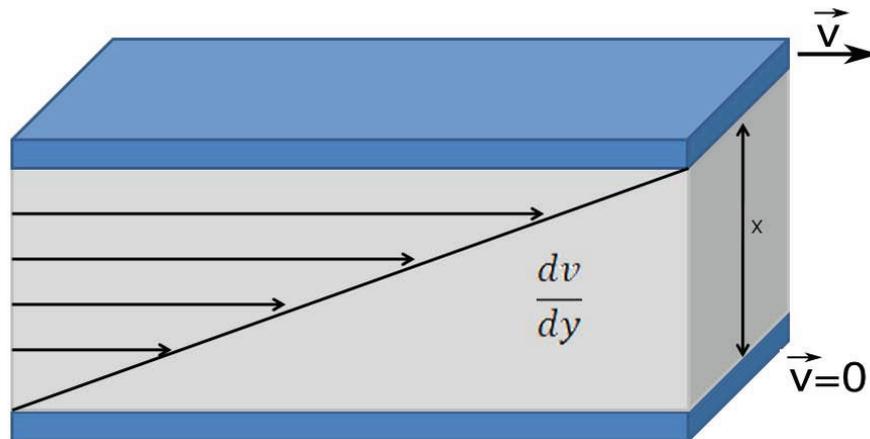


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von übereinander gleitenden Schichten zwischen zwei Platten.

Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids und kann wie folgt definiert werden:

Eine Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei im Abstand x angeordneten Platten der Fläche A (Abbildung 2.5). Wird nun eine Platte mit der Geschwindigkeit v bewegt, so ist die dazu benötigte Kraft F proportional zur Geschwindigkeit und Fläche und antiproportional zum Abstand:

$$F \sim A \text{ und } F \sim v \text{ und } F \sim \frac{1}{x} .$$

Daraus ergibt sich

$$F \sim \frac{Av}{x}$$

und als Gleichung

$$F = \eta \frac{Av}{x}, \quad (2.1)$$

wobei η der Proportionalitätsfaktor die Viskosität beschreibt und die Einheit $\text{Pa} \cdot \text{s}$ besitzt. Ist η unabhängig von der Geschwindigkeit v , so wird die Flüssigkeit als Newtonsch bezeichnet. Bei einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit ist η abhängig von v .

Die Geschwindigkeit, mit der die Platte bewegt wird, wird auch Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ genannt:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$$

Verknüpft man die $\dot{\gamma}$ mit der Schubspannung τ , die sich aus der Kraft ergibt, mit der die Platte mit der Geschwindigkeit v bewegt wird, so erhält man folgende Beziehung.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \Rightarrow \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.2)$$

In der Schmelze besitzen Polymere eine zufällige, knäuelartige Konformation, wobei sich die Polymerknäuel gegenseitig durchdringen. Dies führt zu komplexen dynamischen Eigenschaften. Wegen der gegenseitigen Durchdringung der Knäuel, die wie Verhakung oder Verschlauchung wirken, wird die Diffusion der Moleküle stark behindert. Aus diesem Grund sind Polymerschmelzen sehr viskos.

Polymerlösungen und Polymerschmelze haben ein ausgesprochen nicht-Newtonsches Fließverhalten. Dieses zeigt sich vor allem in einer stark schergeschwindigkeitsabhängigen Viskosität beim stationären Scherfließen. Im Bereich sehr kleiner Schergeschwindigkeiten verhält sich die Polymerlösung bzw. Polymerschmelze wie ein Newtonsches Fluid. Das heißt, die Ruhescherviskosität (Nullviskosität oder Anfangsviskosität - viscosity at zero rate of shear) ist unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit sinkt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit stark ab.

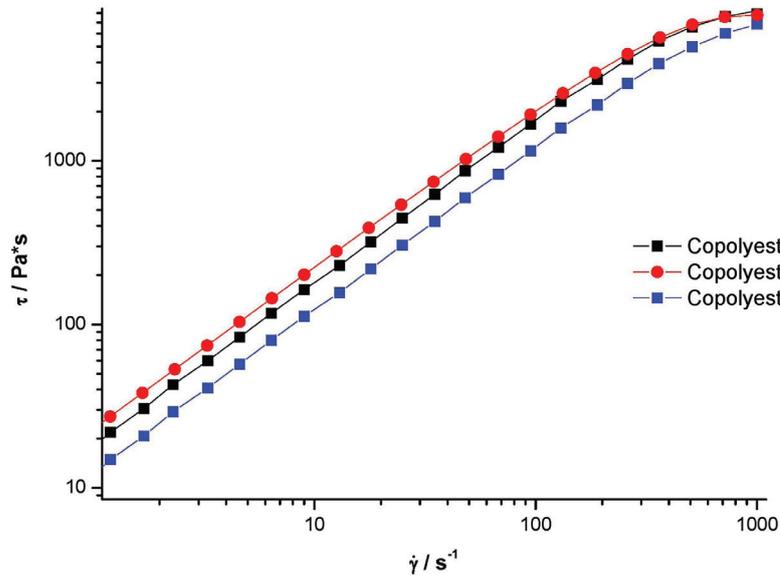


Abbildung 2.6: Auftragung τ gegen $\dot{\gamma}$ für die Copolyester 4-6.

Die Nullviskositäten der Copolyester wurden am Rheometer Rheowin bei 60 °C untersucht und mit Standardprodukten verglichen. Die untersuchten Polymerschmelze zeigen bei kleinen Schergeschwindigkeiten annähernd newtonsches Verhalten.

Die untersuchten Copolyester verhalten sich wie Bingham-Fluide. Sie sind viskoelastisch, aber haben trotzdem ein lineares Fließverhalten. Dies bedeutet, dass die Fluide erst ab einer Mindestschubspannung, der Fließgrenze τ_0 , zu fließen beginnen. Unterhalb von τ_0 verhalten sie sich wie elastische Körper. Trägt man τ gegen $\dot{\gamma}$ auf, so erhält man Geraden, die entlang der y -Achse verschoben sind. Für Bingham Fluide kann man also folgende Beziehung zwischen Schubspannung τ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ herstellen.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} + \tau_0 \quad (2.3)$$

Wie man der Abbildung 2.6 entnehmen kann, entsprechen die untersuchten Substanzen sehr gut der Theorie.

Ein Vergleich der Nullviskositäten der Copolymeren mit verschiedenen Zusammensetzungen zeigt Abbildung 2.7. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Einbau von TMCL

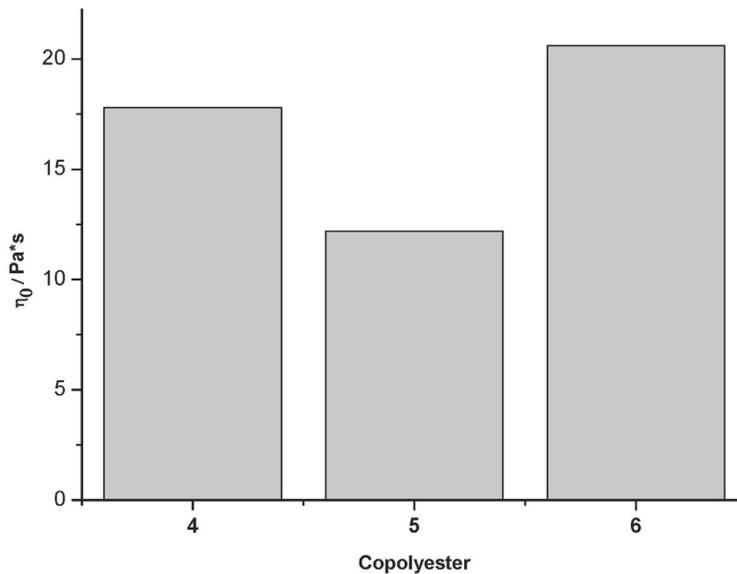


Abbildung 2.7: Unterschiede im rheologischen Verhalten der verschiedenen Copolyester bei 60 °C.

in PCL die Nullviskosität deutlich hergeabsenkt wird. Sie ist umso niedriger, je höher der Anteil an TMCL im Copolyester ist. Die Methylgruppen des TMCL in der Polyesterkette wirken wie Weichmacher, die das aneinander vorbeigleiten der Polymerketten erleichtern. Jedoch gibt es ein Minimum, wonach die Nullviskosität des Copolyesters wieder ansteigt, wenn der Anteil an TMCL im Copolyester zu hoch ist, verhaken sich die Polyesterketten zunehmend ineinander, und erschwert somit das Vorbeigleiten der Ketten.

In der Tabelle 2.2 sind die Viskositäten und Schmelztemperaturen der PCL-Musterproben und die hergestellten Copolyester zusammengestellt. Gegenüber herkömmlichem PCL mit vergleichbarer Molmasse (CAPA ®2302A und CAPA ®2402D) sind die synthetisierten Copolyester mit hohen TMCL-Anteilen bei Raumtemperatur honigartig, d.h. dass die Schmelztemperatur durch den Einbau von TMCL deutlich unter die Raumtemperatur gesenkt worden ist, was für die Verarbeitung des Polyesters von Vorteil ist, weil man nicht mehr in der Schmelze bei 60 °C verarbeiten muss. Wird die Zusammensetzung des Copolyesters konstant gehalten und variiert man die Molmasse, so wird es ersichtlich, dass mit abnehmender Molmasse sowohl Viskosität als auch Schmelztemperatur sinken. Kürzere Ketten können besser aneinander vorbeigleiten, welches der Grund für die Abnahme der Viskosität ist. Aber

Tabelle 2.2: Vergleich der Eigenschaften von PCL-Musterproben mit den synthetisierten Copolyestern.

Polyester	$M_n^a / \text{g mol}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	η bei $60\ ^\circ\text{C} / \text{mPa} \cdot \text{s}$
CAPA ®2043	400	0-10	40
CAPA ®2302A	3000	50-60	1100
CAPA ®2402D	4000	55-60	1670
Copolyester 4	3320	32	17800
Copolyester 5	3340	34	12200
Copolyester 6	4070	38	20600
Copolyester 15d	430	8	500
Copolyester 15e	380	-2	270

a: Chloroform-GPC kalibriert mit Polystyrol

vergleicht man die Viskositäten der verschiedenen Copolyester mit denen der Poly(ϵ -caprolatonen) bei $60\ ^\circ\text{C}$, so zeigen die Copolyester deutlich höhere Viskositäten. Der Grund für dieses Verhalten ist das gegenseitige Durchdringen der Polymerknäuel und die Verhakung der Ketten, was durch die Anwesenheit von TMCL-Einheiten im Polyester wesentlich erhöht wird. Für die großtechnische Verarbeitung des Polyesters ist der Vorteil des Copolyesters mit der niedrigeren Schmelztemperatur entscheidend, obwohl der Einbau von TMCL-Einheiten die Viskosität erhöht.

Durch den Zusatz von TMCL als Additive erhöht sich der Preis des Polyesters. Damit der Preis nicht zu hoch wird, soll so wenig TMCL wie möglich verwendet werden bei gleichzeitiger Maximierung der Verbesserung der Eigenschaften. Deswegen wird für weitere ROP die Zusammensetzung des Monomergemisches mit einem $[\text{CL}]/[\text{TMCL}]$ -Verhältnis von 4 gewählt, wie beim Polyester 7.

Anwendungstechnisch interessant werden die Copolyester, wenn sie Hydroxy-Gruppen an beiden Kettenenden tragen. Man kann sie beispielsweise durch Diol gestartete ROP synthetisieren, welches im nächsten Abschnitt thematisiert wird.

2.2 Synthese von Polyesterdiolen

Polyester mit zwei funktionellen Endgruppen, wie z.B. Hydroxygruppen, können als Präpolymer für den Aufbau von Blockcopolymeren dienen. Industriell werden Polyesterdiole durch Diol gestartete ringöffnende Polymerisation von CL hergestellt. Besonders in der Polyurethanchemie sind sie wichtige Ausgangsmaterialien. Hierbei sollte die Molmasse nicht zu groß sein. Ziel der Untersuchungen in diesem Abschnitt ist es Diol gestartete Oligomere aus TMCL und CL mit einer Molmasse von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu synthetisieren.

Es ist bekannt, dass $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ als Katalysator für eine Alkandiol gestartete ROP von CL eingesetzt werden kann [12]. Aus früheren Untersuchungen weiß man, dass $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ die ROP von TMCL nicht so gut katalysiert, insofern fällt diese Verbindung für die geplanten Reaktionen als Katalysator weg [24]. Es konnte festgestellt werden, dass die $\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ katalysierte Butandiol gestartete ringöffnende Polymerisation von TMCL erstaunlicher Weise lange Reaktionszeit benötigt und nur einen geringen Umsatz aufweist. Auf der Suche nach einem geeigneten Katalysator für die Diol gestartete ROP von TMCL mit CL wurde daher verschiedene metallorganische Verbindungen für diese Reaktion eingesetzt.

2.2.1 Ringöffnende Polymerisation von Lactonen mit Methylaluminoxan als Katalysator

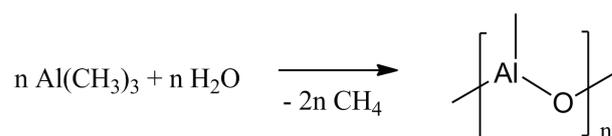


Abbildung 2.8: Syntheseweg von Methylaluminoxan.

Methylaluminoxan (MAO) wird in der Ziegler-Natta-Polymerisation als Cokatalysator zu Cyclopentadienylzirkoniumdichlorid eingesetzt und kann nach dem Reaktionsschema (Abbildung 2.8) hergestellt werden. In der Literatur wird die Substanz auch als Katalysator für die ROP von Lactonen und Trimethylcarbonaten verwendet [92]. Die Reaktion wurde bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung mit Toluol als Lösemittel durchgeführt (Abbildung 2.9). Der beschriebene Umsatz der Monomere liegt bei 95%.

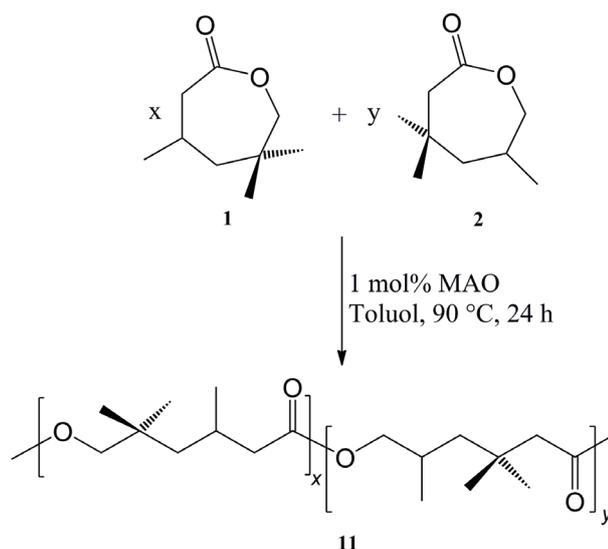


Abbildung 2.9: MAO katalysierte ROP von TMCL.

Die Katalysierwirksamkeit des MAO wurde zuerst an der ROP von TMCL untersucht. Dazu wurden die in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen gewählt. Nach 24 h Reaktionszeit konnte das Polymer **11** mit einer relativen Molmasse von $3.5 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und einer breiten Polydispersität von 2.42 isoliert werden. Die Umsatzbestimmung erfolgte mittels GC/MS-Analyse des Restmonomergehaltes im Reaktionsgemisch. Die GC/MS-Analyse ist in der Hinsicht sehr vorteilhaft, weil man getrennte Signale vom TMCL-Isomerenmisch bekommt und somit den Umsatz des jeweiligen Isomers bestimmen kann. Der Umsatz von TMCL-1 beträgt 91%, der von TMCL-2 48%. Aus der Umsatzbestimmung des jeweiligen Isomers kann man entnehmen, dass die Fähigkeit der beiden Isomere zur ringöffnenden Polymerisation nicht durch den MAO-Katalysator beeinflusst wird. TMCL-1 lässt sich leichter ringöffnend polymerisieren und wird daher vermehrt in das Polymer eingebaut und somit stärker verbraucht als TMCL-2. Diese Tatsache wurde bereits in der Literatur beschrieben [24].

Nach erfolgreicher ROP von TMCL-Isomerenmisch mit MAO als Katalysator wurde anschließend die Wirksamkeit dieses Katalysators bei einer Diol gestarteten ringöffnenden Copolymerisation von TMCL und CL getestet (Abbildung 2.10). Es wurde ein Lactongemisch mit einem $[\text{CL}]/[\text{TMCL}]$ -Verhältnis von 4 eingesetzt. Als Diol wurde Neopentylglycol verwendet. Nach 24 h Reaktionszeit erhielt man Oligomere mit einer relativen Molmasse von $1600 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Umsätze wurden mittels GC/MS-Analysen bestimmt, die in Abbildung 2.11 dargestellt sind. CL konnte nahezu quantitativ in das

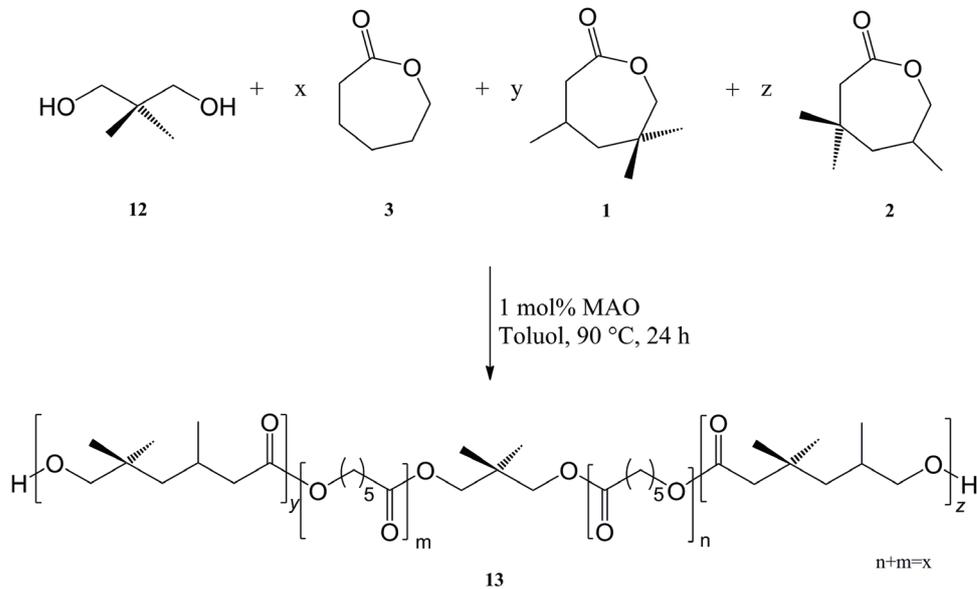


Abbildung 2.10: MAO katalysierte Copolymerisation von CL und TMCL.

Polymer eingebaut werden. Als Restmonomere wurden überwiegend TMCL-2 gefunden.

2.2.2 Evaluierung eines geeigneten Katalysators für die Diol gestartete Copolymerisation der Lactone

Für die Versuchsreihe wurde jeweils ein Lactongemisch von CL und TMCL mit einem [CL]/[TMCL]-Verhältnis von 4 eingesetzt. Es sollen Diol gestartete Polyesterdiole mit einer relativen Molmasse von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ synthetisiert werden. Als Diol wurde Butandiol eingesetzt. Als Katalysatoren kamen Aluminium(III)isopropoxid ($\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$), Bismut(III)acetat ($\text{Bi}(\text{Ac})_3$), Bismut(III)trifluormethansulfonat ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$), Germanium(IV)oxid (GeO_2), und Zirkonium(IV)butoxid ($\text{Zr}(\text{O}n\text{-Bu})_4$) zum Einsatz. Das allgemeine Reaktionsschema ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

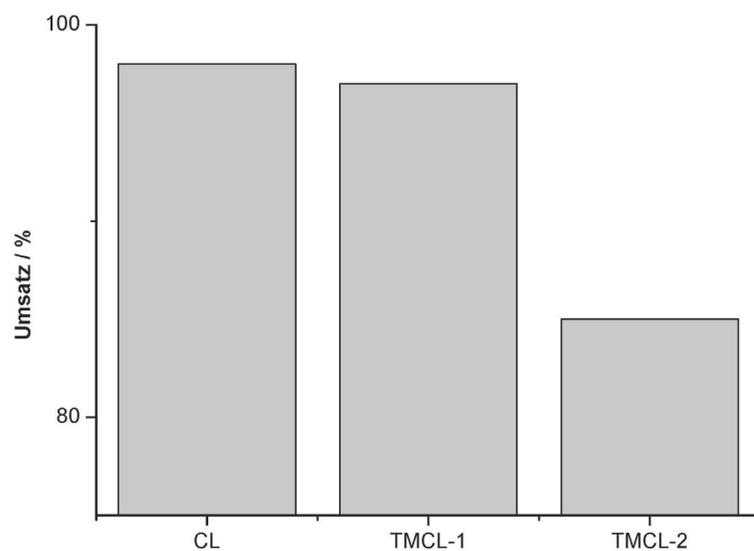


Abbildung 2.11: Umsatz der Lactone bei der MAO katalysierten Copolymerisation von CL und TMCL.

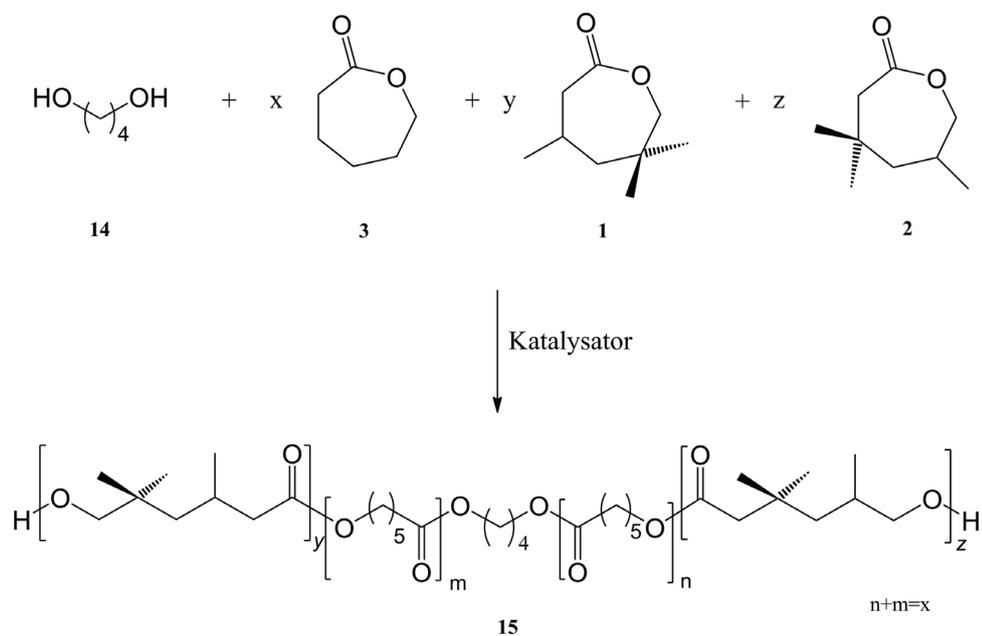


Abbildung 2.12: ROP von CL und TMCL mit unterschiedlichen Katalysatoren.

In folgenden Abbildung 2.13 sind die Umsätze der verschiedenen Butandiol gestarteten Copolymerisationen zusammengestellt.

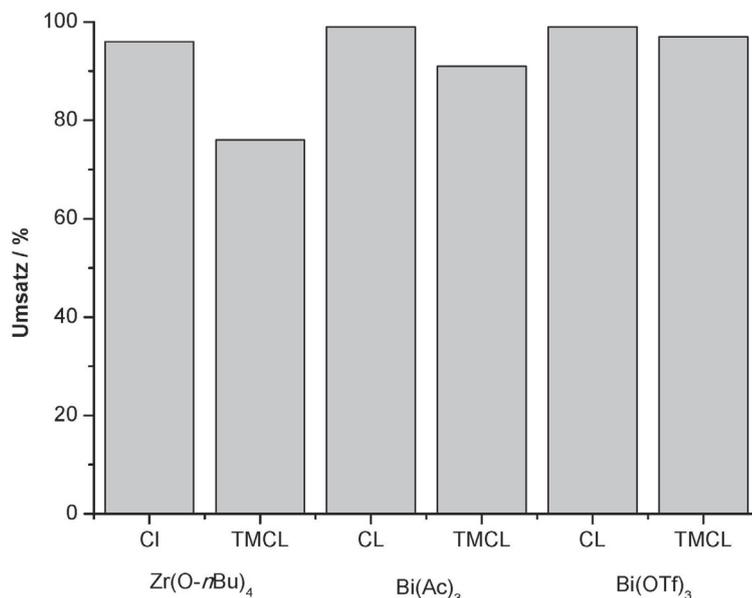


Abbildung 2.13: Zusammenstellung der Umsätze der Monomere bei der ROP von CL und TMCL mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Bei den Reaktionen, in denen Aluminium(III)isopropoxid und Germanium(IV)oxid als Katalysatoren eingesetzt wurden, konnte nach sechs Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C keine Reaktion beobachtet werden. Bei der durch Zirkonium(IV)butoxid katalysierten ROP konnte man nach neun Stunden bei 130 °C Reaktionstemperatur einen TMCL-Umsatz von 76% und einen CL-Umsatz von 96% beobachten. Bei den Bismutverbindungen als Katalysator konnten bei kürzeren Reaktionszeiten, 6 Stunden, höhere Umsätze erzielt werden. Man kann desweiteren aus der Abbildung entnehmen, dass die ROP mit Bi(OTf)₃ den besten Umsatz lieferte. Insofern wurde die ROP mit Bi(OTf)₃ im nächsten Abschnitt 2.2.3 genauer untersucht.

2.2.3 Ringöffnende Polymerisation mit Bismut(III)trifluormethansulfonat als Katalysator

Verma et al. berichteten in den 80er und 90er Jahren von Umsetzungen von Derivaten der Trifluormethansulfonsäure mit Verbindungen der 5. Hauptgruppe. 1983 veröffentlichten Singh und Verma die Herstellung einer Substanz mit der Formel Bi(O₃SCF₃).

Die Verbindung ist eine Lewisäure und kann wie folgt synthetisiert werden (Abbildung 2.14). Die Synthese wurde nach Literaturvorschrift in dieser Arbeit nachvollzogen [85].

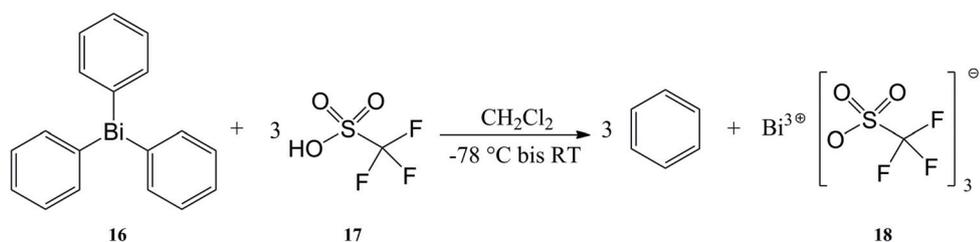


Abbildung 2.14: Eine Synthesemöglichkeit von Bismuttriflat.

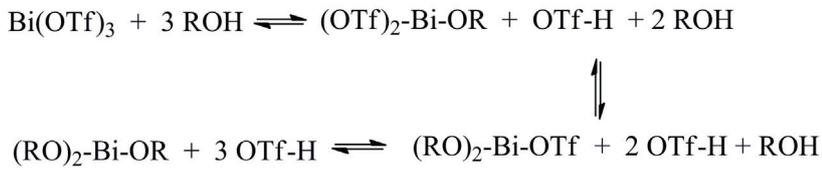
Aus der Literatur sind eine Reihe von Metalltriflaten bekannt, die die ROP von CL katalysieren können [86], aber $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ wurde nicht untersucht. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher u.a. die Katalysefähigkeit dieses Salzes bezüglich einer Diol gestarteten ROP zu untersuchen.

Da es sich hierbei auch um einen Koordinations-Insertions-Polymerisation handelt, ist der Mechanismus für die Diol gestartete ROP dem der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalysierten Reaktion sehr ähnlich und ist in der Abbildung 2.15 dargestellt.

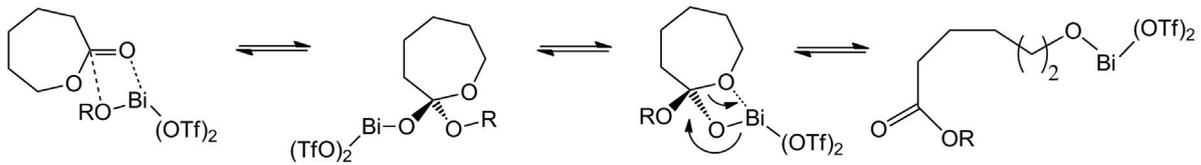
Für die Initiierung bildet das Metalltrifluormethansulfonat in Gleichgewichtsreaktionen mit kleinen Mengen von Hydroxyverbindungen, wie Alkoholen, Wasser und Metallalkoxidverbindungen. Das Lacton wird zuerst über das Carbonylsauerstoffatom an das Metallzentrum koordiniert. Danach erfolgt eine Insertion des koordinierten Monomers unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung in die kovalente Metallalkoxid- oder Metallhydroxidbindung. Der Rest des Initiators bildet hierbei das tote Kettenende.

$\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ist bekannt als guter Umesterungskatalysator und ist eine weiche Lewisäure. Auf Grund des starken -I-Effekts der CF_3 -Gruppe wird die negative Ladung am Sauerstoff delocalisiert und ist daher kaum noch nucleophil und auch nicht basisch. Bei der Diol gestarteten ROP von Lactonen zeigt $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ eine hohe Katalysatoraktivität. Die Abbildung 2.16 zeigt die zeitabhängigen Umsätze der Lactone bei der ringöffnenden Copolymerisation bei 160 °C, 130 °C und 100 °C.

Aktivierung des Initiators



Initiierung



Propagation

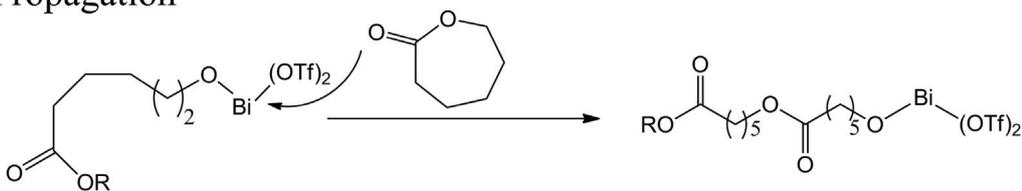


Abbildung 2.15: Mechanismus der $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ katalysierten ROP am Beispiel von CL.

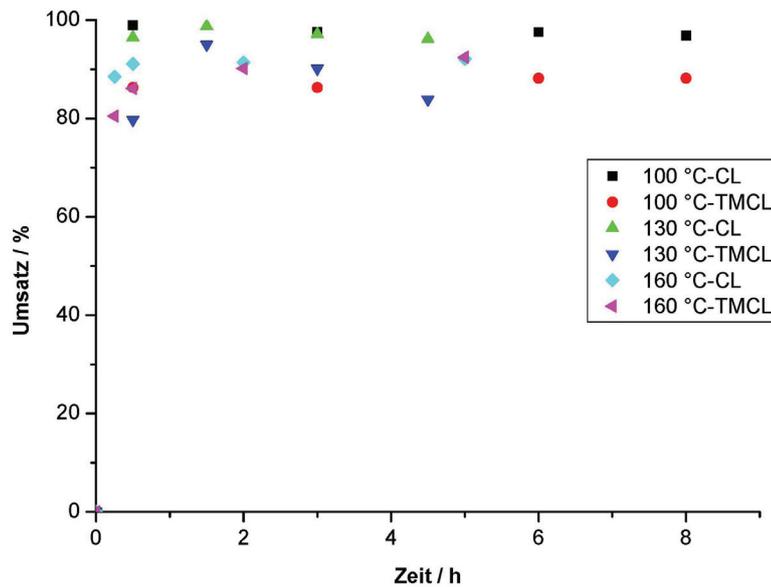


Abbildung 2.16: Umsatzvergleich der $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ katalysierten, ringöffnenden Copolymerisation von CL und TMCL bei verschiedenen Temperaturen.

Auch hier kann man erkennen, dass CL eine höhere Neigung zur ROP aufweist. Während die Umsätze von CL bei allen Reaktionen nahezu quantitativ sind, liegen die Umsätze von TMCL in den Copolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen nahezu 90%. Es ist erstaunlich, dass die Temperaturerniedrigung um 60 °C kaum Einfluss auf den Umsatz zeigt. Dies bedeutet, dass die Reaktion bei viel geringerer Temperatur durchgeführt werden kann. Aber neben der ringöffnenden Polymerisation laufen auch verschiedene Nebenreaktionen ab, deren Produkte mit ^{13}C NMR Messungen analysiert werden konnten.

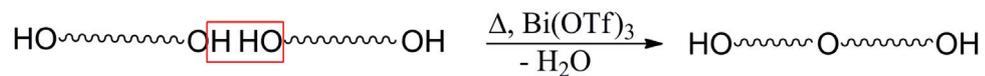


Abbildung 2.17: Mögliche Nebenreaktion der $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ katalysierten ROP.

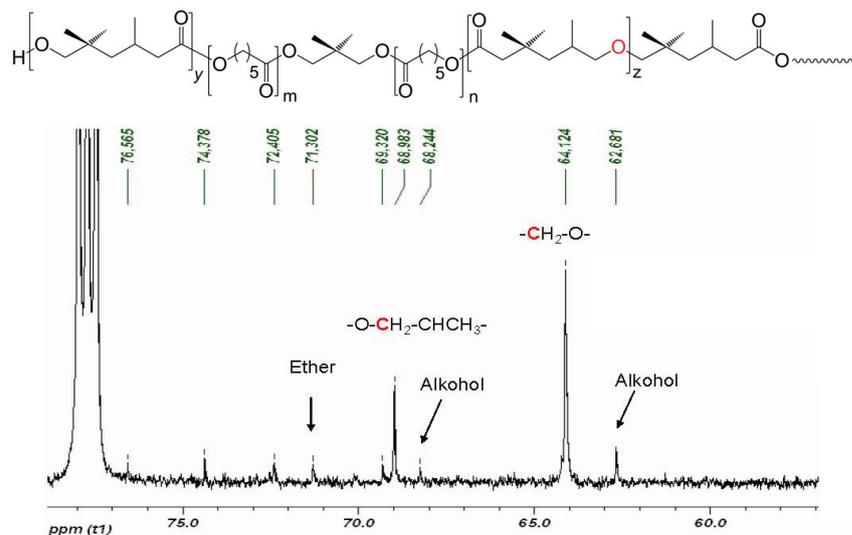


Abbildung 2.18: ^{13}C NMR Spektrum der Nebenprodukte bei der ROP von TMCL mit CL mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator.

Die Abbildung 2.17 zeigt, dass die Oligodirole beispielsweise durch eine anschließende Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser zu Ether reagieren. Diese Reaktion tritt bereits bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C nach 40 min ein. Untersucht man das Rohprodukt, welches zu diesem Zeitpunkt der Reaktion entnommen wurde, mittels ^{13}C NMR Spektroskopie (Abbildung 2.18), so sieht man im Spe-

trum deutlich den Etherpeak. ^{13}C NMR Spektren lassen sich nicht direkt integrierbar [87]. Die Intensität einzelner Signale hängt von den Relaxationszeiten der entsprechenden C-Kerne und im Entkopplungsfall zusätzlich von den unterschiedlichen Kern-Overhauser-Effekten ab. Um zu integrierbaren Spektren zu kommen, gibt es die Möglichkeit paramagnetischer Relaxationsreagenzien zu verwenden. Durch das magnetische Moment der ungepaarten Elektronen wird ein neuer Relaxationsprozess wirksam, der über die anderen Relaxationen dominiert. Aus diesem Grund werden sowohl die an sich unterschiedlichen Relaxationszeiten einzelner C-Kerner wie auch die Kern-Overhauser-Effekte weitgehend ausgeschaltet. Das Relaxationsreagenz darf nicht mit der Messprobe reagieren oder komplexieren. Ein Signalschift wie bei den paramagnetischen Verschiebungsreagenzien ist also nicht zu erwarten. Besonders bewährt hat sich Chrom(III)acetonacetonat mit einer Konzentration von etwa $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, welches auch hier verwendet wurde. Dadurch ließen sich die gebildeten Ether nicht nur qualitativ im ^{13}C NMR Spektrum erkennen, sondern auch durch die Integration der Signale quantifizieren. Vergleicht man das Integral über die Peaks der Estergruppen in der Polymerkette mit dem über die Ethergruppe, so gibt es auf 100 Estergruppen ca. 9 Ethergruppen in der Polyesterkette.

Um diese Nebenreaktion zu unterdrücken sollen im Abschnitt 2.2.4 die optimalen Reaktionsbedingungen herausgefunden werden.

2.2.4 Molmassenaufbau der ROP mit Bismut(III)trifluormethansulfonat

In der folgenden Versuchsreihe sollten die optimalen Reaktionsbedingungen für die Diol gestartete ROP von CL und TMCL evaluiert werden. Das Schema ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Die Polymerisation wurde bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$ und $40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Der Verlauf der Neopentylglycol gestarteten ringöffnenden Copolymerisation von TMCL mit CL mit $0.05 \text{ mol}\%$ Katalysator wurde durch Bestimmung der relativen Molmassen mittels GPC-Messungen ermittelt.

Der Molmassenaufbau des Polyesterdiols bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ist in der Tabelle 2.3 dargestellt.

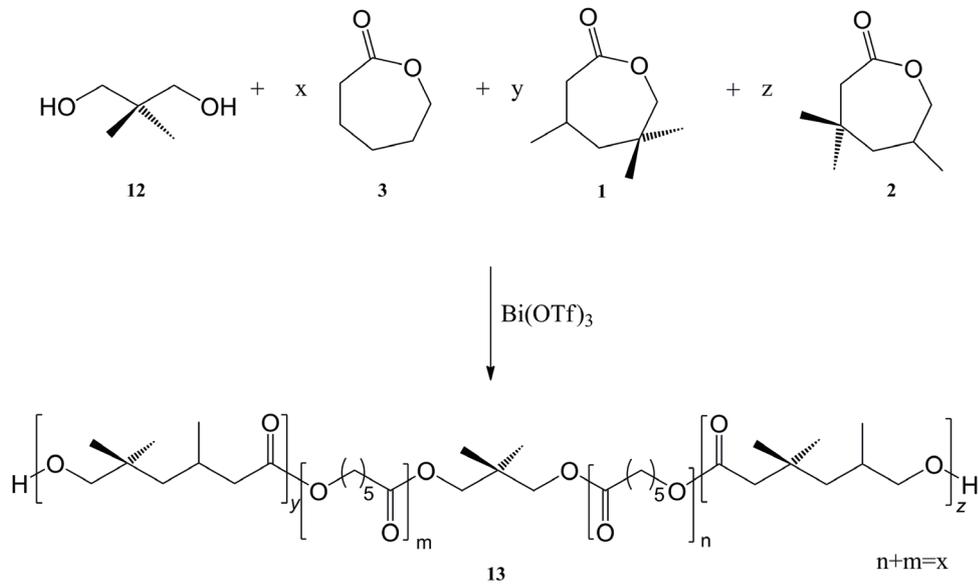


Abbildung 2.19: Bi(OTf)_3 katalysierte ringöffnende Copolymerisation von CL und TMCL.

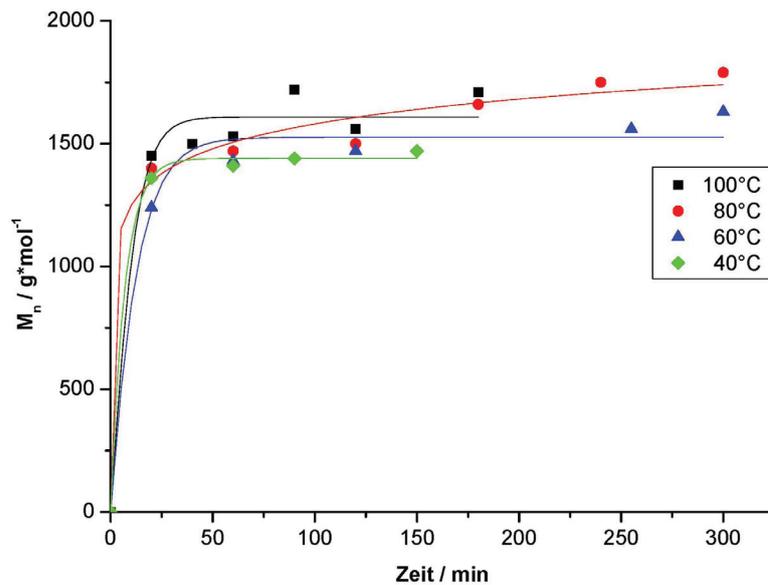


Abbildung 2.20: Vergleich der Molmasse-Zeit-Abhängigkeit der katalysierten von Bi(OTf)_3 ROP von CL und TMCL bei verschiedenen Temperaturen.

Ein Vergleich der Reaktionen ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Man kann aus der Abbildung entnehmen, dass sie ähnlich schnell abläuft, obwohl die Reaktionstemperatur bis zu 60 °C erniedrigt wurde. Das bedeutet, dass man die Reaktion unter viel

Tabelle 2.3: Molmassenaufbau der ROP mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator bei 60 °C mittels GPC-Analysen.

Zeit/min	$M_n^a/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PD
0	0	0
20	1240	1.22
60	1430	1.21
120	1470	1.21
240	1560	1.22
300	1630	1.20

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol

mildereren Bedingungen durchführen kann, ohne dass sich der Umsatz verschlechtert. Desweiteren kann man durch die milderen Reaktionsbedingungen Nebenreaktionen vermeiden, die zur Bildung von Ethern und vinyllischen Endgruppen führen. Ein Grund für diese hohe Katalyseaktivität ist die weiche Lewis-Acidität des Bismut(III)trifluormethansulfonats.

Zusätzlich zur Molmassenänderung in Abhängigkeit der Reaktionszeit wurde der Gehalt und die Zusammensetzung der Restmonomere wurde mittels GC/MS-Analysen bestimmt. Der Vorteil der GC/MS-Analyse gegenüber einer HPLC-Analyse ist, dass man CL, TMCL-1 und TMCL-2 unterscheiden kann. Durch die unterschiedlichen Retentionszeiten bei 5.88 min für CL, 7.12 min für TMCL-1 und 7.22 min für TMCL-2 erhält man gut getrennte Peaks der Lactone, über deren Flächen man auf die Umsätze schließen kann.

Durch die hohe Katalysatorwirksamkeit des $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ kann die ROP bei wesentlich milderen Reaktionsbedingungen ablaufen. Die Abbildung 2.21 zeigt, dass sie auch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C stattfinden kann. Die Reaktionszeit kann auf 60 min reduziert werden. Sogar bei Raumtemperatur läuft die ROP ab, wobei man nach 48 h Oligodirole mit einer relativen Molmasse von $1600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhält. ^{13}C NMR Analysen der Reaktion bei 60 °C ergaben, dass keine Veretherung statt fand.

2.2.5 Bismut(III)formiat und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat

Eine andere Möglichkeit die Nebenreaktionen zu vermeiden ist die Verwendung eines weniger aktiven Katalysators. Aus diesem Grund wurde dieselbe Reaktion mit Ytterbi-

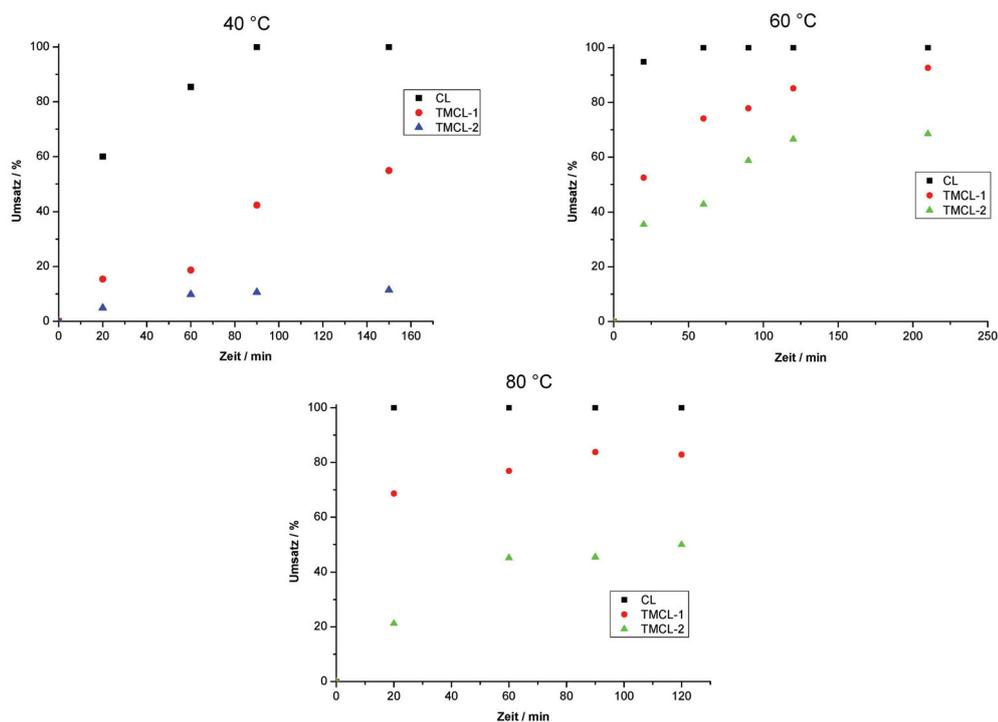


Abbildung 2.21: Umsatzbestimmung der Diol gestarteten ROP von TMCL und CL katalysiert mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

um(III)trifluormethansulfonat ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$) und Bismut(III)formiat ($\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_3$) als Katalysatoren bei 100 °C durchgeführt. Das $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_3$ wurde nach einer bekannten Versuchsvorschrift synthetisiert [88]. Es wurden die beiden Salze ausgewählt, um einen genaueren Vergleich mit Bismut(III)trifluormethansulfonat ziehen zu können. Denn bei einem Salz liegt ein anderes Metallkation vor und beim Bismut(III)formiat ein anderes Anion.

Die Reaktion mit Bismut(III)formiat war wenig erfolgreich. Nach 47 h Reaktionszeit konnten Oligomere mit einer relativen Molmasse von $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mittels der THF-GPC detektiert werden.

Tabelle 2.4: Molmassenaufbau der ROP mit $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ als Katalysator bei 100 °C mittels GPC-Analysen.

Zeit/min	$M_n^a / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PD
0	0	0
20	176	1.23
40	744	1.32
60	1150	1.20
90	1300	1.20
120	1450	1.16
180	1260	1.31
330	1510	1.22

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol

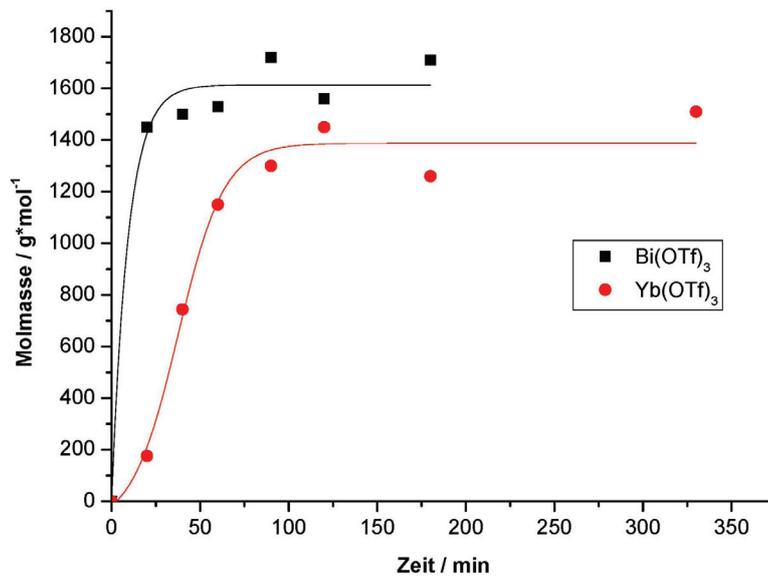


Abbildung 2.22: Vergleich der Molmasse-Zeit-Abhängigkeiten zwischen der $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ und $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ katalysierten ROP.

Man kann aus Tabelle 2.4 entnehmen, dass der Molmassenaufbau bei dieser Reaktion sehr langsam verläuft. Erst nach zwei Stunden stellt sich das Gleichgewicht der Reak-

tion ein, sodass die Molmasse konstant bleibt. Die Polymerisation läuft viel langsamer ab als die $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ katalysierten NPG gestarteten ROP von Lactonen, wie man sehr schön aus der Abbildung 2.22 entnehmen kann. Das zeigt, dass $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ diese Reaktion nicht so gut katalysiert wie $\text{Bi}(\text{OTf})_3$. Aber die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums zeigt, dass auch bei den $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ katalysierten ROP Etherbildung zu beobachten ist (Abbildung 2.23).

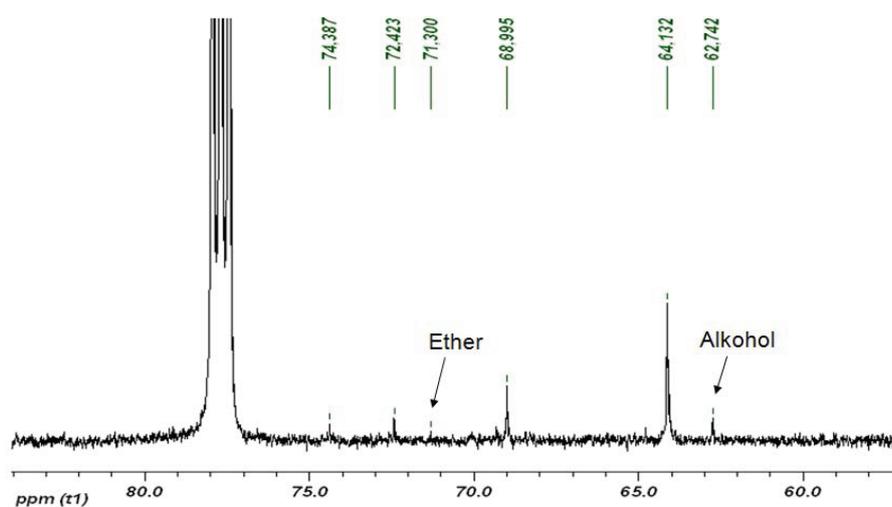
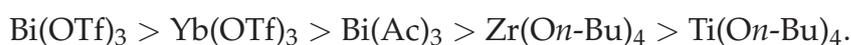


Abbildung 2.23: ^{13}C NMR Analyse der Nebenprodukte bei der ROP von TMCL mit CL mit $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ als Katalysator.

Die Versuchsreihen zeigen, dass die Diol gestartete ringöffnende Copolymerisation von TMCL mit CL mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ am effizientesten verläuft, wenn man eine Reaktionstemperatur von 60 °C wählt. Bei dieser Temperatur läuft die Polymerisation mit zufriedenstellenden Umsätzen unter Vermeidung von Nebenreaktionen ab.

Zusammenfassend lässt sich für die Wirksamkeit der getesteten Katalysatoren für die Diol gestartete ringöffnende Copolymerisation von TMCL und CL folgende empirische Reihe aufstellen, wobei Titan(IV)butoxid bereits in der Vergangenheit untersucht wurde [24]:



2.2.6 Ringöffnende Polymerisation von Lactonen in Lösung

Bislang wurde in dieser Arbeit die Polymerisationen in Substanz durchgeführt. In diesem Abschnitt soll ein möglicher Einfluss eines Lösemittels in der Polymerisation diskutiert werden.

Als Lösemittel wurde Toluol verwendet, das vorher über Natrium getrocknet worden war. Die Reaktionen wurden bei 60 °C durchgeführt. Die NPG gestartete, ringöffnende Copolymerisation von CL und TMCL wurde jeweils mit Bi(OTf)₃ und MAO in unterschiedlichen Mengen an Lösemittel durchgeführt. Die Reaktionen wurden nach 1 h gestoppt und die Anteile der Monomere miteinander verglichen. Es sollte herausgefunden werden, ob das eingesetzte Lösemittel einen Einfluss auf die Polymerisation ausübt.

Tabelle 2.5: Vergleich der Katalysatoren bei der ROP bei Änderung der Konzentration der Reaktionslösung.

Katalysator	Toluol/Gew.-%	Restmonomer/%
Bi(OTf) ₃	30	19
	100	24
MAO	30	13
	100	20

Man kann aus Tabelle 2.5 entnehmen, dass die Polymerisation in Lösung grundsätzlich einen geringeren Umsatz liefert als die Polymerisation in Substanz. Erniedrigt man die Konzentration der Reaktionslösung, so verringert sich auch der Umsatz. Das ist verständlich, da in einer geringer konzentrierten Lösung die Entfernung zwischen den Molekülen größer ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Moleküle sich treffen und miteinander reagieren sinkt, deswegen sinkt auch der Umsatz. Untersucht man die Zusammensetzung des Restmonomergemisches mittels GC/MS-Messungen (Abbildung 2.24), so stellt man fest, dass das Gemisch hauptsächlich TMCL-2 und nur noch Spuren von CL enthält. Die Polymerisierbarkeit der Lactone bleiben unverändert. Weder die Katalysatoren noch die Lösemitteln übten einen Einfluss auf die Polymerisierbarkeit der eingesetzten Lactone aus.

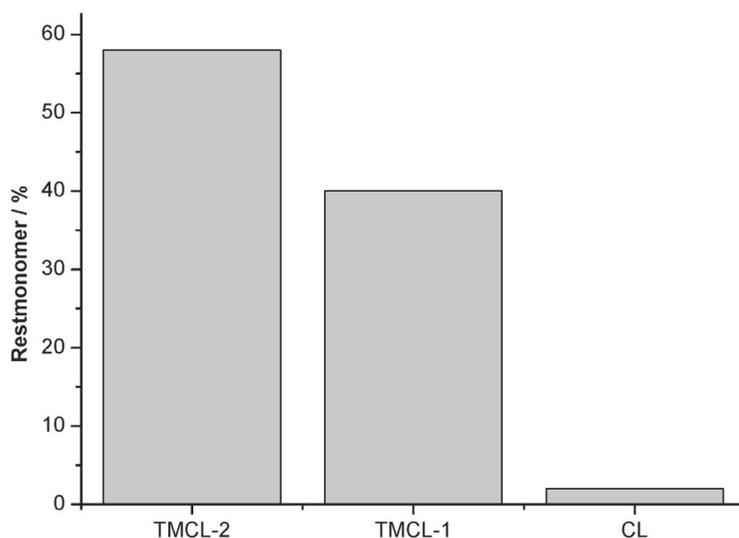


Abbildung 2.24: Zusammensetzung der Restmonomere der ROP von TMCL und CL nach 1 h Reaktionszeit bei 60 °C mit 1 mol% MAO als Katalysator.

2.2.7 ROP von Lactonen mit unterschiedlichen Diolmengen

Die Menge eines Diols als Starter für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen kann die Molmasse des gebildeten Polyesters beeinflussen, wie die Gleichung 2.4 zeigt.

$$M_{n(ber.)} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot \frac{Umsatz}{100} \cdot M \quad (2.4)$$

Man kann die theoretische Molmasse eines Polymers aus dem Umsatz der Reaktion, dem molaren Verhältnis von Monomer zum Initiator und der molare Masse des Monomers berechnen. Es soll in folgendem die theoretisch berechnete Molmasse des Produktes mit der experimentell ermittelten verglichen werden.

Je mehr Diol als Starter für die Reaktion eingesetzt wird, desto kleiner ist die relative Molmasse des Polyesters. Um experimentell herauszufinden wieviel Diol eingesetzt werden muss um Polyesterdiole eine Molmasse von ca. 2000 g·mol⁻¹ zu bekommen, wurde eine Reaktionsreihe mit variierender Diolmenge durchgeführt.

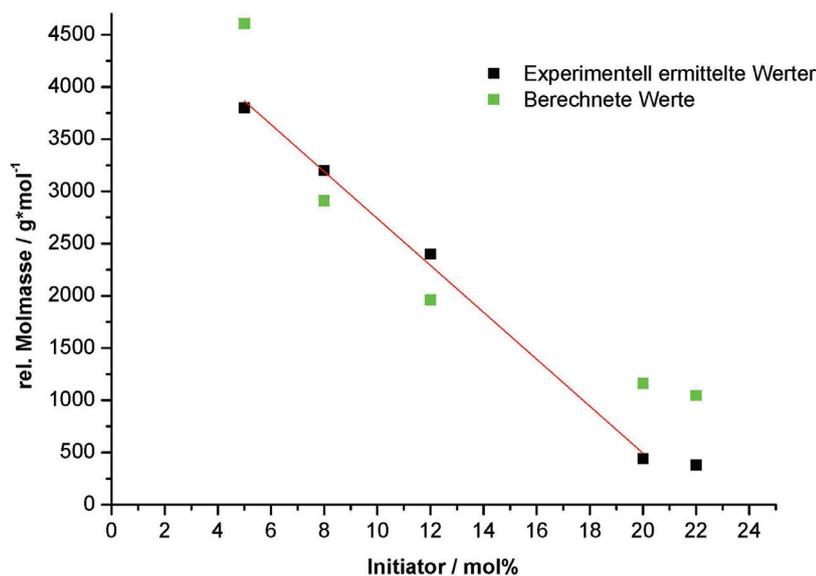


Abbildung 2.25: Abhängigkeit der Molmasse des Polyesters zur eingesetzten Initiatormenge bei der ROP von TMCL mit CL.

Es wurde Polymerisationen von TMCL und CL mit einem $[\text{CL}]/[\text{TMCL}]$ -Verhältnis von 4, cointiiert von 1,4-Butandiol (BDO) mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator durchgeführt. Hierbei variierte die eingesetzte Menge von BDO zwischen 5 und 22 mol% in Bezug auf die eingesetzten Lactone. Die Auftragung der Molmassen, mittels THF-GPC gemessen, gegen die Initiatormenge ist in Abbildung 2.25 dargestellt.

Man kann aus der Abbildung 2.25 entnehmen, dass im untersuchten Bereich die experimentell ermittelten Molmassen der Esteroligomere den berechneten Werten ganz gut entspricht. Es stellte sich heraus, dass mit einer Menge von 12 mol% Diol als Starter für die ROP von Lactonen man Oligomere mit einer relativen Molmasse von 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ synthetisieren kann. Die Polyesterdirole können als Präpolymer für die Polyurethansynthese verwendet werden. Eine andere Anwendung für diese Oligomere ist ihr Einsatz als Weichmacher. Das Thema wird im Abschnitt 2.3 diskutiert.

2.3 Copolyester als Weichmacher

In unserem Alltag kommen wir überall mit Gegenständen aus Kunststoffen in Berührung, die Weichmacher enthalten. Dabei werden in vielen Fällen den Kunststoffen Substanzen zugesetzt, die als äußere Weichmacher die Stoffe geschmeidiger machen sollen. Es werden üblicher Weise Phthalate als Weichmacher verwendet. Weil diese Substanzen Aromaten enthalten, sind sie für die menschliche Gesundheit sehr bedenklich. Aus diesem Grund ist es von Nöten nach Ersatzstoffe zu suchen, die auch als äußere Weichmacher eingesetzt werden können.

In diesem Abschnitt soll die Wirkung der hergestellten Copolyester als Weichmacher für Poly(vinylchlorid) untersucht werden. Poly(vinylchlorid) (PVC) ist amorph, hart und spröde. Die Polymerketten wechselwirken untereinander auf Grund der Polaritäten, die dadurch entstehen, dass die Chloratome partial und die Kohlenstoffe in der Polymerkette partial positiv geladen sind. Die Kompensation der Dipole führt zu einer Kettenversteifung, die diese Materialeigenschaften verursacht. Durch die Zugabe von Weichmachern wird PVC formbar und für technische Anwendungen interessant.

2.3.1 Die Glas temperatur von weichgemachten Polymeren

Theorie zur Glas temperatur

Das freie Volumen eines Kristalls oder einer Flüssigkeit kann meist definiert werden als die Volumendifferenz zwischen dem Volumen des Stoffes am absoluten Temperatur-Nullpunkt und dem beobachteten Volumen des vorgegebenen Kristalls oder der Flüssigkeit bei der eingestellten Temperatur. Das freie Volumen einer Flüssigkeit kann in zwei Teilen zerlegt werden:

- a) in einen kontinuierlichen Teil, der auf die Schwingungen der Flüssigkeitsteilchen zurückzuführen ist,
- b) in einen diskontinuierlichen Teil, der durch Leerstellen verursacht wird.

In den zwanziger Jahren zeigten *J. Frenkel*, *C. Wagner*, *W. Schottky* und *W. Jost*, dass in einem realen Kristall aus thermodynamischen Gründen Leerstellen sein müssen, damit er im stabilen Gleichgewicht sein kann. Der reale Kristall ist also ständig gesättigt

mit Leerstellen. Geht man vom flüssigen Zustand einer Materie aus und senkt die Temperatur, so nimmt das Volumen ab, weil sowohl die Zahl der Leerstellen als auch das Schwingungsvolumen abnimmt, wobei der Ordnungsgrad, also die Entropie, stetig zunimmt. Bei weiterer Abnahme der Temperatur wird oft ein Punkt erreicht, wo das Volumen unstetig abnimmt, die Flüssigkeit kristallisiert. Hierbei verschwindet der größte Teil der Leerstellen, wodurch praktisch die Ortsänderung der anderen Teilchen unterbunden wird. Die weitere Volumenabnahme des Kristalls beruht nur noch auf der Abnahme des Schwingungsvolumens.

Bei vielen Schmelzen kann man durch vorsichtiges Abkühlen die Kristallisationstemperatur unterschreiten. Wird die Temperatur weiter abgesenkt, so erreicht die Zahl der Leerstellen in der flüssigen Phase eine Größe, die praktisch einen Ortswechsel der Mehrzahl der Teilchen unmöglich macht. Der translatorische Bewegungsmechanismus ist eingefroren, die Flüssigkeit erstarrt zum Glas. Diese Temperatur wird als Glasübergangstemperatur bezeichnet. Sie ist eine Einfriertemperatur, bei der der gerade herrschende Ordnungszustand der Schmelze einfriert und mit ihm der vorliegende Sättigungsgrad der Leerstellen. Die weitere Volumenabnahme des Glases beruht dann nur noch auf der Abnahme des Schwingungsvolumens ähnlich wie im Kristall, während die Leerstellenzahl praktisch konstant bleibt.

Wirkung der Weichmacher auf die Glastemperatur der PVC-Folien

Es wurden Folien aus PVC hergestellt, die unterschiedliche Mengen an hergestellten Copolyester 4, 5 und 7 als Weichmacher enthielten. Aus der unteren Abbildung 2.26 kann man entnehmen, dass man durch einen Zusatz von 40 Gew.-% des Copolyesters zu PVC durchsichtige Folien erhält, die dehnbar, bedruckbar sind und an einer Glasoberfläche haftet.

Je nach zugesetzter Menge an Weichmacher kann man die Glastemperatur der Folien verändern. In folgendem soll die T_g -Abhängigkeit der weichgemachten PVC-Folien von der Art und Menge des Weichmachers untersucht werden.

Als erstes wurde eine Reihe von weichgemachten Folien hergestellt, wobei der zugesetzte Copolyester als Weichmacher variiert und der Massenanteil an Copolyester in den PVC-Folien konstant gehalten wurde. In der Tabelle 2.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

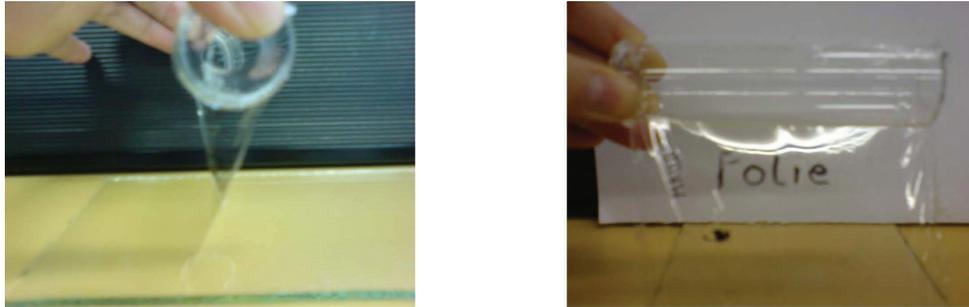


Abbildung 2.26: Mit Copolyester 7 weichgemachte, durchsichtige Folien, die an der Glasoberfläche haften (links) und bedruckbar (rechts) sind.

Tabelle 2.6: Glastemperatur der Folien F1-3 mit unterschiedlichen Weichmachern.

Folie	Copolyester	Copolyester/Gew.-%	$T_g/^\circ\text{C}$
F1	4	40	0
F2	5	40	-3
F3	7	40	-13

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, kann die Glastemperatur T_g einer PVC-Folie durch einen Zusatz von 40 Gew.-% Weichmacher sehr stark reduziert werden. Während eine nicht weichgemachte PVC-Folie eine T_g von 80 °C besitzt, kann sie durch den Zusatz von Weichmacher weit unter 0 °C herabgesenkt werden. Nicht nur durch die Menge des zugesetzten Weichmachers, sondern auch mit der Änderung der Zusammensetzung des Copolyesters kann man unterschiedlich stark die T_g der Folien beeinflussen. Es ist bemerkenswert, dass eine Erniedrigung des Anteils an TMCL im Copolyester die T_g der PVC-Folie stärker erniedrigt als ein Copolyester mit einem hohen Anteil an TMCL. Hieraus kann man entnehmen, dass die Copolyester unterschiedliche Weichmacherwirksamkeit aufweisen. Folglich kann man ableiten, dass die Affinität zwischen Weichmachermolekül und PVC bei den untersuchten Copolyestern unterschiedlich sind.

Der Copolyester 7 erzielt als Weichmacher die größte Erniedrigung der T_g von der PCV-Folie. Insofern wurde in der folgenden Folienreihe dieser Ester als Weichmacher eingesetzt. Es soll die Abhängigkeit der T_g der PVC-Folien von der Menge des eingesetzten Weichmachers untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 zusammengestellt.

Tabelle 2.7: Glastemperatur der PVC-Folien mit variierenden Mengen an Copolyester 7 als Weichmacher.

Folie	7/Gew.-%	$T_g/^\circ\text{C}$
F4	6	44
F5	10	35
F6	20	22
F7	30	3
F3	40	-13

Die Auftragung der T_g gegen den Massenanteil des Copolyesters wird in der Abbildung 2.27 gezeigt. Im gemessenen Bereich lässt sich durch die Punkte eine Ausgleichsgerade mit einer guten Regression legen, wodurch eine lineare Abhängigkeit der T_g vom Massenanteil des Copolyesters verdeutlicht wird.

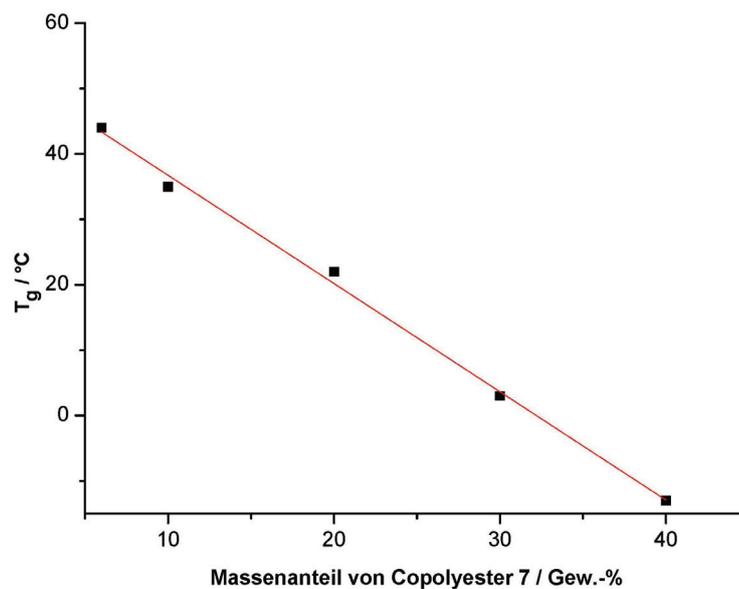


Abbildung 2.27: Abhängigkeit der T_g der PVC-Folien von dem Massenanteil an Weichmacher.

Die Ausgleichsgerade ermöglicht die Herstellung einer PVC-Folie mit einer bestimmten Glastemperatur, wo die Abhängigkeit der beiden Größen linear ist.

2.3.2 Auswertung nach Gordon-Taylor

Im Jahre 1952 wurde von *Gordon* und *Taylor* eine Beziehung zwischen der Konzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Copolymeren und der thermischen Ausdehnung der zugehörigen Homopolymeren abgeleitet [89]. Unter der Voraussetzung, dass das spezifische Volumen eines Copolymeres bei allen Temperaturen, sowohl im Glaszustand als auch in der Schmelze, eine lineare Funktion des Gewichtsbruches c ist, leitet sich die als *Gordon-Taylor-Gleichung* bekannte Beziehung Gleichung 2.5 ab:

$$(T_g - T_{gA})c_A + K(T_g - T_{gB})c_B = 0. \quad (2.5)$$

Hierbei bedeuten T_{gA} und T_{gB} die Glasübergangstemperaturen der Homopolymeren und T_g eines Copolymeres der Zusammensetzung $c_A = 1 - c_B$. Die Konstante K folgt aus den obigen Voraussetzungen (Gleichung 2.6):

$$K = \frac{\beta_B^s - \beta_B^g}{\beta_A^s - \beta_A^g} = \frac{\Delta\beta_B}{\Delta\beta_A}, \quad (2.6)$$

wobei β^s und β^g die spezifischen Ausdehnungskoeffizienten $\frac{dV}{dT}$ von Schmelze (s) und Glas (g) sind. Es wird in folgendem angenommen, dass $T_g^B > T_g^A$ ist.

Die Anwendung der *Gordon-Taylor-Gleichung* auf experimentelle Ergebnisse erfolgt am zweckmäßigsten, wenn man die Gleichung 2.5 umformt in:

$$T_g = K(T_{gB} - T_g) \frac{c_B}{c_A} + T_{gA}. \quad (2.7)$$

Trägt man gemäß der Gleichung 2.7 die Glastemperaturen der Copolymeren als Funktion von $(T_{gB} - T_g)c_B/c_A$ bzw. $(T_g - T_{gA})c_A/c_B$ auf, so sollten sich bei Gültigkeit der von *Gordon* und *Taylor* vorausgesetzten Aktivität der spezifischen Volumina Geraden ergeben, aus deren Steigung man die Konstante K bestimmen kann und deren Ordinatenabschnitt gleich der Glastemperatur des Homopolymeren T_{gA} bzw. T_{gB} ist.

Man kann diese Theorie auch auf die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Weichmachergehalt des Polymeres anwenden [25, 90]. Eine Copolymereschmelze kann man als eine mit Leerstellen gesättigte Mischung aus Kettenmolekülen und Leerstellen

beschreiben. Ebenso lässt sich eine mit einem Lösemittel bzw. Weichmacher versetzte Polymerschmelze als eine mit Leerstellen gesättigte Mischung auffassen. Sind die Glas-temperaturen vom reinen Polymer $T_{g(PVC)}$ und von reinem Weichmacher $T_{g(copo)}$ bekannt, so ist eine Auftragung der Messdaten gemäß Gleichung 2.8 möglich:

$$T_g = K(T_{g(PVC)} - T_g) \frac{c_{PVC}}{c_{copo}} + T_{g(copo)} \quad (2.8)$$

In der Abbildung 2.28 wird die Auftragung der T_g -Werte der weichgemachten PVC-Folien gegen $c_{PVC}/c_{copo} \cdot (T_{g(PVC)} - T_g)$ verdeutlicht.

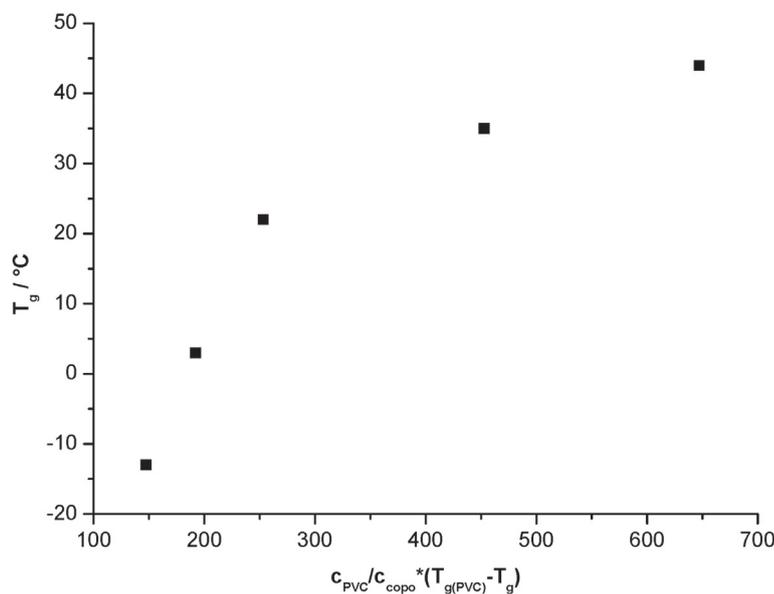


Abbildung 2.28: Glasübergangstemperaturen und thermische Ausdehnung der weichgemachten PVC-Folien.

Die Auswertung der Messdaten nach *Gordon-Taylor* zeigt, dass der Verlauf der spezifischen Ausdehnungskoeffizienten nur zu Beginn eine Linearität aufweist, dann aber zu streuen anfängt. Legt man eine Regressionsgerade durch die ersten Messdaten, so lassen sich aus der Steigung und Ordinatenabschnitt der Gerade die Konstante K mit einer Größe von 0.33 und die $T_{g(copo)}$ mit einem Wert von $-61.1 \text{ } ^\circ C$ abschätzen. Die Anwendbarkeit der *Gordon-Taylor*-Gleichung auf das untersuchte System lässt nicht über den ganzen Bereich anwenden.

Neben der Glasübergangstemperatur der PVC-Folien wurden auch ihre mechanischen Eigenschaften untersucht, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

2.3.3 Mechanische Eigenschaften der PVC-Folien

Die Bestimmung mechanischer Kenngrößen eines Polymeren dient dazu dessen Brauchbarkeit und Einsatzmöglichkeiten als Werkstoff festzustellen. Dazu wird ein Probenkörper in die Einspannklemmen der Zugprüfmaschine Zwick/Roell BTC-FR2.5TN.D09 eingespannt. Die Maschine zieht die Klemmen mit konstanter Geschwindigkeit auseinander, wobei eine Kraft auf den Probenkörper ausgeübt wird. Die Division der Zugkraft F durch den kleinsten Querschnitt A_0 des Probenkörpers vor der mechanischen Beanspruchung ergibt die zugehörige Zugspannung σ (Gleichung 2.9):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} [N \cdot mm^{-2}]. \quad (2.9)$$

Die Dehnung ϵ wird definiert als der Quotient der relativen Längenänderung $\Delta l = l - l_0$ des Zugstabes bezogen auf die ursprüngliche Länge l_0 (Gleichung 2.10):

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (2.10)$$

Bei einachsiger Dehnung ist die Zugspannung σ nach dem Hookeschen Gesetz proportional zur Dehnung ϵ . Den Proportionalitätsfaktor E bezeichnet man als E-Modul und ist eine materialspezifische Größe (Gleichung 2.11):

$$\begin{aligned} \sigma &= E\epsilon \\ E &= \frac{\sigma}{\epsilon}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Zug-Dehnungsmessungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Dehnungsrate von $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ am Gerät ausgeführt.

In der Tabelle 2.8 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst.

Tabelle 2.8: Zusammenstellung der E-Moduli der weichgemachten PVC-Folien.

Folie	Copolyester	[CL]/[TMCL] ^a	Massenanteil/Gew.-%	$E/N \cdot mm^{-2}$
F8	9	1:0	40	4.15
F3	7	4.35:1	40	19.4
F2	5	2.30:1	40	36.8
F1	4	1.12:1	40	86.3

^a: Verhältnis der eingebauten Lactone

Die Abbildung 2.29 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der verschiedenen PVC-Folien. Aus Tabelle 2.8 und aus der Abbildung kann man entnehmen, dass die Elastizität der weichgemachten Folien mit sinkendem Anteil an TMCL im Copolyester abnimmt. Der Verlauf der Kurven ist typisch für Elastomere und Thermoplasten mit hohen Anteilen an Weichmachern, wie es hier der Fall ist. Schon bei kleinen Zugkräften zeigen die Materialien relativ große Verformungen. Die Folien lassen sich weit mehr als 100% dehnen. Hierbei sieht man, dass F1, die einen Weichmacher (Copolyester 4) mit einem sehr hohen Anteil an TMCL hat, sich sogar um 200% der ursprünglichen Länge dehnen lässt. Im mittleren Bereich der Kurve der Folie F8 mit PCL (9) als Weichmacher verläuft nahezu waagrecht. Die Makromoleküle orientieren sich und es tritt infolge dieser Orientierung eine Versteifung des Materials ein. Bei weiterer Erhöhung der Kraft kommt es zum Bruch.

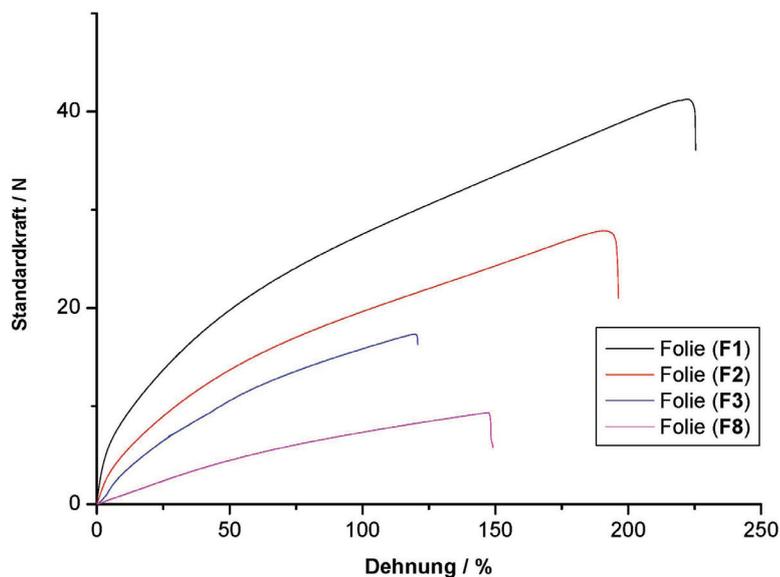


Abbildung 2.29: Dehnungsdiagramme der verschiedenen PVC-Folien

Wie die Ergebnisse der Viskositätsmessungen 2.1.3 zeigen, erhöhen die TMCL-Bausteine im Copolyester die Viskosität des Copolyesters im Gegensatz zum Homopoly(ϵ -caprolacton). Die erhöhten Kettenverschlaufungen, bedingt durch die Methylgruppen, erschweren nicht nur das aneinander vorbeigleiten der Ketten, sondern führen auch zu einer gewissen Starrheit, die sich in der Erhöhung des E-Moduls zeigt.

Der Vorteil der mit Copolyester weichgemachten PVC-Folien von der mit PCL weichgemachten PVC-Folie zeigt sich erst nach der mechanischen Beanspruchung. Wie man aus der Abbildung 2.30 sehr deutlich entnehmen kann, bleibt die PVC-Folie mit Copolyester transparent, während sich die mit PCL trübt. Der Grund dafür ist, dass die PCL-Segmente nach der mechanischen Beanspruchung und nach der Orientierung auskristallisieren und für die Trübung der Folie sorgen. Eine DSC-Messung dieser Folie zeigt eine T_m von 51 °C.



Abbildung 2.30: PVC-Folien mit PCL als Weichmacher(links) und mit Copolyester als Weichmacher(rechts)

Es konnte gezeigt werden, dass die Copolyester als äußere Weichmacher eingesetzt werden können. Ein Vergleich der Weichmacherwirksamkeit der verschiedenen Polyester zeigt, dass PCL eine höhere Wirksamkeit aufweist als die Copolyester mit TMCL-Anteilen. Je höher der TMCL-Anteil im Copolyester ist, desto schlechter ist die Weichmacherwirksamkeit. Diese Beobachtung spiegelt Regel von *K. Leilich* [26] wider, die besagt, dass ein Weichmacher mit einer hohen Weichmacherwirksamkeit selbst eine niedrige Viskosität aufweist. Trotz der besseren Weichmacherwirksamkeit des PCL ist sein Einsatz wegen der Trübung der PVC-Folie nach mechanischen Beanspruchung von Nachteil im Vergleich zu den durch Copolyester weichgemachten, transparenten Folien. Es bedarf aber noch genauere Untersuchungen, wie Langzeitstabilität etc., um sie wirklich in Produkten einsetzen zu können.

2.4 Chemie mit Methylenlactonen

Exo-Methylen Heterocyclen bieten eine sehr interessante Chemie, da die Verbindungen die Fähigkeit besitzen, sowohl radikalisch als auch ringöffnend zu polymerisieren und so den Zugang zu verschiedenen Polymerstrukturen ermöglichen. Trotz der Interessanten Chemie solcher Lactone gibt es nur wenige Berichte über die Polymerisation von α -Methylenlactonen.

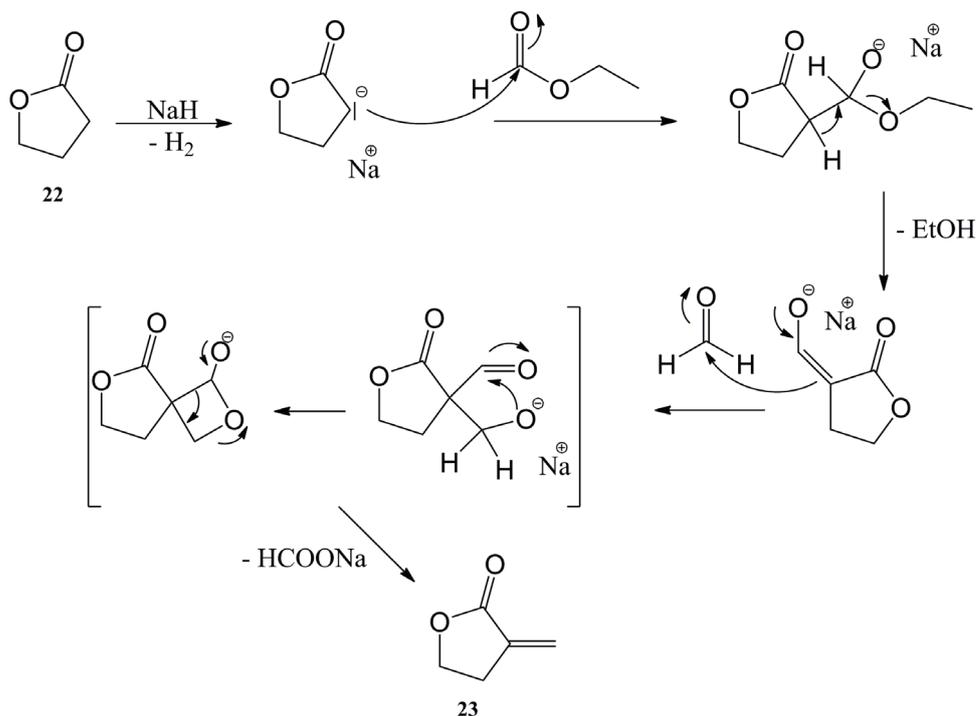


Abbildung 2.31: Mechanismus der Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton (23).

Das α -Methylen- γ -butyrolacton (MBL) ist ein wichtiger Baustein vieler Naturstoffe [95]. Dieses Lacton ist von großem wissenschaftlichen Interesse, weil es als einfacher Vertreter der Substanzklasse der natürlich vorkommenden Sesquiterpenlactonen gehört. MBL (Tulipalin A) wurde aus Tulpenzwiebeln isoliert und identifiziert [96]. Auf Grund seiner hohen und selektiven antibiotischen Wirksamkeit bietet dieses Lacton einen wichtigen Schutz für Pflanzen. Die Synthese dieser Verbindung erfolgte in der vorliegenden Arbeit in zwei Stufen, ausgehend von γ -Butyrolacton nach einer Vorschrift von Jenkins et al. (Abbildung 2.31) [95, 97]. Die zweistufige Synthese läuft über

eine Deprotonierung von γ -Butyrolacton, Kondensation von Ethylformiat und Kondensation von Formaldehyd am aktivierten Lacton. Auf diesem Weg konnte **23** in einer kurzen Synthese mit guten Ausbeuten (ca. 40%) für die weiteren Untersuchungen hergestellt werden.

Bislang ist in der Literatur nur radikalische Reaktionen des MBLs bekannt. Die erste radikalische Polymerisation dieses Lactons wurde in einem Patent von McGraw (1953) beschrieben [99]. Akkapeddi et al. untersuchten 1979 sowohl die radikalische als auch die anionische Polymerisation von α -Methylen- γ -butyrolacton, welches als cyclisches Analogon des Methylmethacrylats betrachtet werden kann [100, 101]. Untersuchungen zur Copolymerisationen mit anderen Monomeren, wie Styrol oder Methylmethacrylat folgten [102]. Ueda und Pittman erforschten systematisch die radikalische Polymerisation von exocyclischen Methylenlactonen mit verschiedenen Ringgrößen, solche wie das α -Methylen- γ -butyrolacton oder α -Methylen- δ -valerolacton, in den 80er Jahren [103–105]. In den letzten Jahren gibt es ein Wiederaufleben des Interesses an der Chemie dieses Lactons [106–108]. Untersuchungen über Polymerisation von höher-gliedrigen α -Methylenlactonen sind selten, da die Synthese solcher Verbindungen nicht trivial ist. S. Kobayashi et al. berichteten jedoch über die enzymatische ROP von α -Methylenmacrolide und anschließende radikalische Vernetzung des erhaltenen Polyesters [109, 110].

In der Literatur wurden die Polymerisationen des α -Methylen- γ -butyrolactons auf Grund seiner Löslichkeit in Substanz oder in organischen Lösemitteln, wie Toluol oder DMF durchgeführt. Eine Polymerisation in Wasser als Lösemittel, was wesentlich umweltfreundlicher und weniger gesundheitsschädlicher wäre, konnte nicht realisiert werden. Das Wasserlöslichkeitsproblem dieses Lactons kann aber leicht durch eine Komplexierung mittels eines Wirts wie Cyclodextrin erzielt werden.

2.4.1 Komplexierung von Methylenbutyrolacton

α -Methylen- γ -butyrolacton löst sich in organischen Lösemitteln, wie THF, CHCl_3 , auf und bildet mit Wasser eine Emulsion. Jedoch ist das Lacton als Gastmolekül für β -CD geeignet. Statt β -CD wurde in der Arbeit RAMEB-CD (**24**) verwendet, da die Substanz eine höhere Löslichkeit im Wasser aufweist. Zur Analyse der Komplexierung wurden die hydrodynamischen Durchmesser des RAMEB-CD in Wasser und des Komplexes in

Wasser miteinander verglichen. Hierzu wurden Lösungen jeweils mit einer Konzentration von $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Wasser angefertigt und mittels Dynamische Lichtstreuungsmessungen (DLS) untersucht. Die Analyse der hydrodynamischen Durchmesser zeigt, dass der Einschlusskomplex von MBL (**23**) in RAMEB-CD (**24**) in wässriger Lösung eine größere Dimension aufweist als der Wirt in der gleichen Umgebung, wie die Abbildung 2.32 verdeutlicht.

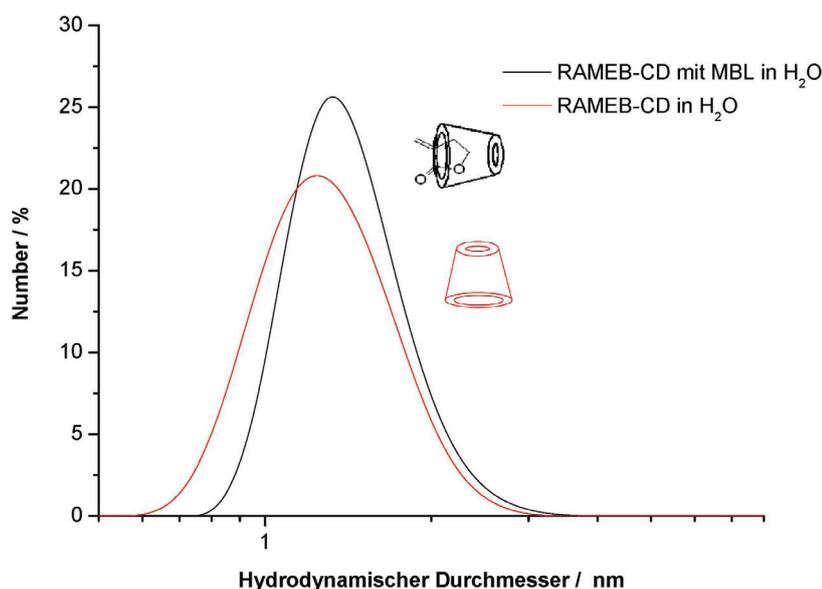


Abbildung 2.32: Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser des Wirtes (**24**) mit dem Komplex.

Außerdem wurde die Bildung des Einschlusskomplexes von MBL **23** in RAMEB-CD in Wasser mittels 2D ROESY-Spektroskopie nachgewiesen. Das 2D NMR-Spektrum (Abbildung reffig:2D) zeigt Kopplungen zwischen Protonen des Gastes (MBL) mit den Protonen des Wirtes (RAMEB-CD). Durch die Bildung von Einschlusskomplexen zwischen dem Lacton **23** und dem RAMEB-CD wird es wasserlöslich und es lässt sich eine radikalische Fällungspolymerisation von MBL (**23**) in Wasser durchführen. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2.34 dargestellt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein farbloser Niederschlag abfiltriert. Das gebildete Polymer (**25**) wurde offensichtlich nicht mehr von RAMEB-CD komplexiert und fiel daher unlöslich in Wasser aus.

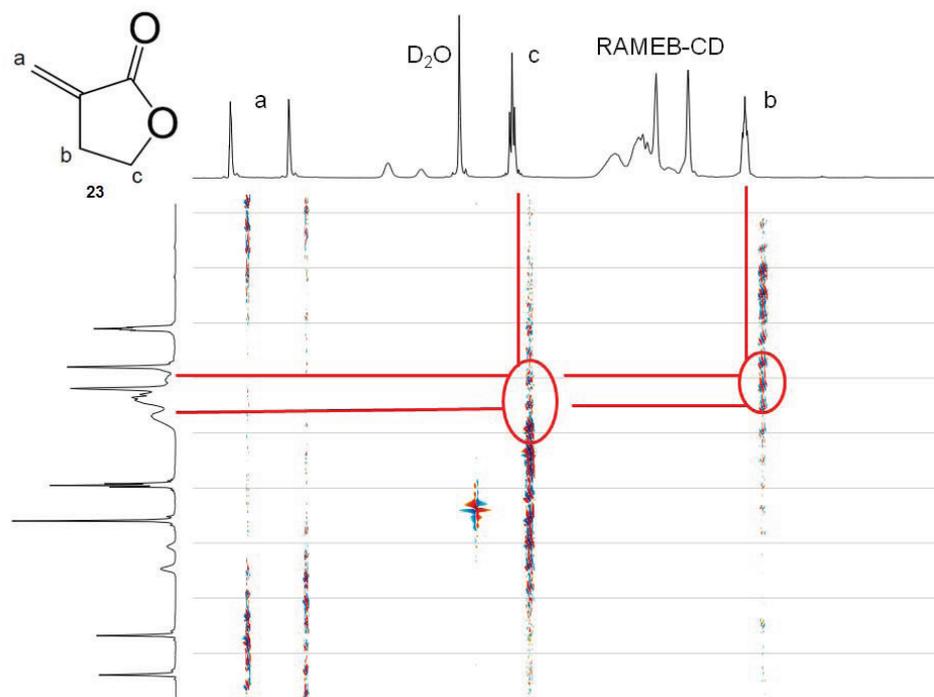


Abbildung 2.33: 2D NMR-Spektrum von dem Einschlusskomplex zwischen RAMEB-CD und MBL.

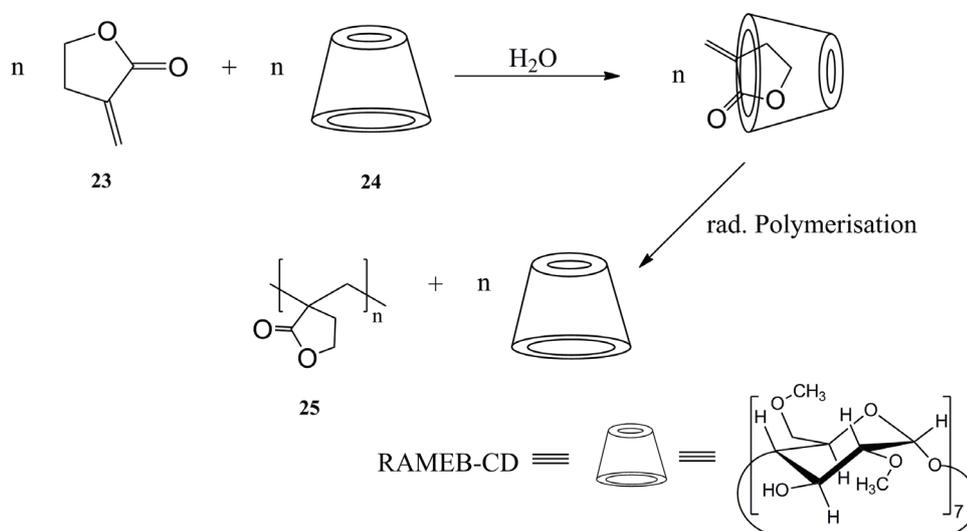


Abbildung 2.34: Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation von 23 in Wasser.

Das erhaltene Polymer 25 (Ausbeute: 44%) ist ein farbloser Feststoff mit einer Molmasse von $28\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.4.2 Methylen-trimethylcaprolactone

α -Methylen- ϵ -caprolacton wurde bereits in der Literatur beschrieben [111] und kann nicht durch die oben beschriebene einfache Zweistufensynthese hergestellt werden, da es vorher zur Ringöffnung kommt. Die Neigung zur Ringöffnungsreaktion ist bei den Trimethylcaprolactonen nicht so ausgeprägt wie beim ϵ -Caprolacton. Insofern wurde in der vorliegenden Arbeit erfolgreich die Synthese von Methylen-trimethylcaprolacton nach der zweistufigen Syntheseroute durchgeführt (Abbildung 2.35).

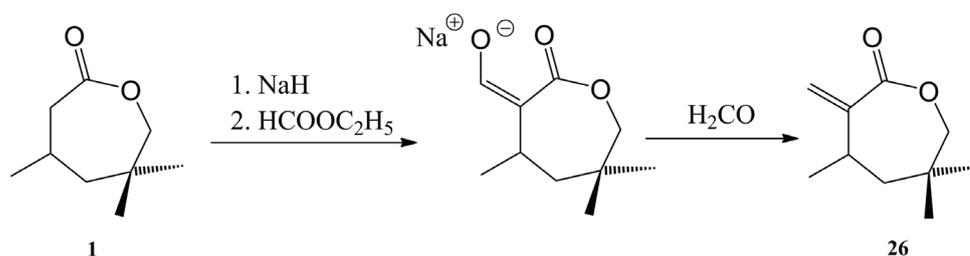


Abbildung 2.35: Reaktionsschema der Synthese von Methylen-trimethylcaprolactonen (26).

Von den beiden TMCL-Isomeren (1 und 2) konnte nur das TMCL-1 (1) erfolgreich umgesetzt werden. Die α -Position bei diesem Lacton ist offensichtlich weniger sterisch beansprucht als beim TMCL-2 (2), welches zwei Methylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zur α -Position besitzt.

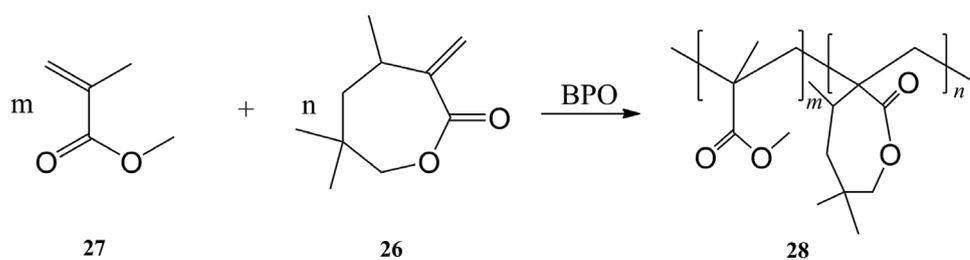


Abbildung 2.36: Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation von 27 mit 26.

Die Doppelbindung am Lacton kann radikalische Reaktionen eingehen. In der vorliegenden Arbeit wurde die radikalische Copolymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) (27) untersucht. Der Einbau dieses MTMCL (26) in Poly(methylmethacrylat) (PMMA) kann die T_g dieses Polymers (28) beeinflussen. Die Polymerisation wurde mit Dibenzoylperoxid (BPO) als Initiator nach dem in Abbildung 2.36 dargestellten

Reaktionsschema durchgeführt. Es wurde ein [MMA]/[MTMCL]-Verhältnis von 3 eingesetzt. Das erhaltene Copolymer besitzt eine relative Molmasse von 31600 g mol^{-1} . Ein Vergleich der T_g von **28** mit dem PMMA (**27a**) zeigt, dass durch den Einbau von **26** die T_g des Homopolymers (**27a**) um ca. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $103 \text{ }^\circ\text{C}$ sinken.

Die Synthese von α -Methylenlactonen und ihre anschließenden radikalischen Polymerisationen wurde in diesem Abschnitt diskutiert. Die ROP von solchen Lactonen soll nun im Abschnitt 2.5 thematisiert werden.

2.5 Transparente Polyesternetzwerke

Elastische, transparente Bikomponentnetzwerke mit Shape-Memory-Effekten können durch Vernetzungsreaktionen von ungesättigten Polyestern mit Methacrylaten synthetisiert werden. In diesem Abschnitt sollen Copolyester aus α -Methylen- γ -butyrolacton (MBL) (23) und ϵ -Caprolacton (3) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen mittels ROP hergestellt werden. Abhängig von der Zusammensetzung des Copolyesters können sowohl mechanische Eigenschaften des Materials als auch die Glastemperatur variiert werden.

2.5.1 Synthese von ungesättigten Copolyestern durch ROP

Ungesättigte Polyester sind schon seit langem in der Literatur bekannt und sind von großen kommerziellen Interessen [93, 94]. Sie werden konventionell durch Polykondensationsreaktionen von Diolen mit Maleinsäureanhydriden hergestellt.

Ungesättigte Polyester, bei denen die Doppelbindung entlang der Polymerhauptkette liegt, z. B. durch den Einbau von Maleinsäure, haben allerdings den Nachteil, dass die Doppelbindungen sehr elektronenarm sind. Das führt dazu, dass sie nur mit solchen Comonomeren umgesetzt werden können, deren Doppelbindungen elektronenreich sind, wie z. B. Styrol oder Vinylethern. Nachteile eines solchen Systems sind der unangenehme Geruch und die Belastung der Atmosphäre mit gesundheitlichen Folgen. Eine Vernetzung mit geruchsarmen Substanzen, wie beispielsweise den höhermolekularen hochreaktiven Acrylaten, ist mit diesen ungesättigten Polyestern nicht möglich und nicht bekannt. Ihre Anwendung ist deswegen eingeschränkt.

Eine Polykondensation von Itaconsäuren mit Diolen führt zu Polyestern mit Doppelbindungen an dem α -C-Atom, wodurch radikalische Reaktionen mit Acrylaten möglich wären [112]. Jedoch können durch Polykondensationen unter üblichen Bedingungen keine Polyester mit genügend hohen Molekulargewichten erzielt werden [113]. Polyesterketten lassen sich an den Kettenenden methacrylieren, wodurch auch vernetzbare Materialien hergestellt werden können [42]. Der Nachteil dabei ist, dass die Ketten noch ein hohes Maß an Flexibilität besitzen, welche die mechanische Stabilität und die Belastbarkeit dieser Materialien beeinträchtigt. Eine gute Möglichkeit, um die Hauptkettenbeweglichkeit abzusenken, ist die Einführung von Doppelbindungen in die Polyesterhauptkette.

Die ringöffnende Homo- und Copolymerisation von α -Methylen- ϵ -caprolacton wurde untersucht [111]. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, MBL (**23**) ringöffnend zu polymerisieren und es so in einen Polyester einzubauen, weil die Tendenz zum Ringschluss bei solchen Lactonen sehr ausgeprägt ist.

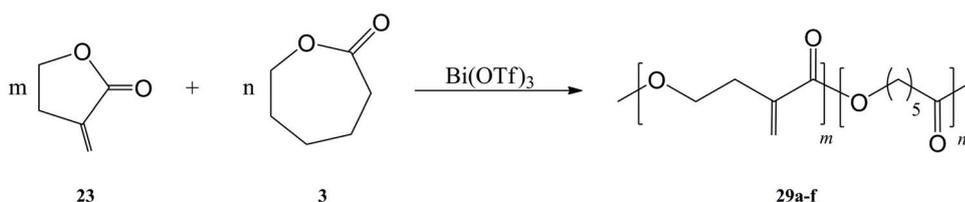


Abbildung 2.37: Eine Synthesemöglichkeit von ungesättigten Polyestern **29** durch ROP.

In der vorliegenden Arbeit wurde MBL (**23**) mit CL (**3**) durch ROP katalysiert mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ copolymerisiert (Abbildung 2.37). Es konnte durch Vorversuche von **23** mit zahlreichen Katalysatoren, wie z. B. Novozym 425, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$ festgestellt werden, dass die ROP nur mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ mit Erfolg läuft. In Tabelle 2.9 sind die synthetisierten Copolyester und ihre Eigenschaften zusammengestellt. Der Umsatz von MBL (**23**) in der ROP ist geringer als das deutlich reaktivere **3** unter der angewendeten Reaktionsbedingungen. Der molare Anteil an MBL im synthetisierten Copolyester wurde durch Auswertung des ^1H NMR Spektrums bestimmt. Dabei wurde die Fläche des Peaks des H-Atoms von der Doppelbindung im MBL (Singulets bei 5.55 und 6.17 ppm) mit der Fläche des Peaks des H-Atoms von der $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ im CL (Triplet bei 2.29 ppm) verglichen. Da die Peaks der Exo-vinyliden-Wasserstoffatome (f in der Abbildung 2.38) die gleiche Fläche aufweisen wie die der H-Atome der $-\text{OCH}_2-$ (h in der Abbildung 2.38) oder der $-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}=\text{CH}_2)-$ (g in der Abbildung 2.38), kann man schließen, dass die Doppelbindung erhalten geblieben ist und für weitere Reaktionen, wie eine radikalische Reaktion, zur Verfügung steht. Die relativen molare Masse M_n der Copolyester sind im Bereich von $10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Das Homopolymer Poly(ϵ -caprolacton) kristallisiert im Bereich von 58-65 °C. Bei reinen kristallinen Stoffen gilt grundsätzlich $T_m^0 = \Delta H_m / \Delta S_m$, wobei ΔH_m die molare Schmelzenthalpie und ΔS_m die molare Schmelzentropie sind. Polymere sind keine morphologisch einheitlichen Stoffe. Freie Kettenenden oder Comonomere können wie „Verunreinigungen“ wirken, weil sie nicht in das Kristallgitter eingebaut werden können. Aus diesem Grund verursacht ihre Anwesenheit eine Schmelzpunktniedrig-

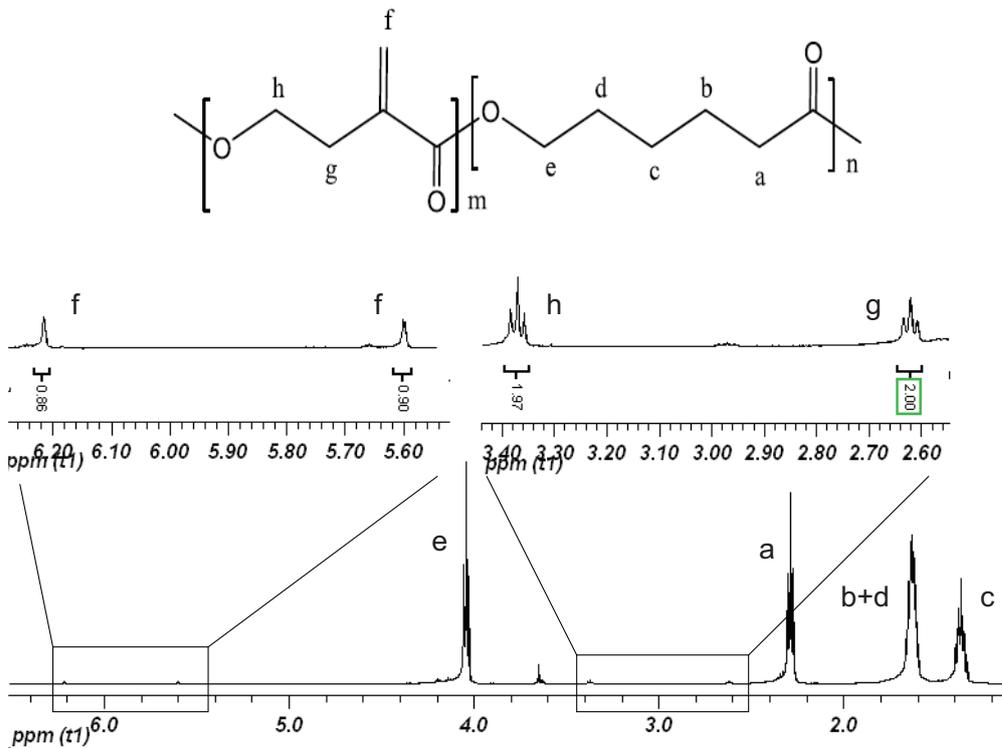


Abbildung 2.38: ¹H NMR von Poly(MBL-co-CL) (29d) in CDCl₃.

gung. In diesem Fall gilt eine, nach van't Hoff abgeleitete Gleichung, für den erniedrigten Schmelzpunkt T_m (Gleichung 2.12).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m} - \ln a \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m} - \ln \chi_{CL} \quad (2.13)$$

Hierbei sind T_m^0 die Schmelztemperatur für Polymere unendlicher Kettenlänge und von vollständiger Kristallinität, R die Gaskonstante, ΔH_m die molare Schmelzenthalpie pro Monomereinheit und a die Aktivität der kristallinen Komponente [114]. Bei einer Anwesenheit von geringen Mengen an nichtkristallinem Material ist a in guter Näherung durch χ_{CL} , den Molenbruch der kristallinen Komponente, zu ersetzen (Gleichung 2.13).

Tabelle 2.9: Eigenschaften der ungesättigten Copolyester (**29a-f**).

	[CL]/[MBL]	$\ln \chi_{CL}$	$M_n^a / 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PD ^a	$T_m^b / ^\circ\text{C}$	Ausbeute/%
29a	1	0.94	4.1	2.3	43.5	40
29b	1.5	0.31	6.77	2.6	49.9	58
29c	3	0.22	7.25	1.8	51.8	56
29d	5	0.05	12.5	1.5	52.3	48
29e	20	0.01	16.6	1.5	53.5	68
29f	50	0.006	13.7	1.5	53.7	52

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol *b:* Mittelwert aus den 2. und 3. Heizzyklen bei den DSC-Messungen

Bei den synthetisierten Copolyestern stören die amorphen MBL-Segmente die Kristallisation. Folglich kann die Schmelztemperatur des Copolyesters umso mehr erniedrigt werden, je höher der Anteil des MBL im Polyester ist. Die Gleichung 2.12 beschreibt den Einfluß einer amorphen Komponente in einem Copolymer auf den Schmelzpunkt des kristallinen Materials.

Die Auftragung der Reziproke der Schmelztemperatur der Copolyester **29a-f** gegen den negativen natürlichen Logarithmus der Molenbrüche des CL im Copolymer (Abbildung 2.39) ergibt eine Ausgleichsgerade. Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse kann man die Schmelztemperatur $T_m^0 = 53.6 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lit. [115] $T_m^0 = 55 \text{ }^\circ\text{C}$) entnehmen. Aus der Steigung der Geraden lässt sich ΔH_m berechnen, der Wert beträgt hier $69.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die hergestellten Poly(α -methylen- γ -butyrolacton)-co-(ϵ -caprolacton) (**29a-f**) eignen sich für radikalische Vernetzungsreaktionen, auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird.

2.5.2 Chemische Vernetzung der ungesättigten Copolyester

Die im Abschnitt 2.5.1 synthetisierten Copolyester **29** tragen Doppelbindungen, die mit elektronarmen Doppelbindungen wie die der Methacrylaten reagieren können. In dieser Arbeit wurden die Copolyester mit Methacrylsäure-2-ethoxyethylester (**30**) und mit Methacrylsäure-furfurylester (**31**) zu Polymernetzwerken vernetzt (Abbildung 2.40). Da die Netzwerke nicht kristallin sind, sind diese vernetzten Materialien transparent.

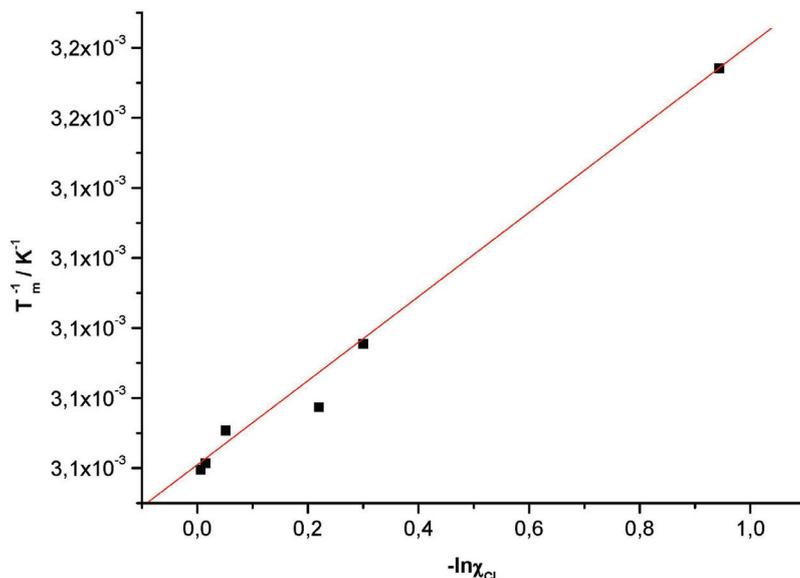


Abbildung 2.39: Abhängigkeit zwischen der reziproken Schmelztemperatur $\frac{1}{T_m}$ und der negativen natürlichen Logarithmus $\ln \chi_{CL}$ im Copolyester **29**.

Die T_g der Homopolymere von **30** und **31** betragen jeweils 2 °C und 240 °C. Sie wurde herab gesenkt durch den steigenden Anteil an ungesättigten Copolyester **29a** (Tabelle 2.10). Aus diesem Grund kann man annehmen, dass der Polyester wie ein Weichmacher wirkt. Die mechanischen Eigenschaften der Shape-Memory Polymere (SMPs) wurden durch Zug-Dehnungsmessungen untersucht. Die Materialien finden möglicherweise Anwendung im medizinischen Bereich als Implantate. Um die Bedingungen im menschlichen Körper nachzuahmen, wurden daher die Zug-Dehnungsmessungen bei 37 °C durchgeführt. Abhängig von der Menge des Copolyesters im Netzwerk wurde die Elastizität des vernetzten Materials verändert (Abbildung 2.41). Mit der Erhöhung der Menge an Copolyester wurde eine Steigerung des Vernetzungsgrades erzielt, welches eigentlich zu einer Erniedrigung der Elastizität führen sollte. Erstaunlicherweise erreichte man das Gegenteil. Da der Copolyester die Rolle eines Weichmachers einnimmt, erniedrigt sich das Elastizitätsmodul von 1.75 (**32b**) auf 1.12 N·mm⁻² (**32c**) (Abbildung 2.41).

Die Polymernetzwerke **32a-d** zeigen interessante Shape-Memory-Effekte, die von der Übergangstemperatur T_{trans} des transparenten Materials abhängen. Die Abbildung 2.42 zeigt eine Fotoserie über den Shape-Memory-Effekt des Polymernetzwerkes **32b** als ein Beispiel. T_{trans} ist abhängig von der Glasübergangstemperatur T_g einer Substanz. Wird die

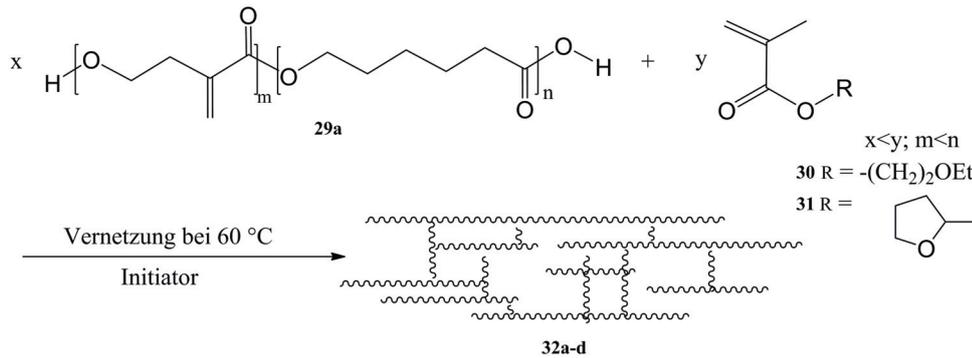


Abbildung 2.40: Reaktionsschema der Vernetzung von Poly(MBL-co-CL) (**29a**) mit Methacrylaten.

Tabelle 2.10: Zusammenstellung der Eigenschaften der Polymernetzwerke **32a-d**.

Polymernetzwerk	[30]/[31] ^a /Gew.-%	[29a] ^b /Gew.-%	T_g /°C
32a	1:1	2	29
32b	1:0	2	-3
32c	1:0	20	-20
32d	1:0	67	-26

a: Mischungsverhältnis der Methacrylaten *b*: Menge des Copolyesters bezogen auf die Methacrylaten

T_g eines SMP erhöht, so steigt auch die T_{trans} . Oberhalb der T_g eines SMP ist eine Deformierung wie Dehnung möglich. Kühlt man das SMP unter die T_g dieses Materials, so kann es in einer temporären Form eingefroren werden (Abbildung 2.42, $t = 0$ min). Wird das SMP über die T_g erwärmt, so kehrt es automatisch in die ursprüngliche Form zurück (Abbildung 2.42, $t = 5-17$ min). In dieser Arbeit wurde die Änderung der T_g des SMP **32** einerseits durch die Variation der Menge des zugesetzten ungesättigten Copolyesters **29a** erreicht, andererseits durch eine Mischung von Methacrylaten (**30** und **31**). Wird beispielsweise eine Mischung aus **30** und **31** zur Vernetzung eingesetzt, so kann die T_g von **32a** auf 29 °C erhöht werden.

Ungesättigte Polyester konnten durch ROP synthetisiert und vernetzt werden. Zum ersten Mal wurde MBL ringöffnend polymerisiert. Die anschließende radikalische Vernetzung mit Methacrylaten führte zu Polymernetzwerken, die Shape-Memory-Effekte aufweisen. Die Eigenschaften dieser Netzwerke können je nach Anforderungen in der Anwendung angepasst werden.

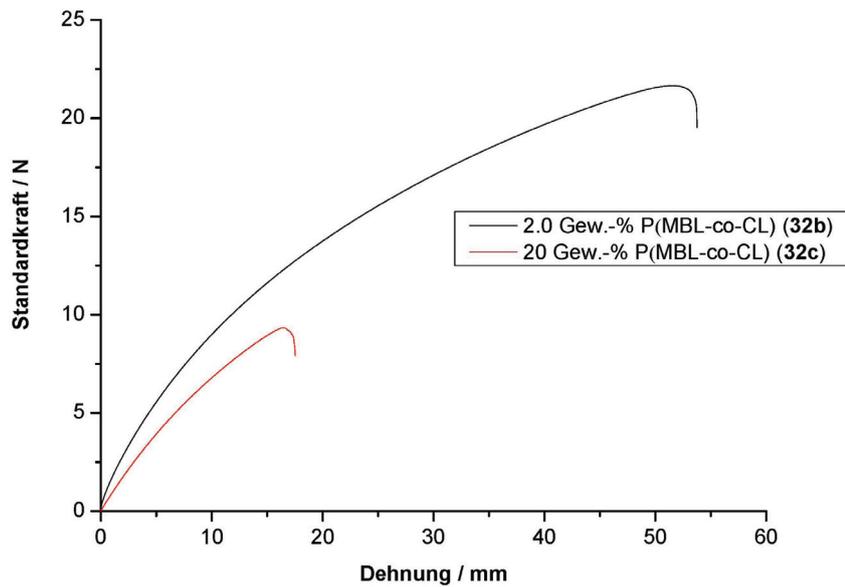


Abbildung 2.41: Zug-Dehnungsmessungen von 32b und 32c bei 37 °C mit einer Dehnungsrate von $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

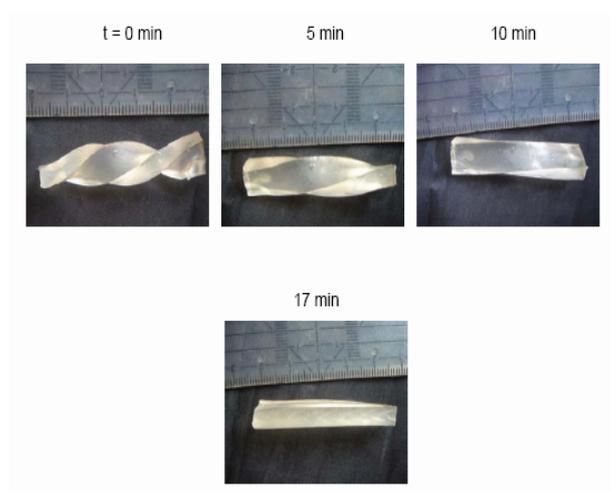


Abbildung 2.42: Fotoserie über den Shape-Memory-Effekt des Polymernetzwerks 32b (von links nach rechts der Übergang von einer temporären Form in die Ursprungsform bei Raumtemperatur nach Verdrillung und Einfrieren bei -20 °C abhängig von der Zeit).

2.6 Katalytische Transferhydrierung

Hydrierungsreaktionen können nicht nur klassisch mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden. Ein eleganter und sicherer Weg bietet die katalytische Transferhydrierung.

2.6.1 Theorie und Mechanismen

Anders als bei klassischen Hydrierungen mit Wasserstoffgas sind bei katalytischen Transferhydrierungen Reagenzien notwendig, die Wasserstoff *in-situ* erzeugen können. Es können Substanzen wie Ameisensäure, Cyclohexen, 1,4-Cyclohexadien, Hydrazin, Isopropanol, Phosphinsäure, Phosphinate sowie Natriumborhydrid als Wasserstoffspender dienen. Sie werden zusammen mit Edelmetallkatalysatoren eingesetzt, wobei Palladium oder Platin die Wasserstoffübertragung bereits unter milden Reaktionsbedingungen katalysieren.

Die Formulierung eines allgemeinen Mechanismus für die katalytische Transferhydrierung gestaltet sich als eine schwierige Aufgabe, weil sich die Mechanismen je nach Wasserstoff-Donor unterscheiden. Aber es wird vermutet, dass alle katalytische Transferhydrierungen nach einem Reaktionsschema ablaufen, welches in der Abbildung 2.43 dargestellt ist.

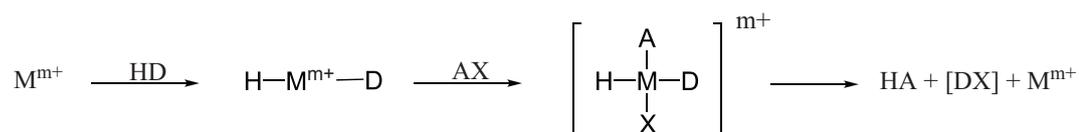


Abbildung 2.43: Allgemeines Reaktionsschema der katalytischen Transferhydrierung.

An einem Metallzentrum M^{m+} mit $m = 0, 1, 2$ können sowohl ein Wasserstoff-Donor (HD) als auch ein Wasserstoff-Akzeptor (AX) addiert werden. Genauso wie bei dem Mechanismus der klassischen Hydrierung kann es in diesem Fall durch die gleichzeitige Bindung des H-Donors und H-Akzeptors zu einem Wasserstoff-Transfer führen. Das hat zur Folge, dass der H-Donor oxidiert wird, während das Substrat reduziert wird. Das Metall bildet sich zurück nach der Eliminierung des hydrierten Produktes HA und der Elemente X und D, sodass es für den nächsten Katalysezyklus wieder zur

Verfügung steht. Aus Cyclohexen bzw. Methylcyclohexen entstehen Benzol bzw. Toluol nach der Oxidation. Der vermutete Mechanismus der heterogenen katalytischen Transferhydrierung einer C-C-Doppelbindung wird in der Abbildung 2.44 anhand der Hydrierung eines Olefins mit 1-Methyl-1-cyclohexen als H-Donor verdeutlicht.

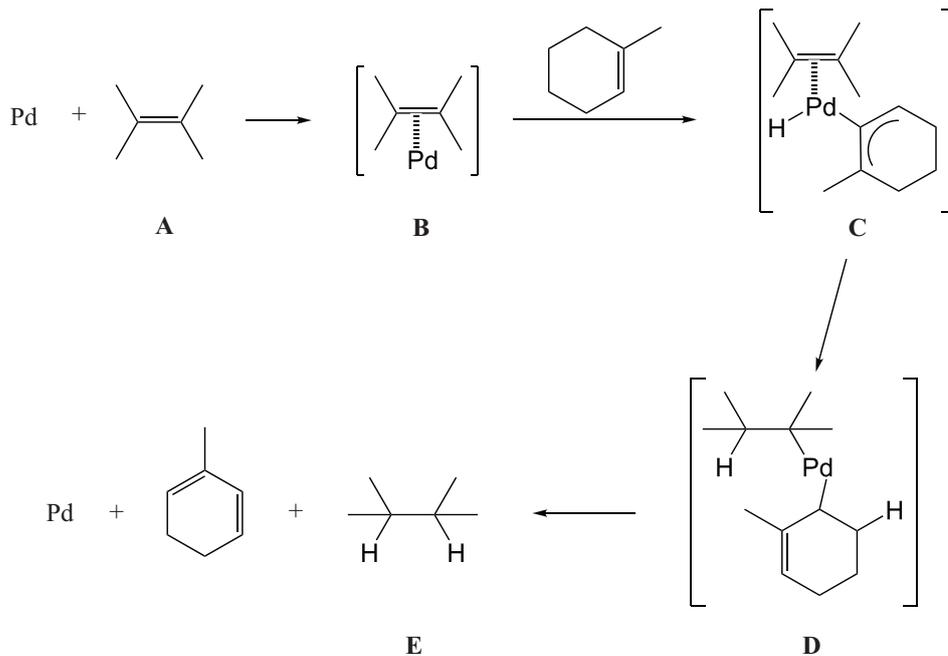


Abbildung 2.44: Mechanismus der katalytischen Transferhydrierung eines Olefins mit 1-Methyl-1-cyclohexen an elementarem Palladium [67].

Das Olefin **A** wird im ersten Schritt über einen π -Komplex an die Metalloberfläche koordiniert, was zur Struktur **B** führt. Der H-Donor 1-Methyl-1-cyclohexen wird gleichzeitig auch an die Metalloberfläche gebunden. Das Palladium insertiert sich zwischen einem der Doppelbindung benachbarten C-Atom des H-Donors und dem H-Atom, wodurch eine kovalente Pd-H-Bindung entsteht (Struktur **C**). Anschließend findet eine Übertragung des H-Atoms an das Olefin statt. Nach der Hydropalladierung des Olefins (Struktur **D**) geht die Doppelbindung des Olefins auf, wobei an einem Ende das Pd mit dem H-Donor-Rest hängt und an anderem Ende das vom 1-Methyl-1-cyclohexen stammende H-Atom. Im nächsten Schritt wird dem H-Donor ein weiteres H-Atom abgespalten und an der Pd-Oberfläche adsorbiert. Nach der Übertragung dieses H-Atoms an das ehemalige Olefin und der Desorption des Alkans **E** von der Metalloberfläche verbleiben Palladium und das nach der Dehydrierung entstandene

1-Methyl-1,4-cyclohexadien, die für einen weiteren Hydrierungszyklus zur Verfügung stehen.

Die Verwendung von Methylcyclohexen als H-Donor bei der katalytischen Transferhydrierung in der Mikrowelle wurde 2006 bereits von Chapman et al. erforscht [65–67]. Es hat sich gezeigt, dass Alkohole wie Methanol oder Ethanol als Lösemittel für die Reduktion von Nitroaromaten am vorteilhaftesten ist. Palladium auf Aktivkohle sorgt nicht nur für den Wasserstofftransfer, sondern auch für ein selektives und schnelles Aufheizen unter Mikrowellenstrahlung. Aktivkohle absorbiert sehr stark die Mikrowellen, wird sehr schnell und sehr stark aufgeheizt und kann die Wärme an das Reaktionsgemisch weiterleiten.

2.6.2 Hydrierung von Benzylidenbutyrolacton

α -Benzyliden- γ -butyrolacton (**34**), das nach Literaturvorschrift [116] synthetisiert worden war, wurde in der vorliegenden Arbeit analog zu den von Chapman et al. durchgeführten Experimenten in der Mikrowelle hydriert (Abbildung 2.45). Die Reaktion wurde in Ethanol als Lösemittel durchgeführt, bei 100 °C mit einer maximalen Leistung von 100 W. Die Ausbeute liegt bei 56%.

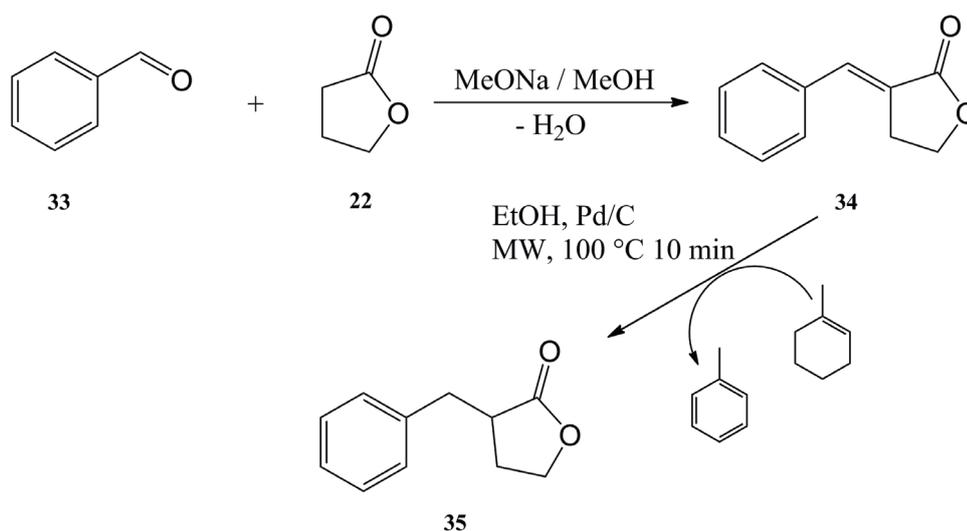


Abbildung 2.45: Synthese und mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung von **34**.

Das erhaltene Produkt **35** wurde anschließend mit CL (**3**) ringöffnend copolymerisiert. Die Abbildung 2.46 stellt das Reaktionsschema dar. Der Einbau von α -Benzyl- γ -butyrolacton-Einheiten lässt sich nicht nur NMR-spektroskopisch durch die Aromaten-Peaks nachweisen, sondern auch durch DSC-Messungen. Durch die Copolymerisation wird die Schmelztemperatur des PCL-Homopolymers (**9**) von 60 °C auf 52 °C erniedrigt.

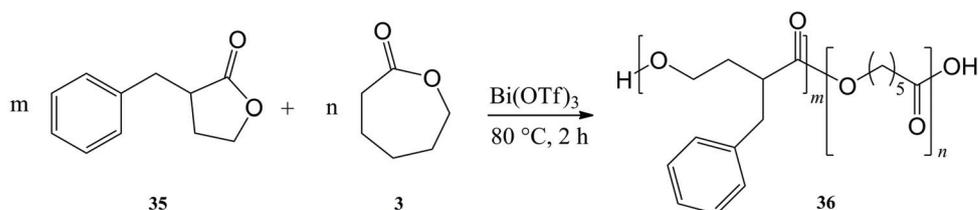


Abbildung 2.46: Ringöffnende Copolymerisation von **3** und **35**.

2.6.3 Allgemeines zur Hydrierung von Nitroaromaten

Die katalytische Hydrierung von Nitroaromaten ist eine wichtige Synthesemethode zur Herstellung von aromatischen Aminen. Industriell in großen Maßstäben werden Substanzen wie Anilin und Toluidin durch katalytische Hydrierung hergestellt (Abbildung 2.47).



Abbildung 2.47: Allgemeines Reaktionsschema der katalytischen Hydrierung nitroaromatischer Verbindungen.

Für die katalytische Transferhydrierung des Nitrobenzols mit Cyclohexen unter Pd-Katalyse wird in der Literatur folgender Mechanismus vorgeschlagen. Die Reduktion von Nitroaromaten zu aromatischen Aminen verlaufen über aromatische Nitrosoverbindungen und Arylhydroxylamine als Zwischenprodukte, die je nach Reduktionsmittel und Reaktionsbedingungen selektiv auf einer dieser Stufen anhalten lassen.

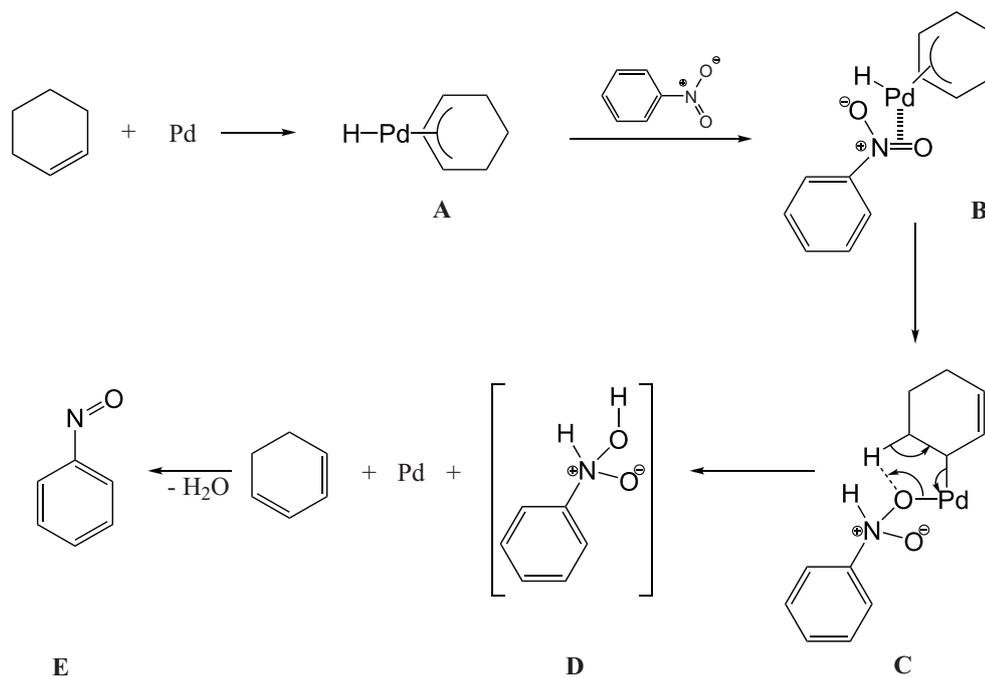


Abbildung 2.48: Reduktion von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol [67].

Im ersten Schritt wird Cyclohexen an die Pd-Oberfläche koordiniert (Struktur **A**) (Abbildung 2.48). Durch den Entzug eines Wasserstoff-Atoms von einem der Doppelbindung benachbarten C-Atom, welches ebenso an Pd adsorbiert ist, entsteht eine kovalente Pd-H-Bindung. Im nächsten Schritt wird Nitrobenzol an die Metalloberfläche als π -Komplex gebunden (Struktur **B**). In der folgenden Hydropalladierung wird das Pd-Atom an den Sauerstoff der N-O-Doppelbindung gebunden. Das H-Atom, das an Cyclohexen gebunden war, bindet sich kovalent an den Stickstoff (Struktur **C**). Anschließend wird dem H-Donor ein weiteres Wasserstoff-Atom entzogen, welches eine kovalente Bindung zu dem zuvor an das Pd gebundene Sauerstoffatom eingeht. Die Zwischenstufe **D** entsteht dann nach Abspaltung des Cyclohexadiens und des Palladiums, aus der das Nitrosobenzol **E** durch Wasserabspaltung gebildet wird.

Reduziert man **E** zum Phenylhydroxylamin **H** (Aggildung 2.49), so verläuft die Reaktion ebenso über einen π -Komplex **F** sowie die Zwischenstufe **G**. Unter milden Bedingungen bildet sich die dritte Doppelbindung im Cyclohexadien-Ring auf Grund der Triebkraft zur Bildung eines aromatischen Systems. Die Reduktion von Phenylhydroxylamin **H** zum Anilin **K** benötigt die heterolytische Spaltung der N-O Bindung und verläuft daher nach einem geringfügig modifizierten Mechanismus. Als erstes wird

wie im ersten Reaktionsschritt in Abbildung 2.48 ein Cyclohexenmolekül an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Auch hier bindet sich **H** über einen π -Komplex an die Metalloberfläche (Struktur **I**). Die Zwischenstufe **J** entsteht durch die Abspaltung eines Wassermoleküls. Anilin **K** wird anschließend durch die Abtrennung von Cyclohexadien gebildet.

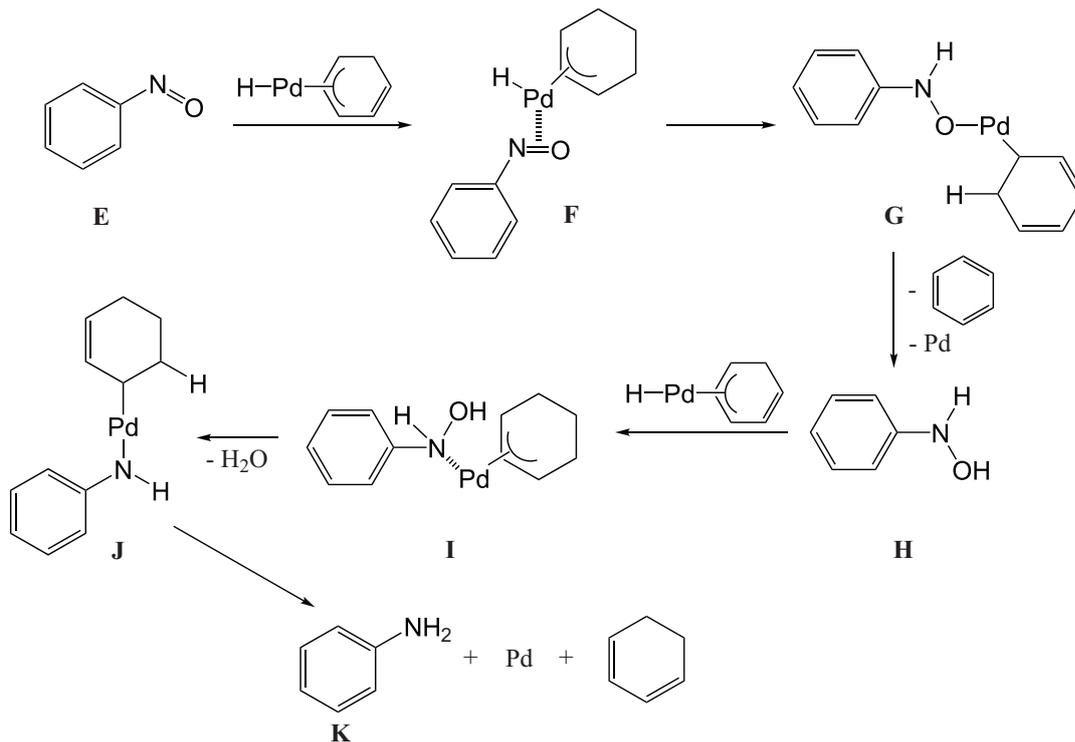


Abbildung 2.49: Reduktion von Nitrosobenzol zu Anilin [67].

Die Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen verläuft stark exotherm. Zur Vermeidung einer thermischen Zersetzung der Nitroverbindung muss die freiwerdende Reaktionswärme sorgfältig abgeführt werden. Bei Verbindungen, die mehrere Nitrogruppen tragen, kann die Reaktion explosionsartig verlaufen. Um die Gefahr zu verringern arbeitet man deswegen vorzugsweise unter milden Reaktionsbedingungen, mit niedrigen Temperaturen bzw. Drücken, mit geringen Mengen an Katalysator. Die Reaktionen werden in Lösung durchgeführt. Es werden häufig niedrigere Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, als Lösemittel verwendet. Bei schwerlöslichen Substanzen kommen auch Aceton, THF oder Dioxan in Frage.

2.6.4 Hydrierung von Nitroaromaten

α -(*p*-Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton (**37**) wurde wie in der Literatur beschrieben in zwei Stufen synthetisiert (Abbildung 2.50) [119]. In Abbildung 2.51 ist das FT-IR-Spektrum dieser Verbindung zu sehen. Die Peaks der N-O-Schwingungen bei 1339 und 1533 cm^{-1} sind ganz deutlich zu sehen. Die Hydrierung erfolgte in einer Mikrowelle der Firma CEM mit Ethanol als Lösemittel. Während der Transferhydrierung wird die Nitrogruppe zum Amin reduziert, gleichzeitig wird die Doppelbindung am Butyrolacton zur Einfachbindung reduziert.

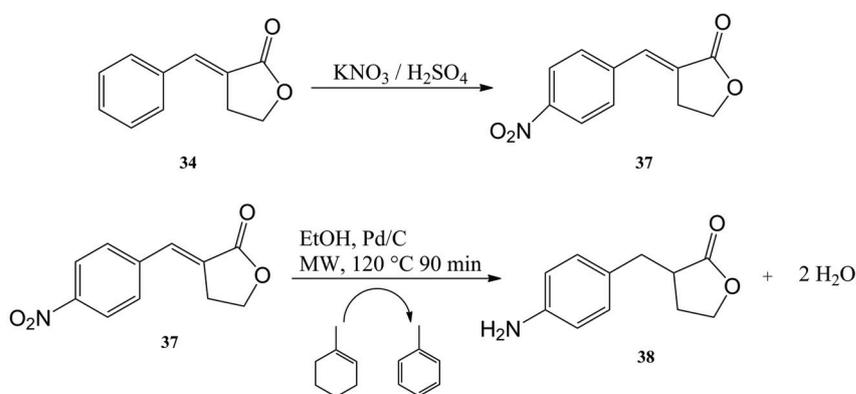


Abbildung 2.50: Mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung von **37**.

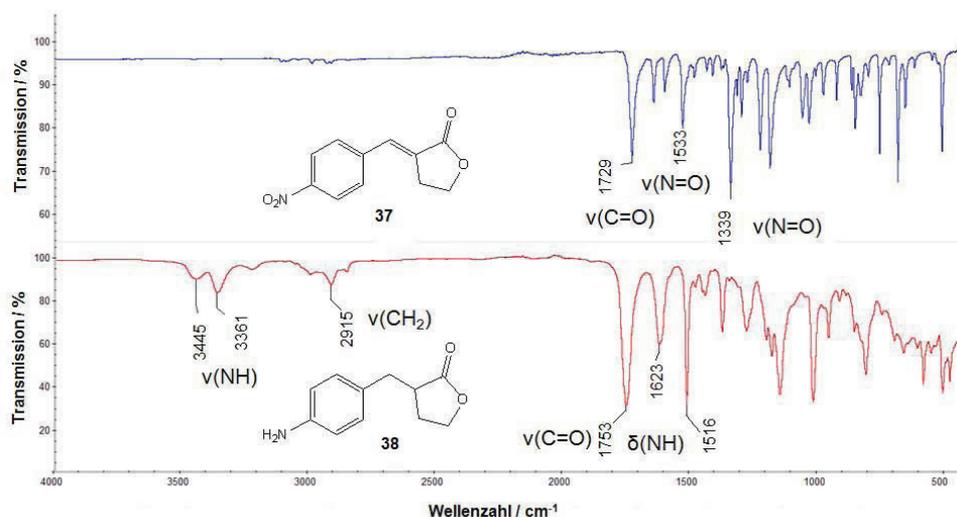


Abbildung 2.51: FT-IR-Spektren von **37** (blaue Kurve) und **38** (rote Kurve).

Ein Vergleich der IR-Spektren (Abbildung 2.51) der Nitroverbindung (rote Kurve) und der reduzierten Verbindung (violette Kurve) zeigt, dass die beiden Nitro-Banden bei 1533 cm^{-1} (asymmetrische NO_2 -Valenzschwingung) und 1339 cm^{-1} (symmetrische NO_2 -Valenzschwingung) verschwinden und zwei neue Banden für die N-H-Valenzschwingungen (3390 cm^{-1}) bzw. N-H-Deformationsschwingung (1616 cm^{-1}) des entstandenen Amins sichtbar werden.

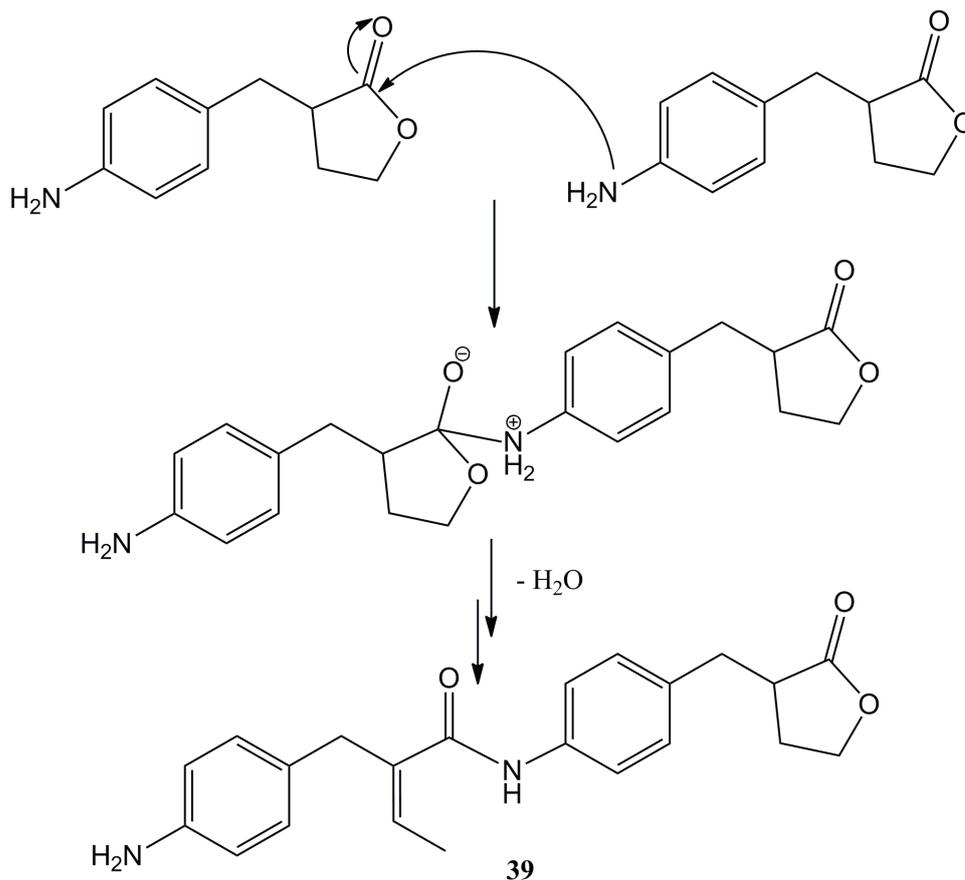


Abbildung 2.52: Mikrowellenunterstützte Amidierung von 38.

Die erhaltene Aminogruppe kann mit der Lactoneinheit eines anderen Moleküls reagieren, sodass Amidbindungen geknüpft werden und eine Oligomerisierung erfolgt (Abbildung 2.52). Die Reaktion erfolgt unter Mikrowellenbestrahlung. Die Amidierung unter Mikrowellenbestrahlung läuft bei sehr hohen Temperaturen mit kurzer Reaktionszeit ab. Die Reaktion läuft ohne Zusatz von Katalysatoren ab. Nach 4 Minuten bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ und 100 W unter Mikrowellenbestrahlung kann man bereits im FT-IR-Spektrum die Bildung der Amidbindung sehen (Abbildung 2.53).

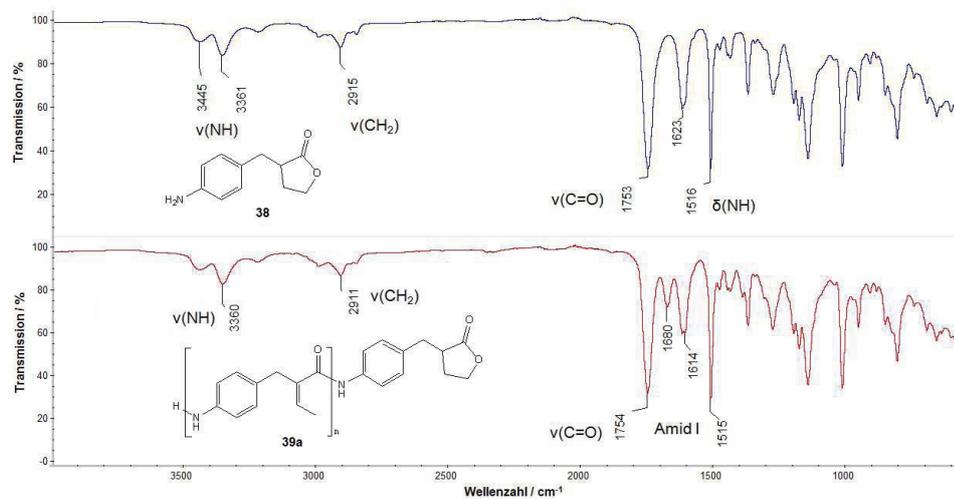


Abbildung 2.53: FT-IR-Spektren von **38** (blaue Kurve) und Oligoamide (**39**) (rote Kurve).

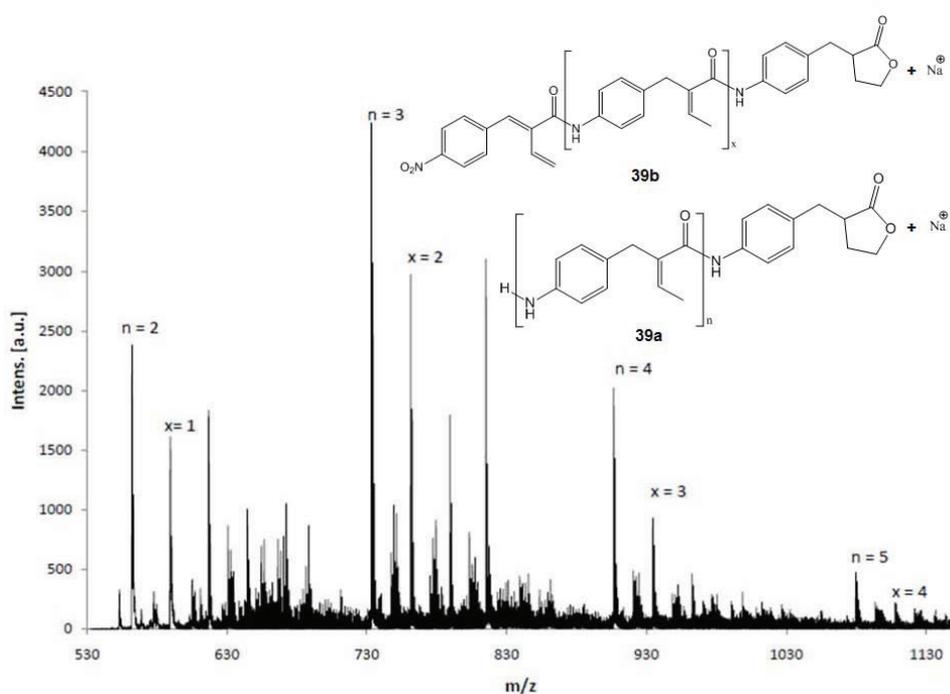


Abbildung 2.54: MALDI-TOF-Spektrum von Oligoamide **39a** und **39b**.

Auch im MALDI-TOF-Spektrum kann man die Oligomerisierung der Amine erkennen. Da das Edukt noch von der Nitroverbindung **37** verunreinigt ist, kann man im Spektrum Signale der Oligomere der Sorte **39a** und **39b** sehen.

Die Reduktion von α -(*p*-Nitrobenzyliden-) γ -butyrolacton (**37**) konnte mittels katalytische Transferhydrierung unter Mikrowellenbestrahlung erfolgreich durchgeführt werden. Die Amidierung des Amins in der Mikrowelle führte zu Oligomerisierungen. Diese Amide konnten mittels FT-IR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Analyse identifiziert werden. Sie eignen sich als Makromonomere für eine ringöffnende Polymerisation mit Lactonen.

3 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Diol gestartete ringöffnende Polymerisation und Copolymerisation von Trimethylcaprolactonen (TMCL) mit ϵ -Caprolacton (CL) intensiv untersucht. Es wurden zahlreiche Lewis-Säuren, wie Titan(IV)butoxid, Zirkonium(IV)butoxid, Bismut(III)formiat, Bismut(III)acetat, Bismut(III)trifluormethansulfonat und Ytterbium(III)trifluormethansulfonat als Katalysator eingesetzt. Die Kinetiken der jeweiligen Reaktionen wurden mittels HPLC-Messungen und GC/MS-Analysen untersucht. Bismut(III)trifluormethansulfonat wurde unter den vielen Lewis-Säuren als der effizienteste Katalysator evaluiert, weil mit ihm die beschriebene ROP die besten Umsätze lieferte. Außerdem wurde die Polymerisation optimiert und die günstigsten Reaktionsbedingungen gefunden, wobei Umsatz maximiert und Nebenreaktion minimiert wurden. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und einer Reaktionszeit von 1 h konnten Umsätze von über 95% der Lactone in der ROP erzielt werden.

Eigenschaften wie Schmelztemperatur und Viskosität der synthetisierten Copolyester wurden untersucht und mit herkömmlichen Poly(ϵ -caprolactonen) verglichen. Der Einbau von TMCL in die Polyesterkette erniedrigt zwar die Schmelztemperatur, erhöht aber im Gegenzug die Viskosität der Copolyester im Vergleich zu Homo-poly(ϵ -caprolacton). Der Grund für dieses Verhalten sind die Methylgruppen von TMCL, die auf der einen Seite die Kristallisation erschweren, auf der anderen Seite aber die Verknäuelung der Polymerketten verstärken und somit die Viskosität erhöhen. Die Polyesterdirole als Präpolymer finden Anwendung in der PU-Chemie

Die Anwendung der hergestellten Copolyester aus TMCL (**1** und **2**) und CL (**3**) als äußere Weichmacher für Poly(vinylchlorid) wurde untersucht. Es wurden weichgemachte PVC-Folien (**F1-F8**) mit unterschiedlichen Copolyestern als Weichmacher und

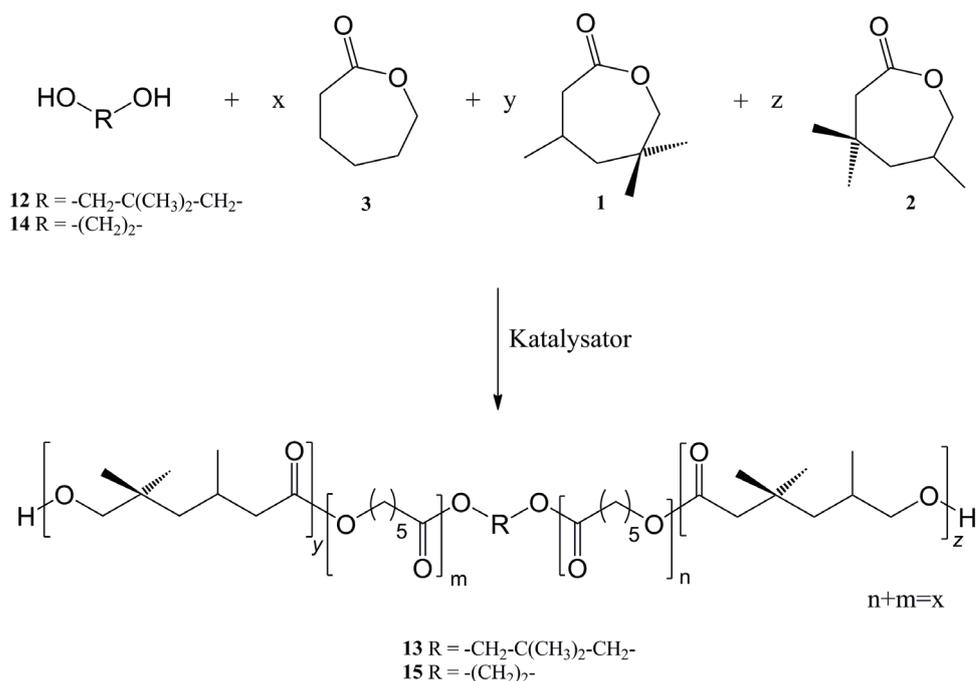


Abbildung 3.1: Allgemeines Reaktionsschema der Diol gestarteten ringöffnenden Copolymerisation von TMCL und CL.

Weichmachergehalt hergestellt. Der Einfluss des Weichmachers auf die Glasübergangstemperatur der Folien wurde erforscht. Außerdem wurden mechanische Eigenschaften, wie die Elastizität, mittels Zug-Dehnungsmessungen analysiert.

α -Methylenlactone sind aufgrund ihrer Bifunktionalität ein interessantes Monomer. Es kann sowohl radikalische als auch ringöffnende Reaktionen eingehen. In der vorliegenden Arbeit wurden α -Methylen- γ -butyrolacton (**23**) und α -Methylen-trimethylcaprolacton (**26**) nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Durch die Komplexierung mit RAMEB-CD konnte **23** in Wasser radikalisch polymerisiert werden. Die ringöffnende Polymerisation und Copolymerisation dieses Lactons mit ϵ -Caprolacton (**3**) wurden in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt. Der Einfluss der MBL-Einheiten im Copolyester **29** auf die Schmelztemperatur des Copolyesters wurde untersucht. Außerdem wurde die Gültigkeit der nach van't Hoff abgeleiteten Gleichung 2.13 überprüft.

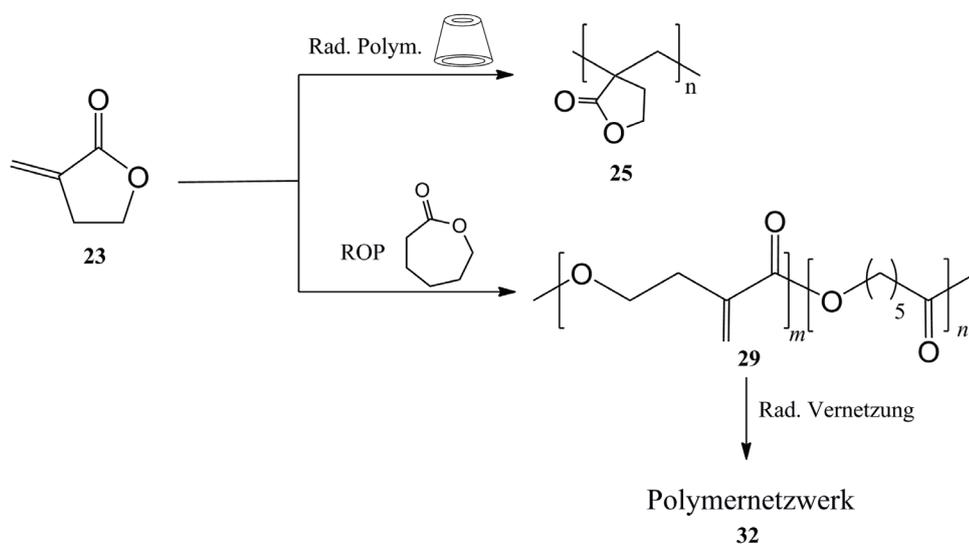


Abbildung 3.2: Unterschiedliche Polymerisation von MBL (23) und anschließender Vernetzung.

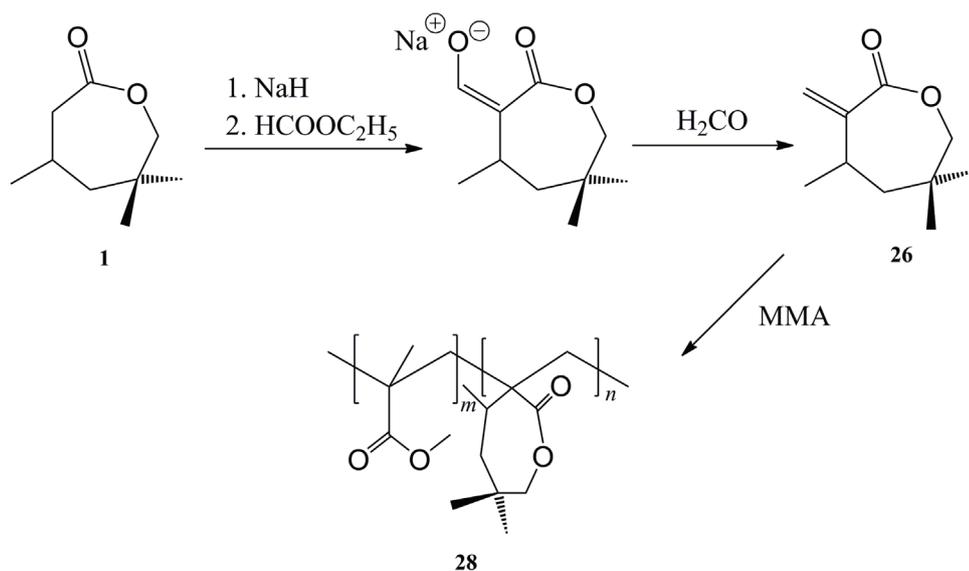


Abbildung 3.3: Reaktionsschema der Synthese von 26 und anschließender Polymerisation.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen α -Methyltrimethylcaprolacton (26) zu synthetisieren. Auch die radikalische Polymerisation mit MMA wurde erfolgreich durchgeführt.

Durch die ROP von MBL (23) mit CL (3) wurden ungesättigte Polyester 29 synthetisiert, deren Doppelbindungen für anschließende Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen. Es wurden transparente Polymernetzwerke 32 aus den Polyestern durch radikalische Vernetzung mit Methacrylaten hergestellt. Mechanische Eigenschaften, wie die Elastizität, und Glasübergangstemperatur dieser Polymernetzwerke konnten durch die Zusammensetzung der Edukte und die Wahl des Methacrylats eingestellt werden. Zusätzlich konnte man Shape-Memory-Effekte an den Polymernetzwerken feststellen.

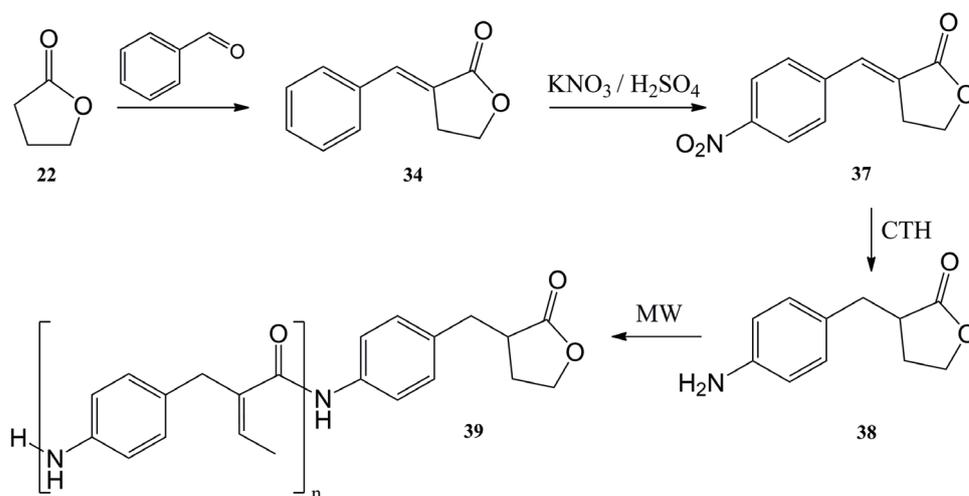


Abbildung 3.4: Reaktionsschema zur Synthese von Oligoamiden.

Mittels Aldolkondensation von γ -Butyrolacton (22) mit Benzaldehyd konnte α -Benzyliden- γ -butyrolacton (34) synthetisiert werden. Die Nitrierung dieses Lactons führte zu α -(*p*-Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton (37), welches man durch eine katalytischen Transferhydrierung unter Mikrowellenbestrahlung zum entsprechenden Amin 38 reduzieren konnte. Diese bifunktionelle Verbindung konnte unter Mikrowellenbestrahlung zu Amiden 39 oligomerisiert werden.

In dieser Dissertationsarbeit wurden die in 1.6 gestellten Aufgaben und Ziele erreicht. Das Trimethylcaprolactongemisch und die α -Methylenlactone besitzen noch viele interessante Aspekte, wie z. B. die ROP von α -Methyltrimethylcaprolacton, die zu weiteren Forschungen in diesem Gebiet führen. Die transparenten Polymernetzwerke mit den Shape-Memory-Effekten können Anwendung als Implantate in biomedizinischen Bereichen finden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Die benötigten Chemikalien werden käuflich erworben. Das Trimethylcaprolacton wurde von der Firma Evonik Industries AG zur Verfügung gestellt. Soweit nicht anders vermerkt, werden die Chemikalien ohne Aufreinigung zur Synthese eingesetzt.

DLS-Messungen werden an einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments mit einem He-Ne-Laser (633 nm, 4 mW) durchgeführt. Als Lösemittel wird destilliertes Wasser verwendet. Die Konzentration der Proben beträgt $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Proben werden vor der Messung durch einen $0.45 \mu\text{m}$ PET Filter filtriert. Die Messungen werden bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgt mittels Malvern Instruments Software DTS v5.02.

DSC-Analysen werden an einem TC15 TA Controller der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten betragen $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Es werden drei Aufheiz- bzw. Abkühl-Zyklen durchlaufen. Für die Auswertung wird jeweils der zweite Aufheizvorgang herangezogen.

Die **FT-IR-Spektren** werden mit Hilfe eines Nicolet 6700 Fouriertransformations-IR-Spektroskops bei Raumtemperatur gemessen.

GC/MS-Analysen werden an einem Thermo Trace DSQ und ESI-MS Finnigan LCQ Deca Instrument durchgeführt. Die Ionisierung der Proben zur Aufnahme der Massenspektren erfolgt durch EI.

GPC-Messungen werden in THF als Lösemittel bei Raumtemperatur an einem System bestehend aus einer Waters 510 Pumpe und einem Probensammler der Firma SFD

durchgeführt. Die Flussrate beträgt $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Es wird eine Vorsäule der Porosität 100 \AA sowie drei Hauptsäulen der Porosität $10\,000$, $1\,000$, und 100 \AA , bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzyl-Copolymer, verwendet. Ein Waters 468 Turnable Absorbance Detektor und ein Waters 410 Differential Refraktometer dienen als Detektoren. Es wird im Bereich von 580 bis $1\,186\,000$ Daltons mit Polystyrol-Standards von Polymerlabs kalibriert.

GPC-Messungen in DMF als Lösemittel werden mit einem GPC MAX VE2001 der Firma Viskotek mit einem Säulenset aus einer Viskotek HHR-H Vorsäule ($6 \text{ mm}\times 4 \text{ cm}$) sowie zwei Viskotek TSK GMHHR-M Trennsäulen ($7.8 \text{ mm}\times 30 \text{ cm}$) durchgeführt. Als Detektoren werden Viskotek VE 3500 RI Detektor und ein Viskotek Viscometer Model 250 verwendet. Es wird bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Flussrate von $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ eluiert. Zur universellen Kalibrierung werden Polystyrol-Standards verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgt mit der Software OmniSEC 4.0.

Die **HPLC-Messungen** werden an einer Anlage der Fa. Biotek Kontron Instruments vom Typ System 525 unter Verwendung eines Dioden Array Detektors des Typs 540 durchgeführt. Es wird eine Säule der Fa. Techsphere vom Typ ODS-2- 5μ mit einer Länge von 125 mm und einem inneren Durchmesser von 4.6 mm eingesetzt. Als Eluent werden verschiedene Acetonitril/Ethanol/Wasser-Mischungen unter isokratischen Bedingungen mit einem Eluentenvolumenstrom von $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet. Die Auswertungen erfolgen mit der Software Kroma Systems 2000.

Die **MALDI-TOF-massenspektroskopischen Untersuchungen** werden an einem Bruker Ultraflex TOF durchgeführt, welches mit einem Stickstoff-Laser (3 ns Pulszeit, $\lambda = 337 \text{ nm}$) ausgestattet ist. Soweit nicht anders angegeben werden alle Messungen im Linearmodus aufgezeichnet. Chloroform dient als Lösemittel. Als Matrix wird 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol) wahlweise mit Natriumfluoracetat verwendet.

Die **Mikrowellenunterstützten Synthesen** werden in der Labormikrowelle DiscoverTM S-Klasse der Firma CEM durchgeführt. Das System arbeitet mit einer Frequenz von 2.45 GHz und hat eine maximale Leistung von 300 Watt . Es verfügt über eine gekoppelte Temperatur- und Druckkontrolle (max. 20 bar). Als Temperatursensor wird eine IR-Temperatursonde verwendet. Die Reaktionen werden in geschlossenen Systemen in 10 bzw. 35 mL Druckviolen aus Pyrexglas durchgeführt.

An einem Bruker Advance DRX500 FT-NMR-Spektroskop werden $500 \text{ MHz } ^1\text{H}$ - bzw. 2D- und $125 \text{ MHz } ^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die

angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen werden für CDCl_3 auf TMS und für DMSO-d_6 und D_2O auf das Signal des Lösemittels als internem Standard bezogen.

Die **rheologischen Messungen** werden mit einem Rheometer des Typs Mars II der Firma Thermo-Fisher-Scientific vorgenommen. Es wird ein Platte-Platte-Aufbau mit PP35Ti ($D = 35 \text{ mm}$) verwendet. Die Temperatur wird mittels eines Thermostaten DC30/K10 der Firma Thermo-Fisher-Scientific geregelt. Die Experimente werden im Rotationsmodus durchgeführt.

Zug-Dehnungsmessungen werden an dem Gerät Zwick/Roell BTC-FR2.5TN.D09 ausgeführt. Die Proben hatten die Form eines Quaders ($5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur bzw. einer Temperatur von $37 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und die Dehnungsrate betrug $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2 Kalibrierung der HPLC

Von den untersuchten Monomeren werden zuerst über Verdünnungsreihen Standards mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen von 10 bis $110 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ im Lösemittelgemisch Acetonitril/Wasser/Ethanol hergestellt. Trägt man die aus den HPLC-Messungen über den RI-Detektor erhaltenen Peakflächen der Absorption gegen die Konzentration des Standards auf, so erhält man die Kalibrierungsfunktion des Systems. Es besteht bei niedrigen Konzentrationen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Absorptionsintegral und der Monomerkonzentration. Deshalb werden all Proben soweit verdünnt, dass sich die Konzentrationen durch eine lineare Kalibrierfunktion berechnen lassen. Für Messungen in verschiedenen Lösemittelgemischen werden unterschiedliche Kalibrierungsfunktionen ermittelt.

4.3 Allgemeine Durchführung der kinetischen Untersuchungen mittels HPLC-Messungen

Die Untersuchungen der Reaktionskinetiken werden wie folgt durchgeführt:

Zu verschiedenen Zeitpunkten der Polymerisation werden Proben entnommen und der Restmonomergehalt in der Reaktionslösung über HPLC-Messungen bestimmt.

Weil die Monomerkonzentrationen für eine direkte Bestimmung mittels HPLC zu groß sind, werden die entnommenen Proben stark verdünnt. Dazu wird mit einer 1 mL Spritze über ein Septum die ungefähr benötigte Lösungsmenge entnommen und in ein kleines, gekühltes Schnappdeckelglas gegeben. Aus diesem Gefäß wird dann die genau benötigte Menge entnommen und mit 5 mL Acetonitril/Wasser/Ethanol-Gemisch in einem 5 mL Messkolben versetzt. Es wird davon 1 mL entnommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. 20 μL werden in das HPLC-Gerät injiziert. Durch die Verdünnung und die niedrige Temperatur wird die Polymerisation abgebrochen. Alle Messungen werden isokratisch mit einem Eluentenvolumenstrom von $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

4.4 Kalibrierung der GC/MS

Von den zu untersuchenden Lactonen werden über einer Verdünnungsreihe Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen in Methanol hergestellt. Die Konzentrationen variieren zwischen 1 und $7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die detektierten Peakflächen werden gegen die Konzentrationen der Standards aufgetragen. Bei niedrigen Konzentrationen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Absorbptionsintegral und der Monomerkonzentration. Für jedes Monomer wird eine Kalibrierungsfunktion ermittelt.

4.5 Allgemeine Durchführung der kinetischen Untersuchungen mittels GC/MS-Messungen

Zu verschiedenen Zeitpunkten der Polymerisation werden Proben entnommen und in Methanol mit einer Konzentration von $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ gelöst. Von der Lösung wird 1 mL entnommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. Durch die Verdünnung und die niedrige Temperatur wird die Reaktion abgebrochen.

4.6 Chemikalien

Soweit nicht anders vermerkt, wurden Aluminium(III)isopropoxid (Sigma-Aldrich), Ameisensäure (Merck), 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl)valeronitril (Wako), 2,2'-Azobis[2-

(imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (Wako), Benzaldehyd (Merck), Bismut(III)acetat (Sigma-Aldrich), Bismut(III)oxid (Sigma-Aldrich), 1,4-Butandiol (Merck), γ -Butyrolacton (Fluka), Dibenzoylperoxid (ABCR), ϵ -Caprolacton (Merck), Ethylenglycol (wasserfrei, Sigma-Aldrich), Ethylformiat (Merck), Germanium(IV)oxid (Sigma-Aldrich), Methacrylsäure-2-ethoxyethylester (Sigma-Aldrich), Methacrylsäure-tetrafurylester (Sigma-Aldrich), Methylaluminoxan (10 Gew.-% in Toluol, Sigma-Aldrich), 1-Methyl-1-cyclohexen (Acros Organics), Methylmethacrylat (Sigma-Aldrich), Natriumhydrid (60%-ige Dispersion in Öl, Sigma-Aldrich), Natriummethanolat (Sigma-Aldrich), Neopentylglycol (Sigma-Aldrich), Palladium auf Aktivkohle (Fluka), Paraformaldehyd (Merck), Poly(vinylchlorid) (niedermolekular, M_r 48 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Fluka), RAMEB-CD (Wacker Chemie), Titan(IV)butoxid (Sigma-Aldrich), Trimethylcaprolacton (Evonik), Trifluormethansulfonsäure (Sigma-Aldrich), Triphenylbismut (Sigma-Aldrich), Ytterbium(III)trifluormethansulfonat (Sigma-Aldrich) und Zirkonium(IV)oxid (Sigma-Aldrich) ohne Aufreinigung bei den Reaktionen eingesetzt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt.

4.7 Aufreinigung der Chemikalien

1,4-Butandiol wird über Natrium getrocknet, anschließend destilliert und unter Argon, über Molekularsieb 4 Å gelagert.

Dichlormethan wird frisch destilliert und unter Argon, über Molekularsieb Å gelagert.

ϵ -Caprolacton wird mit Calciumhydrid versetzt und drei Stunden lang bei 75 °C gerührt. Danach wird das reine Lacton durch Vakuumdestillation gewonnen: 86 °C am Kopf bei 1.6 mbar. Es wird unter Argon über Molekularsieb 4 Å gelagert.

Methylmethacrylat wird vor dem Einsatz frisch destilliert.

Neopentylglycol wird gemörsert und im Exsikkator über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

Toluol wird über Natrium getrocknet, anschließend destilliert und unter Argon über Molekularsieb 4 Å gelagert.

Trimethylcaprolacton wird vor dem Einsatz wie folgt getrocknet: Das Lacton wird mit Calciumhydrid versetzt und drei Stunden lang bei 80 °C gerührt. Danach wird

das reine TMCL-Isomerengemisch durch Vakuumdestillation gewonnen: 90-92 °C am Kopf bei 0.8 mbar. Es wird unter Argon über Molekularsieb 4 Å gelagert.

4.8 Synthese von Copolyestern

4.8.1 Copolyester mit unterschiedlichen Zusammensetzungen

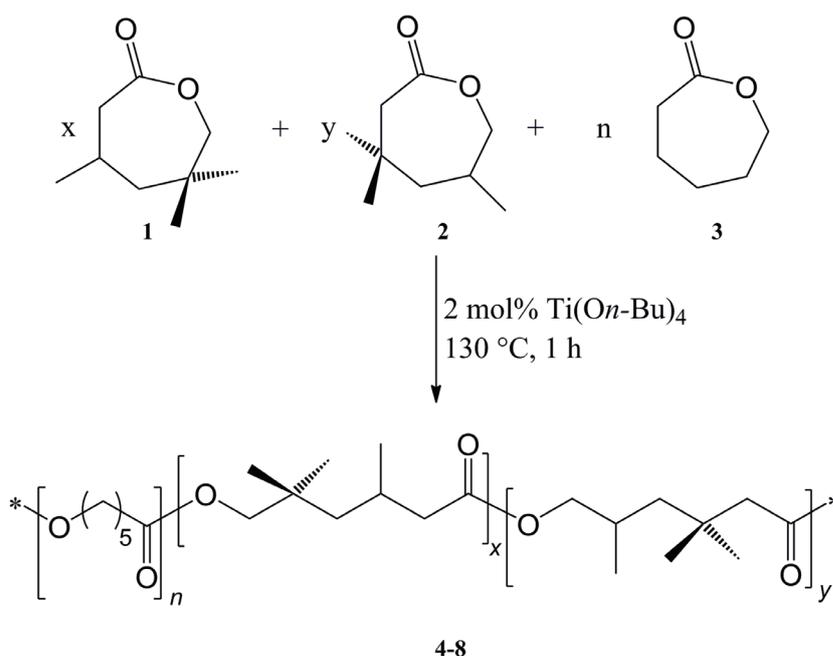


Abbildung 4.1: Reaktionsschema zur Synthese von 4-8.

Es wird eine Messreihe aus fünf Proben der Zusammensetzungen CL zu TMCL 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 und 8:1 wie folgt durchgeführt:

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septen werden 10 g (64.1 mmol) TMCL-Isomergemisch unter N_2 -Atmosphäre mit 7.32 g (64.1 mmol) CL und 2 mol% $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Bu})_4$ versetzt und im vorgeheizten Ölbad bei 130 °C für 1 h erhitzt. Danach wird die Reaktion mit wenigen mL Methanol gestoppt. Anschließend werden die Restmonomere mittels einer Kugelrohrdestillation vom Polymer entfernt. Der Umsatz der Reaktion wird mittels HPLC-Messungen der Restmonomere bestimmt. Dazu werden gleiche Mengen an Proben zum Reaktionsbeginn und Reaktionsende genommen, in Lösemittelgemisch ACN/ H_2O (60:40 v/v) gelöst und die Peakflächen aus dem RI-Detektor durch die Absorption der Monomere aus den HPLC-Messungen verglichen.

Tabelle 4.1: Ergebnis der Umsatzbestimmung für die ROP von TMCL mit CL mit $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ bei 130 °C nach 1 h.

Produkt	[CL]/[TMCL]	Zeit/ <i>min</i>	TMCL-Fläche/ <i>mV·min</i>	CL-Fläche/ <i>mV·min</i>	TMCL/ %	CL/ %
4	1:1	0	130	95.0	100	100
		60	19.1	3.15	14.6	3.31
5	2:1	0	59.6	82.8	100	100
		60	8.00	0.43	13.4	0.52
6	3:1	0	67.6	150	100	100
		60	6.10	0.33	9.01	0.22
7	4:1	0	60.7	172	100	100
		60	5.09	0.65	8.35	0.38
8	8:1	0	26.7	170.7	100	100
		60	2.05	0.72	7.69	0.42

Tabelle 4.2: Ergebnis der Molmassenbestimmung der Copolyester 4-8.

Produkt	$M_n^a/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PD	[CL]/[TMCL] ^b
4	3320	2.34	1.12:1
5	3340	2.55	2.30:1
6	4070	2.03	3.29:1
7	4010	2.32	4.35:1
8	3390	2.23	8.63:1

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol *b:* Eingebaut im Produkt

Umsatz: 84.6-99.8%

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2958, 2908, 2872; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1728; $\delta(\text{CH}_2)$: 1473; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1120.

4.8.2 Synthese von Poly(ϵ -caprolacton)

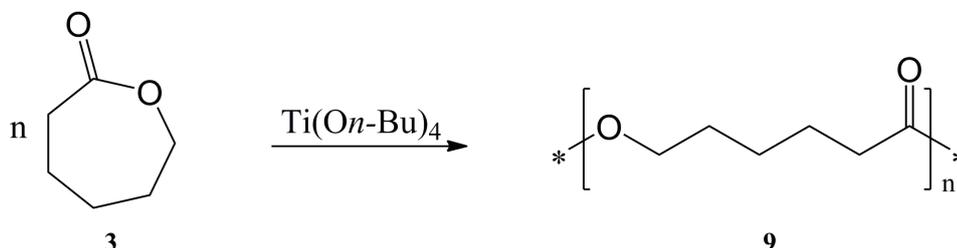


Abbildung 4.2: Reaktionsschema zur Synthese von Poly(ϵ -caprolacton) (9).

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septen werden 10 g (87.6 mmol) CL mit 2 mol% Ti(*On*-Bu) unter N₂-Atmosphäre versetzt und 1 h bei 130 °C unter Rühren erhitzt. Anschließend wird die viskose Reaktionslösung mit 5 mL Chloroform verdünnt und langsam zu einer eiskalten *n*-Hexan/Diethylether-Lösung (1:1 v/v) gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Es werden 5 mg Poly(ϵ -caprolacton) 9 in 1 mL Chloroform gelöst. Dann werden mittels einer Tropfpipette einige Tropfen dieser Lösung auf einem Objektträger gebracht. Nach dem Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur wird das kristalline Polymer unter einem Polarisationsmikroskop betrachtet.

Ausbeute:	9.5 g (95%) (Lit. [17]: quantitativ)
THF-GPC:	$M_n = 31\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1.76
T_m:	60 °C
FT-IR [cm^{-1}]:	$\nu_{as,s}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2958, 2908, 2872; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1728; $\delta(\text{CH}_2)$: 1473; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1120
$^1\text{H NMR}$	(500 MHz, CDCl ₃ , TMS) δ [ppm]: 1.37 (m, 2 H, -O-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₂ -C(O)-); 1.64 (m, 4 H, -O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C(O)-); 2.30 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, -O-(CH ₂) ₄ -CH ₂ -C(O)-); 4.05 (t, J = 6.7 Hz 2 H, -O-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -C(O)-).

4.8.3 Synthese von Poly(ϵ -caprolacton)-co-(trimethylcaprolacton)

Unter N₂-Atmosphäre werden in einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septen 10 g (87.6 mmol) CL und 0.03 g (1.75 mmol) TMCL mit 2 mol% Ti(*On*-

Bu) versetzt und 1 h bei 130 °C unter Rühren erhitzt. Anschließend wird die viskose Reaktionslösung mit 5 mL Chloroform verdünnt und langsam zu einer eiskalten *n*-Hexan/Diethylether-Lösung (1:1 v/v) gegeben. Das Polymer **10** wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Mittels HPLC-Messung der Restmonomeranteile wird das Verhältnis der eingebauten Monomere bestimmt. Das [CL]/[TMCL]-Verhältnis im Polyester beträgt 52.7.

Ausbeute: 9.14 g (89%)

Umsatz: CL = 100%; TMCL = 95%

THF-GPC: $M_n = 32\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1.89

T_m: 53 °C

FT-IR [cm⁻¹]: $\nu_{as,s}(CH_2, CH_3)$: 2960, 2907, 2870; $\nu(C = O)$: 1729; $\delta(CH_2)$: 1475;
 $\nu(C - O)$: 1121.

Es werden 5 mg Polymer in 1 mL Chloroform gelöst. Dann werden mittels einer Tropfpipette einige Tropfen dieser Lösung auf einem Objektträger gebracht. Nach dem Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur wird das kristalline Polymer unter einem Polarisationsmikroskop betrachtet.

4.9 Synthese von Polyesterdiolen

4.9.1 MAO katalysierte ROP von Trimethylcaprolacton

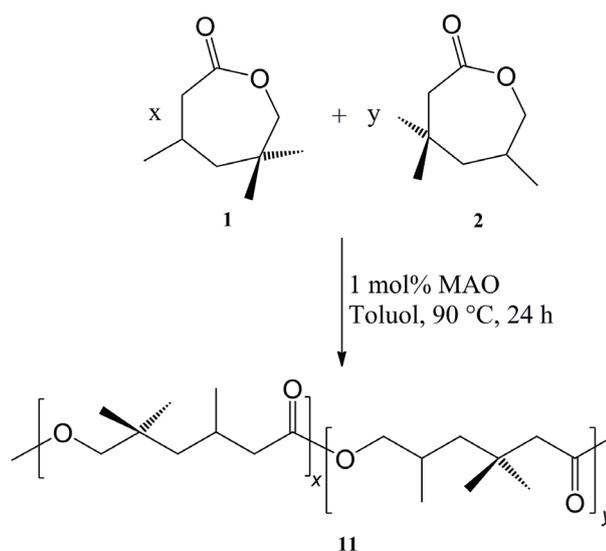


Abbildung 4.3: ROP von TMCL katalysiert durch MAO.

Eine trockene Apparatur bestehend aus einem 100 mL Dreihalskolben, Rührfisch, Rückflusskühler mit Druckausgleich und Stopfen wird dreimal sekuriert und mit N_2 gefüllt. Anschließend wird ein Stopfen gegen ein Septum unter N_2 -Gegenstrom ausgetauscht. Alle Spritzen werden vor der Benutzung mit N_2 gespült. Zuerst werden 10 mL Toluol (getrocknet) mittels einer Spritze in den Kolben gegeben. Danach werden 10 g (64 mmol) TMCL mit einer Spritze aufgenommen und langsam in das Reaktionsgefäß gegeben. Anschließend werden 0.43 mL (0.64 mmol, 1 mol%) einer 10 Gew.-% MAO-Lösung in Toluol hinzugegeben und auf 90 °C erhitzt. Es wird 24 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei eine Steigerung der Viskosität zu beobachten ist. Die Reaktion wird durch Zugabe von wenigen mL Methanol gestoppt. Das Polymer wird in 10 mL Chloroform gelöst, in 250 mL eiskaltem Methanol gefällt und unter Vakuum getrocknet.

- Ausbeute:** 0.72 g (72 %)
- THF-GPC:** $M_n = 35\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1.89
- FT-IR [cm^{-1}]:** $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2958, 2865; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1729; $\delta(\text{CH}_2)$: 1473; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1148
- $^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ [ppm]: 0.94 (breites s, 6 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$); 0.99 (d, $J = 6.5\text{Hz}$, 3 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$); 1.27 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 2.08 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$); 2.24 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$); 3.78 (m, 2 H, $-\text{OCH}_2-$).

4.9.2 MAO katalysierte ROP von TMCL mit CL

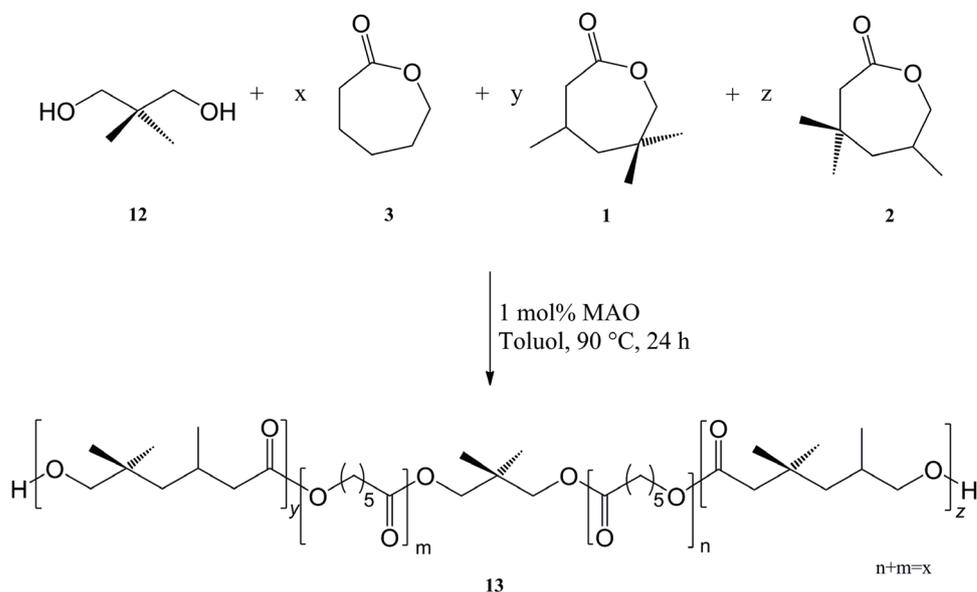


Abbildung 4.4: Ringöffnende Copolymerisation von CL und TMCL katalysiert durch MAO.

Es wird eine trockene Apparatur verwendet. In den 100 mL Dreihalskolben werden 1.47 g (14.1 mmol, 12 mol%) NPG (getrocknet) gegeben. Danach wird die Apparatur dreimal sekuriert und mit N_2 gefüllt. Anschließend wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht. Alle Spritzen werden vor der Benutzung mit N_2 gespült. Dann werden 10 mL Toluol (getrocknet), 10 mL (94.3 mmol) CL und 3.62 g (23.6 mmol) TMCL mittels Spritzen in den Kolben gegeben und auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nachdem die Temperatur eine halbe Stunde lang gehalten wurde, werden 0.78 mL (1.18 mmol, 1 mol%) einer 10 Gew.-%igen MAO-Lösung in Toluol hinzugegeben und bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Polymerisation wird mit 1 mL Methanol abgebrochen. Das Lösemittel

tel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Mittels einer Kugelrohrdestillation werden die Restmonomere vom Polymer entfernt. Die Zusammensetzung der Restmonomere wird mittels GC/MS-Messungen ermittelt.

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der Restmonomeranalyse.

Toluol/Gew.-%	Restmonomer/%	TMCL-1/%	TMCL-2/%	CL/%
30	13	46	54	0
100	20	58	40	2

Ausbeute: 12.2 g (77 %)

THF-GPC: $M_n \approx 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; PD = 1.76

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{as,s}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2958, 2863; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1726; $\delta(\text{CH}_2)$: 1476; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1148.

4.9.3 Butandiol gestartete ringöffnende Copolymerisation von Lactonen

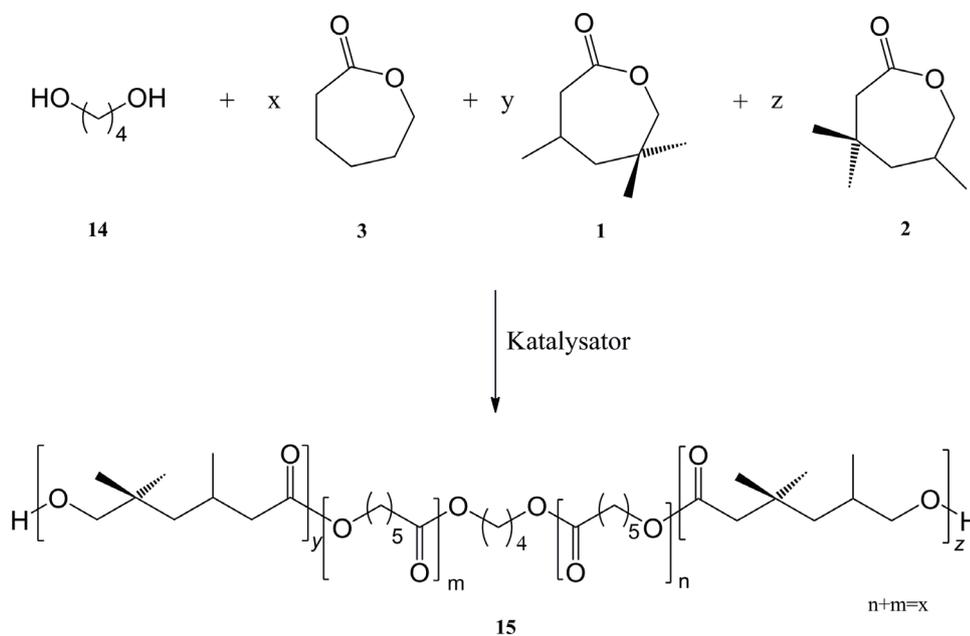


Abbildung 4.5: BDO gestartete Copolymerisation von CL und TMCL mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Die Versuchsreihe der BDO gestarteten ringöffnenden Copolymerisation von TMCL mit CL wird wie folgt durchgeführt:

Eine 10 mL Druckviale mit Septum wird mit Argon gespült. 1 mL (8.76 mmol) CL wird mit 0.34 g (2.19 mmol) TMCL, 5 μ L (0.1 mol%) Zn(*On*-Bu)₄ und 0.12 mL (12 mol%) Butandiol versetzt und bei 130 °C für 9 h unter Rühren erhitzt. Es werden Proben vor Beginn der Reaktion und am Ende der Reaktion genommen und mittels HPLC die Restmonomeranteile bestimmt. Als Eluent wird ein Lösemittelgemisch von ACN/H₂O/EtOH (50:45:5 v/v/v) gewählt. Die Kalibrierfunktionen sind wie folgt:

$$\text{CL: } y=0.0041x \quad R^2=1$$

$$\text{TMCL: } y=0.0032x \quad R^2=0.99.$$

Tabelle 4.4: Ergebnis der Umsatzbestimmung für die ROP von TMCL mit CL.

Katalysator	Zeit/ <i>h</i>	TMCL-Fläche/ <i>mV·min</i>	CL-Fläche/ <i>mV·min</i>	TMCL/ %	CL/ %
Zr(<i>On</i> -Bu) ₄	0	117	341	100	100
	9	27.9	10.4	23.4	3.05
Bi(Ac) ₃	0	76.8	219	100	100
	6	6.83	2.03	8.89	0.93
Bi(OTf) ₃	0	35.4	92.6	100	100
	6	1.05	0.31	2.96	0.34
GeO ₂	0	68.5	205	100	100
	6	68.0	200	99	97
Al(<i>Oi</i> -Pr) ₃	0	82.6	250	100	100
	6	80.3	245	97.2	98

Umsatz: 76-99%

THF-GPC: $M_n = 2400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PD = 2.34

FT-IR [cm⁻¹]: $\nu_{as,s}(CH_2, CH_3)$: 2957, 2872; $\nu(C=O)$: 1728; $\delta(CH_2)$: 1472; $\nu(C-O)$: 1150

MALDI-TOF [m/z]: 725, 840, 1182, 1296, 1410, 1524, 1638, 1752, 1866.

4.9.4 Synthese von Bismut(III)trifluormethansulfonat

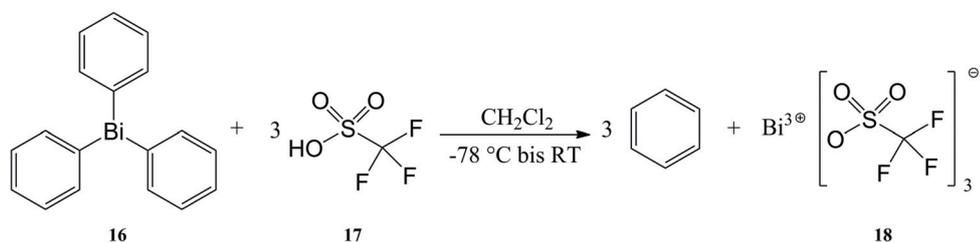


Abbildung 4.6: Reaktionsschema zur Synthese von Bi(OTf)₃ (18).

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift [85]:

In einem 250 mL Kolben mit Septum und Blasenähler werden unter Ar-Atmosphäre 100 mL destilliertes Dichlormethan und 4.4 g (10 mmol) Triphenylbismut hinzugegeben. Anschließend wird die Lösung mittels Aceton/Trockeneis-Mischung abgekühlt. Mittels einer Spritze werden 4.4 g (30 mmol) Trifluormethansulfonsäure unter Rühren langsam hinzugegeben. Nach 10 min wird das Aceton/Trockeneis-Bad entfernt und die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 10 h lang gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Das Lösemittel und das Benzol, das sich während der Reaktion gebildet hat, wird destillativ entfernt.

Ausbeute: 5.12 g (78%) (Lit. 89%)

FT-IR [cm⁻¹]: $\nu(\text{C-S})$: 1619; $\nu(-\text{SO}_2\text{O}-)$: 1206; $\nu_{\text{as}}(\text{C-F})$: 1140 ; $\nu_{\text{s}}(\text{C-F})$: 1009.

4.9.5 Untersuchungsreihe der ROP von Lactonen mit Bismut(III)trifluorsulfonat als Katalysator

Die Versuchsreihe wird wie folgt durchgeführt:

Ein 100 mL Dreihalskolben wird sorgfältig mit N₂ durchgespült. Anschließend werden 10 mL (94.3 mmol) CL, 3.64 g (23.5 mmol) TMCL und 1.47 g (12 mol%) NPG hinzugegeben und auf verschiedenen Temperaturen 160 °C, 130 °C und 100 °C erhitzt. Nachdem die Innentemperatur für eine halbe Stunde gehalten worden ist, wird die Reaktionslösung mit 38.7 mg (0.05 mol%) Bi(OTf)₃ versetzt und unter Rückfluss gerührt. Zu unterschiedlichen Reaktionszeiten werden Proben entnommen und der Restmonomergehalt mittels HPLC-Messungen untersucht.

Als Eluent wird ein Lösemittelgemisch von ACN/H₂O/EtOH (50:45:5 v/v/v) gewählt. Die Kalibrierfunktionen sind wie folgt:

$$\epsilon\text{-CL} \quad y=0.0041x \quad R^2=1$$

$$\text{TMCL} \quad y=0.0032x \quad R^2=0.99.$$

Tabelle 4.5: Ergebnis der Restmonomerbestimmung für die ROP von TMCL mit CL.

T °C	Zeit/ <i>h</i>	TMCL-Fläche/ <i>mV·min</i>	CL-Fläche/ <i>mV·min</i>	TMCL/ %	CL/ %
160	0	29.5	11.9	100	100
	0.25	5.76	1.37	19.5	11.5
	0.5	4.10	1.06	13.9	8.90
	2	2.90	1.02	9.83	8.57
	5	2.23	0.94	7.54	7.90
130	0	28.1	44.3	100	100
	0.5	5.70	1.56	20.3	3.52
	1.5	1.40	0.55	4.99	1.24
	3	2.77	1.27	9.86	2.86
	4.5	4.54	1.71	16.2	3.86
100	0	72.6	118	100	100
	0.5	9.94	1.19	13.7	1.01
	3	9.96	2.84	12.3	2.41
	6	8.59	2.87	11.8	2.43
	8	8.58	3.69	11.8	3.12

Umsatz: 83-96%

FT-IR [cm⁻¹]: $\nu_{as,s}(CH_2, CH_3)$: 2956, 2874; $\nu(C=O)$: 1727; $\delta(CH_2)$: 1472; $\nu(C-O)$: 1151.

4.9.6 Optimierung der Reaktionstemperatur der ROP mit Bismut(III)trifluorsulfonat als Katalysator

Ein 100 mL Dreihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Septen wird sorgfältig mit N₂ durchgespült. Danach werden 10 mL (94.3 mmol) CL, 3.62 g (23.5

mmol) TMCL und 1.47 g (12 mol%) NPG hinzugegeben und auf unterschiedlichen Temperaturen erhitzt. Nachdem die Innentemperatur von 60 °C für eine halbe Stunde gehalten worden ist, wird die Reaktionslösung mit 38.7 mg (0.05 mol%) Bi(OTf)₃ versetzt. Es werden Proben zu unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen um mittels GC/MS-Messungen den Umsatz des jeweiligen Lactons zu bestimmen. Die Kalibrierung wird analog zu den HPLC-Messungen gemacht, allerdings werden die Proben hier in Methanol gelöst. Die Kalibrierungsfunktionen der Monomere sind wie folgt:

$$\begin{array}{ll} \text{CL} & y = 7 \times 10^{-10} + 1.7 \times 10^{-3} \quad R^2 = 0.99 \\ \text{TMCL-1} & y = 2 \times 10^{-10} + 5 \times 10^{-5} \quad R^2 = 0.99 \\ \text{TMCL-2} & y = 2 \times 10^{-10} + 5 \times 10^{-5} \quad R^2 = 0.99 \end{array}$$

Tabelle 4.6: Ergebnis der Umsatzbestimmung mittels GC/MS für die ROP von TMCL mit CL.

T/ °C	Zeit/ <i>min</i>	TMCL-1/ %	TMCL-2/ %	CL/ %
80	0	100	100	100
	20	31.6	78.8	0
	60	23.1	54.8	0
	90	17.1	54.1	0
	120	16.2	50.1	0
60	0	100	100	100
	20	47.5	64.5	5.2
	60	25.9	57.1	0
	90	22.2	41.3	0
	120	14.9	33.5	0
40	0	100	100	100
	20	84.6	95.1	40.0
	60	81.3	90.2	14.6
	90	57.6	89.4	0
	150	45.1	88.6	0

Tabelle 4.7: Zeitabhängige Molmassenbestimmung der ROP mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen mittels GPC.

T/°C	Zeit/min	$M_n^a/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PD
100	0	0	0
	20	1450	1.42
	40	1500	1.40
	60	1530	1.52
	90	1720	1.61
	120	1560	1.50
	180	1710	1.40
80	0	0	0
	20	1400	1.26
	60	1470	1.26
	120	1500	1.29
	180	1660	1.27
	240	1750	1.27
	300	1790	1.31
60	0	0	0
	20	1240	1.22
	60	1430	1.21
	120	1470	1.21
	255	1560	1.22
	300	1630	1.20
	40	0	0
20		1360	1.16
60		1410	1.14
90		1440	1.17
150		1470	1.16

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol

Umsatz: 93-100%

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{as,s}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2959, 2871; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1726; $\delta(\text{CH}_2)$: 1472; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1149.

4.9.7 Bismut(III)trifluormethansulfonat katalysierte ROP von TMCL mit CL in Lösung

Es wird eine trockene Apparatur verwendet. In den 100 mL Dreihalskolben werden 1.47 g (14.1 mmol, 12 mol%) NPG (getrocknet) gegeben. Danach wird die Apparatur dreimal sekuriert und mit N₂ gefüllt. Anschließend wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht. Alle Spritzen werden vor der Benutzung mit N₂ gespült. Dann werden 10 mL Toluol (getrocknet), 10 mL (94.3 mmol) CL und 3.62 g (23.6 mmol) TMCL mittels Spritzen in den Kolben gegeben und auf 60 °C erhitzt. Nachdem die Temperatur eine halbe Stunde lang gehalten wurde, werden 0.05 mol% Bi(OTf)₃ hinzugegeben und bei 60 °C für 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wird mit 1 mL Methanol gestoppt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Mittels einer Kugelrohrdestillation werden die Restmonomere vom Polymer entfernt. Die Zusammensetzung der Restmonomere wird mittels GC/MS-Messungen ermittelt.

Tabelle 4.8: Zusammenstellung der Restmonomeranalyse nach 1 h Reaktionszeit.

Toluol/Gew.-%	Restmonomer/%	TMCL-1/%	TMCL-2/%	CL/%
30	19	44	56	0
100	24	40	59	1

Ausbeute: 14.1 g (89 %)

THF-GPC: $M_n \approx 2010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1.68

FT-IR [cm⁻¹]: $\nu_{as,s}(CH_2, CH_3)$: 2959, 2863; $\nu(C=O)$: 1729; $\delta(CH_2)$: 1476; $\nu(C-O)$: 1148.

4.9.8 Synthese von Bismut(III)formiat

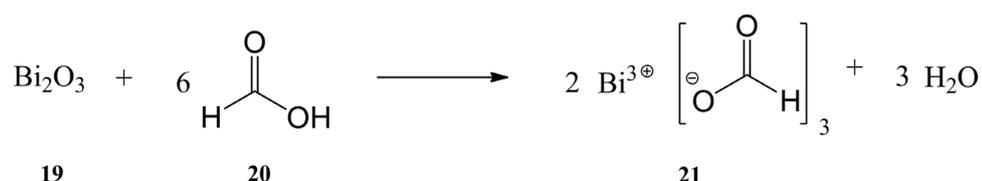


Abbildung 4.7: Reaktionsschema zur Synthese von Bismut(III)formiat.

Die Synthese von **21** erfolgt nach einer Literaturvorschrift [88].

Es werden 5 g (10.7 mmol) Bi_2O_3 und 60 mL 40%-ige Ameisensäure für 30 min zum Rückfluss erwärmt. Nach Filtration der heißen Lösung kristallisiert nach Abkühlen aus dem Filtrat das Bismutsalz aus. Es wird unter Vakuum getrocknet und im Exikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

Ausbeute: 1.47 g (40%)

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{as,s}(\text{CH}_2)$: 2971, 2848; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1532; $\delta_{as}(\text{HCO})$: 1383; $\nu_s(\text{CO}_2)$: 1322; $\delta_{ausderEbene}(\text{HCO}_2)$: 1085; $\delta_s(\text{HCO})$: 786, 771

MS (EI): $m/z = 299 [\text{M}^+]$, 254 [BiO_2CH^+], 225 [BiO^+], 209 [Bi^+].

4.9.9 Untersuchungsreihe der ROP von Lactonen mit Ytterbium(III)trifluorsulfonat bzw. Bi(III)formiat als Katalysatoren

Ein 100 mL Dreihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Septen wird sorgfältig mit N_2 durchgespült. Danach werden 10 mL (94.3 mmol) CL, 3.62 g (23.5 mmol) TMCL und 1.47 g (12 mol%) NPG hinzugegeben und auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Nachdem die Innentemperatur für eine halbe Stunde gehalten worden ist, wird die Reaktionslösung mit 0.05 mol% Katalysator versetzt. Es werden Proben zu unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen und mittels GPC-Analyse die relative Molmasse bestimmt.

Tabelle 4.9: Zeitabhängige Molmassenbestimmung der ROP von CL und TMCL mit $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ als Katalysator bei 100 °C mittels GPC.

Zeit/min	$M_n^a/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PD
0	0	0
20	176	1.23
40	744	1.32
60	1150	1.20
90	1300	1.20
120	1260	1.31
180	1510	1.22

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol

Die Reaktion mit $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_3$ als Katalysator lieferte Oligomere mit einer relativen Molmasse von $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nach 47 h.

Umsatz: 80-90%

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2957, 2870; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1727; $\delta(\text{CH}_2)$: 1474; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1150.

4.9.10 Variierung der Diolmenge bei der ringöffnenden Copolymerisation von Lactonen

Die Versuchsreihe wird jeweils mit 5, 8, 12, 20 und 22 mol% BDO durchgeführt.

Ein 100 mL Dreihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Septen wird gut mit N_2 durchgespült. Anschließend werden 10.0 mL (94.0 mmol) ϵ -CL, 3.62 g (23.5 mmol) TMCL und BDO hinzugegeben und unter Rühren und Rückfluss auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nachdem die Temperatur erreicht worden ist, werden 0.05 mol% $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ hinzugegeben und 1 h lang bei dieser Temperatur erwärmt. Anschließend wird die Molmasse des Rohproduktes mittels THF-GPC analysiert. Der Umsatz wird mittels HPLC-Messungen ermittelt.

Tabelle 4.10: Zusammenstellung der Eigenschaften von **15a-e**.

Produkt	BDO/mol%	$M_n^a/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	Umsatz/%
15a	5	3800	36	0.94
15b	8	3200	32	0.95
15c	12	2400	26	0.96
15d	20	440	8	0.95
15e	22	380	-3	0.94

a: THF-GPC kalibriert mit Polystyrol

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$: 2960, 2875; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1727; $\delta(\text{CH}_2)$: 1472; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1150.

4.10 Herstellung von weichgemachten PVC-Folien

Es werden Folien mit den Ansatzgrößen hergestellt, die in der Tabelle 4.11 aufgelistet sind. Die Folien mit verschiedenen Weichmachern und Weichmacheranteilen werden nach folgender Prozedur hergestellt:

Es wird eine 10 Gew.%-ige Lösung von PVC und Copolyester mit THF als Lösemittel angesetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, damit die Feststoffe vollständig in Lösung gehen. Die Lösung wird auf einer Glasplatte gegeben und gleichmäßig verteilt. Dabei muss die Fläche, auf der die Folie gezogen wird, eben sein. Anschließend lässt man das Lösemittel bei Raumtemperatur langsam verdunsten. Danach wird die Folie im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 3×10^{-2} mbar für 2 Tage getrocknet.

Tabelle 4.11: Zusammenstellung der Ansatzgrößen zur Herstellung der Folien (F1-F8).

Folie	Copolyester	Massenanteil ^a / Gew.-%	T_g / °C
F1	4	40	0
F2	5	40	-3
F3	7	40	-13
F4	7	6	44
F5	7	10	35
F6	7	20	22
F7	7	30	3
F8	9	40	-15

a: Gew.-% bezogen auf PVC

4.11 Methylenlactone

4.11.1 Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton

Die Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton erfolgt nach der Literatur [98].

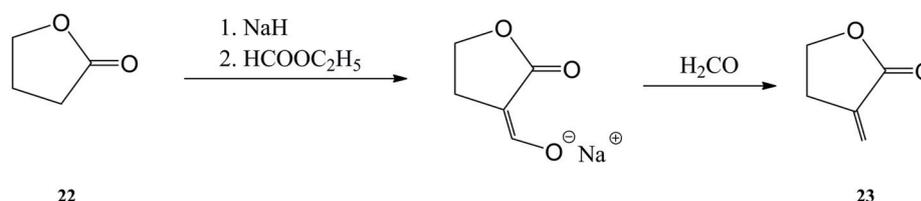


Abbildung 4.8: Syntheseroute von 23

40 g einer 60%-igen Öldispersion von Natriumhydrid (1 mol) werden unter N_2 -Gegenstrom in 800 mL Diethylether gerührt. Dann gibt man 6 mL (0.11 mol) Ethanol (absolut) hinzu und versetzt die Lösung direkt im Anschluss langsam mit einer Mischung aus 80.8 mL (1 mol) Ethylformiat und 77 mL (1 mol) γ -Butyrolacton. Die Lösung wird unter Rückfluss über 2 h gerührt, wobei Wasserstoff entweicht. Nach dem Ende der Zugabe wird noch 30 min lang gerührt, der Feststoff wird abfiltriert und mehrere Male mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird das Natriumsalz im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 131 g, 96%, Lit: 96%).

Paraformaldehyd wird über Nacht im Exikator über Phosphorpentoxid unter Vakuum getrocknet. 135 g (4.5 mol) des getrockneten Paraformaldehydes werden in 1.5 L THF suspendiert. Bei Raumtemperatur und unter N_2 -Gegenstrom werden 137.6 g (1 mol) des synthetisierten Natriumsalzes hinzu gegeben und anschließend unter Rückfluss für 4 h erhitzt. Danach wird die Lösung auf 10 °C herunter gekühlt, mit 300 mL 1 molare Kaliumcarbonat-Lösung und 1 L Diethylether versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, welches als Rohprodukt über eine fraktionierte Vakkumdestillation gereinigt wird (ca. 90 °C, 4.6 mbar).

Ausbeute: 49 g (50%) (Lit.: 64 %)
MS (EI): $m/z = 98 [M^+]$, $68 [M^+ - CH_2O]$
FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{as,s}(CH_2)$: 2958, 2865; $\nu(C=O)$: 1729; $\nu(C=C)$: 1664 ; $\delta(CH_2)$: 1473; $\nu(C-O)$: 1148
 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ [ppm]: 2.69 (2H, m, $-OCH_2CH_2-$), 4.05 (2H, t, $^3J = 7$ Hz, $-OCH_2-$), 5.37 (1H, t, $^4J = 3$ Hz, $=CH_2$), 5.83 (1H, t, $^4J = 3$ Hz, $=CH_2$).

4.11.2 Radikalische Polymerisation von MBL in Wasser

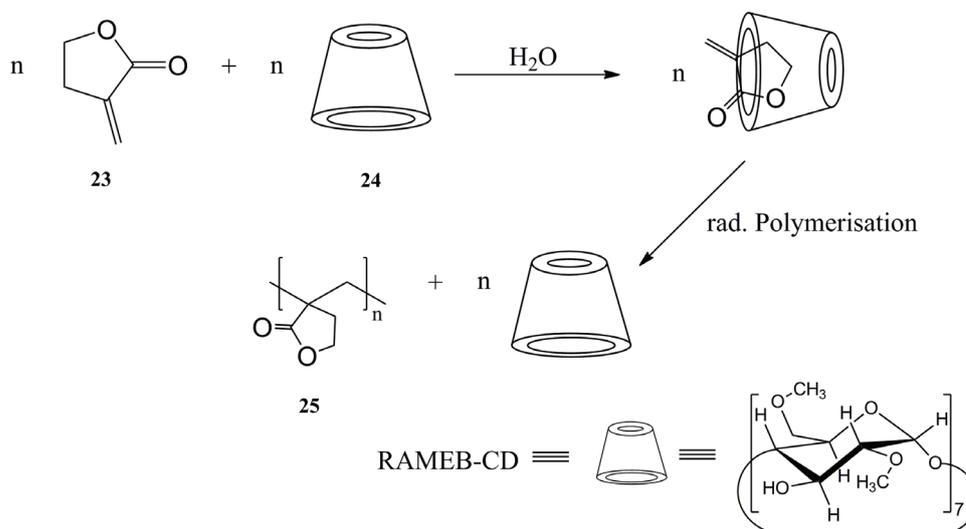


Abbildung 4.9: Syntheseroute von 25.

In einem 100 mL Dreihalskolben werden 13.4 g (10.2 mmol) RAMEB-CD unter N_2 -Atmosphäre in 33.4 g H_2O gelöst. Anschließend werden 1.00 g (10.2 mmol) MBL und 66.0 mg (0.2 mmol, 2 mol%) VA044 als Azoinitiator unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 50 °C für 24 h erwärmt. Danach wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird nochmal in 50 mL Wasser suspendiert und abfiltriert. Das Produkt wird als ein farbloser Feststoff isoliert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.77 g (12%)
MS (EI): $m/z = 168 [M^+]$, 113 $[C_6H_9O_2^+]$, 54 $[C_3H_2O^+]$
FT-IR $[cm^{-1}]$: $\nu_{as,s}(CH_2, CH_3)$: 2960, 2874; $\nu(C=O)$: 1718; $\nu(C=C)$: 1626; $\delta(CH_2)$: 1471; $\delta_s(CH_3)$: 1370; $\nu(C-O)$: 1120
 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ [ppm]: 0.90 (3H, s, $-C(CH_3)_2-$), 0.94 (3H, s, $-C(CH_3)_2-$), 1.09-1.11 (3H, d, $^3J = 6.62$ Hz, $-CHCH_3-$), 1.34-1.46 (2H, m, $-CHCH_2C-$), 2.45-2.55 (1H, m, $-CH-CH_3-$), 3.77 (2H, s, $-O-CH_2-$), 5.33 (1H, t, $^4J = 2.7$ Hz, $=CH_2$), 5.58 (1H, t, $^4J = 2.75$ Hz, $=CH_2$).

4.11.4 Radikalische Polymerisation von MMA



Abbildung 4.11: Radikalische Polymerisation von 27.

Ein 25 mL Rundkolben ausgestattet mit Septum und Rückflusskühler wird gut mit N_2 durchgespült. Anschließend werden im N_2 -Gegenstrom 5 mL (46.9 mmol) MMA (dest.) und 50 mg BPO hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 80 °C für 1 h erhitzt, bis die Rührfähigkeit nicht mehr gegeben ist. Danach wird die Lösung mit 15 mL THF verdünnt und das Polymer 27a wird in 100 mL Methanol gefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 4.58 g (97%)
THF-GPC: $M_n = 45\,700$ g·mol $^{-1}$, PD: 3.70
DSC: $T_g = 122$ °C
 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ [ppm]: 0.78 (3H, breites s, $-CH_3$), 0.95 (2H, breites s, $-CH_2-$), 3.53 (3H, breites s, $-OCH_3$).

4.11.5 Radikalische Colymerisation von MMA mit MTMCL

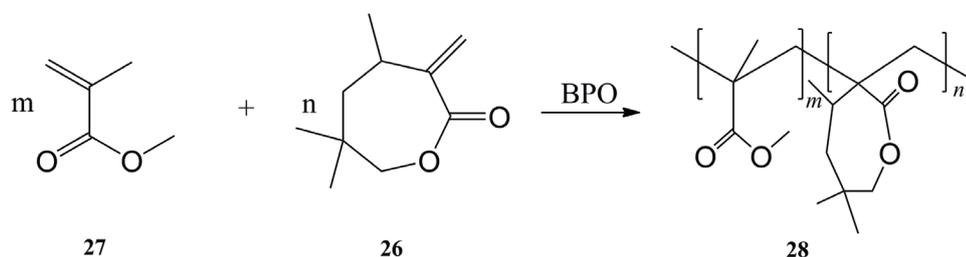


Abbildung 4.12: Synthese von 28 durch radikalische Polymerisation.

Die Copolymerisation wird entsprechend der Polymerisation von MMA (Abschnitt 4.11.4) durchgeführt. Es werden 2.25 mL (21 mmol) **27**, 0.75 mL (7 mmol) **26** und 50 mg BPO eingesetzt.

Ausbeute: 2.48 g (83%)

THF-GPC: $M_n = 31\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PD: 2.05

DSC: $T_g = 103 \text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ [ppm]: 0.77 (breites s, $-\text{CH}_3$), 0.95 (breites s, $-\text{CH}_2-$ Polymerkette), 1.15 (d, $-\text{CHCH}_3$), 1.19 (breites s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 2.10 (d, $-\text{CHCH}_3-$), 3.53 (breites s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.68 (breites s, $-\text{OCH}_2-$).

4.12 Synthese von ungesättigten Polyestern durch ROP

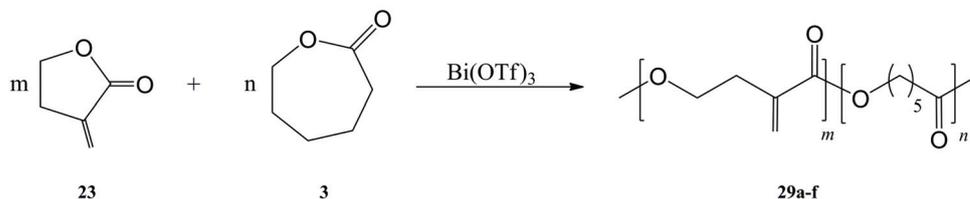


Abbildung 4.13: Reaktionsschema zur Synthese von 29.

Eine typische Versuchsdurchführung läuft wie folgt ab:

0.29 g (2.92 mmol) **23** und 1.00 g (8.76 mmol) **3** werden mit 0.05 mol% Bi(OTf)_3 in einer 10 mL Druckviale mit Rührfisch versetzt und mit einem Septum verschlossen. Die Reaktionslösung wird bei 130 °C für 1 h erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, wird die viskose Polymerlösung mit 10 mL Chloroform versetzt und in 300 mL im Eisbad gekühlten Methanol gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.52-0.88 g (40-68%)

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$: 2958, 2865; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1729; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1674 ; $\delta(\text{CH}_2)$: 1473; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1148

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ [ppm]: 1.31-1.40 (m, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})-$), 1.59-1.69 (m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$), 2.23-2.31 (t, $^3J = 7.5$ Hz, $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$), 2.60-2.62 (t, $^3J = 6.6$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{C}(\text{O})-$), 3.35-3.40 (t, $^3J = 6.6$ Hz, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{C}(\text{O})-$), 4.01-4.09 (t, $^3J = 6.7$ Hz, $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-$), 5.59 und 6.20 (jeweils t, $^4J = 2.9$ Hz, $-\text{C}(\text{=CH}_2)-$).

4.12.1 Synthese von Polymernetzwerken

Alle Vernetzungsreaktionen wurden wie folgt durchgeführt:

2.48 g des ungesättigten Polyesters **29a** und 12.4 g von Methacrylsäure-2-ethoxyethylester **30** werden in einen 25 mL Zweihalskolben mit Septen gegeben. Die

Lösung wird anschließend 30 min lang mit N₂ durchspült. Nachdem sich der Polyester vollständig gelöst hat, werden 0.07 Gew.-% 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl)valeronitril als Radikalinitiator hinzugegeben. Mittels einer Spritze wird die Reaktionslösung sofort in einer Gussform gegeben und im Trockenschrank für 24 h bei 60 °C erwärmt. Das vernetzte Polymer wird anschließend von der Form herausgenommen und im Vakkumtrockenschrank bei 125 °C, 1.2 mbar für 2 Tage gehärtet.

Tabelle 4.12: T_g -Werte der Polymernetzwerke **32a-d**.

	[30]/[31] ^a /Gew.-%	[29a] ^b /Gew.-%	T_g /°C
32a	1 : 1	2	29
32b	1 : 0	2	-3
32c	1 : 0	20	-20
32d	1 : 0	67	-26

a: Mischungsverhältnis der Methacrylaten *b*: Menge des Copolyesters bezogen auf die Methacrylaten

4.13 Weitere Umsetzungen mit γ -Butyrolacton

4.13.1 Synthese von 34

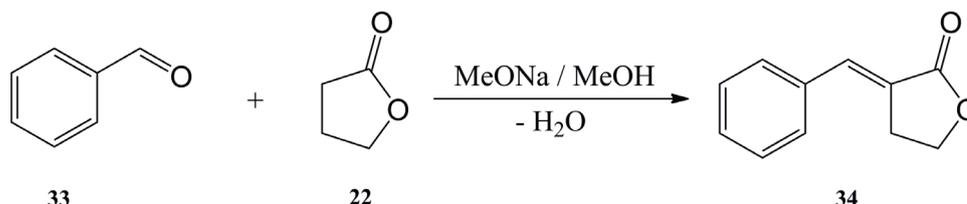


Abbildung 4.14: Syntheseweg 34.

α -Benzyliden- γ -butyrolacton (34) wird nach einer veränderten Literaturvorschrift synthetisiert [116, 117].

In einem 100 mL Dreihalskolben ausgestattet mit Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflusskühler werden 6.59 g (116 mmol) Natriummethanolat in 30 mL Methanol gelöst und im Eisbad gekühlt. 5 g (58.1 mmol) γ -Butyrolacton und 6.17 g (58.1 mmol) Benzaldehyd werden in 10 mL Methanol verdünnt und aus dem Tropftrichter tropfenweise unter Rühren zur Base gegeben, wobei die Innentemperatur der Reaktionslösung zwischen 0 und 10 °C gehalten wird. Die Reaktionslösung wird für weitere 3 h in der Kälte gerührt. Anschließend wird die basische Suspension mit Eisessig auf pH 7 gestellt. Der ausgefallener farblos kristalliner Feststoff wird abfiltriert, mit dest. H_2O gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.05 g (40%) (Lit.: 60%)

DSC: $T_m = 120$ °C

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{aromat.}(C-H)$: 3085, 3068; $\nu_{as,s}(CH_2)$: 2930, 2908; $\nu(C=O)$: 1732; $\nu_{aromat.}(C=C)$: 1647; $\delta(CH_2)$: 1447; $\nu(C-O)$: 1224, 1180; $\delta_{aromat.monosubstituiert}(C-H)$: 764; $\delta(Ring)$: 686

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ [ppm]: 3.19 (2H, 2 \times dd, $-OCH_2CH_2-$, $^3J = 7.25$ Hz, $^4J = 2.84$ Hz), 4.40 (2H, t, $^3J = 7.25$ Hz, $-OCH_2-$), 7.32-7.45 (5H, m, Aromat), 7.51 (1H, t, $^4J = 2.84$ Hz, $=CH-$)

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ [ppm]: 27 (β -C), 65 (γ -C), 123 (C_1 -Aromat), 129 (C_{ortho} -Aromat), 130 (C_{metha} -Aromat), 135 ($=C-$), 137 (α -C), 172 (C=O).

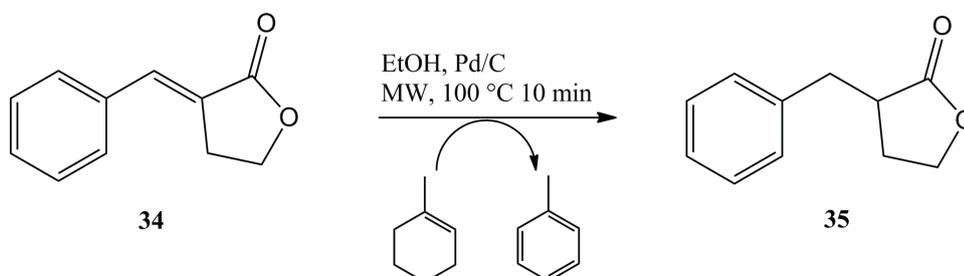
4.13.2 Hydrierung von α -Benzyliden- γ -butyrolacton

Abbildung 4.15: Katalytische Transferhydrierung von 34 unter Mikrowellenbestrahlung.

In einer 35 mL Druckviale mit Septum werden 1.04 g (6 mmol) **34** mit 300 mg Pd/C, 2.89 g (30 mmol) 1-Methyl-1-cyclohexen und 10 mL Ethanol versetzt. Die Suspension wird 10 min lang bei 120 °C mit einer maximalen Leistung von 200 W und maximalem Druck von 17 bar erhitzt. Nach Abkühlung wird Pd/C abfiltriert und das Lösemittel soweit eingengt bis sich das Produkt **35** auskristallisiert. Es wird abfiltriert und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.73 g (88%)

MS (EI): $m/z = 176 [M^+], 115 [C_9H_7^+]$

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{\text{aromat.}}(\text{C-H}): 3085, 3068; \nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2): 2996, 2930; \nu(\text{C=O}): 1734; \nu_{\text{aromat.}}(\text{C=C}): 1648; \delta(\text{CH}_2): 1448; \nu(\text{C-O}): 1224, 1180; \delta_{\text{aromat.monosubstituiert}}(\text{C-H}): 765; \delta(\text{Ring}): 686$

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ [ppm]: 2.05 (1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}-$), 2.25 (1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}-$), 2.82 (2H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.25 (1H, m, $-\text{CHC}(\text{O})-$), 4.40 (2H, t, $^3J = 7.25$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 7.32-7.45 (5H, m, Aromat).

4.13.3 Ringöffnende Copolymerisation von CL mit α -Benzyl- γ -butyrolacton

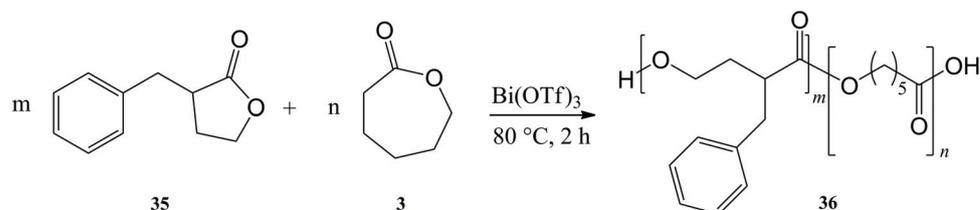


Abbildung 4.16: Synthese von 36.

1 g (8.76 mmol) CL wird mit 0.31 g (1.75 mmol) 35 und 3.35 mg (5.26×10^{-3} mmol) $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ in einer 10 mL Druckviole, die vorher mit Argon gespült worden ist, versetzt und bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 5 mL CHCl_3 verdünnt und tropfenweise zu 100 mL eiskaltem MeOH hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff 36 wird abfiltriert und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.82 g (63%)

DSC: $T_m = 52\text{ }^\circ\text{C}$

THF-GPC: $M_n = 15\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PD: 1.50

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu_{as,s}(\text{CH}_2)$: 2944, 2865; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1721; $\nu_{aromat.}(\text{C}=\text{C})$: 1648; $\delta(\text{CH}_2)$: 1470; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1240, 1177; $\delta_{aromat.monosubstituiert}(\text{C}-\text{H})$: 765; $\delta(\text{Ring})$: 687

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ [ppm]: 1.37 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.64 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.05 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}-$), 2.20 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 2.29 (t, $^3J = 7.57\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ von CL), 3.25 (m, $-\text{CHC}(\text{O})-$, $^3J = 12.7\text{ Hz}$, 3.5 Hz), 4.05 (t, $^3J = 6.62\text{ Hz}$, $-\text{OCH}_2-$ von CL), 4.47 (t, $^3J = 7.25\text{ Hz}$, $-\text{OCH}_2-$), 7.35-7.52 (5H, m, Aromat).

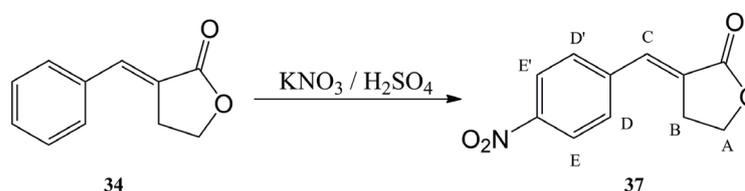
4.13.4 Nitrierung von α -Benzyliden- γ -butyrolacton

Abbildung 4.17: Syntheseweg von 37.

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift [119].

Eine Lösung aus 7.80 g (44.8 mmol) **34** in 26.9 mL konz. Schwefelsäure wird in einem Dreihalskolben ausgestattet mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler im Eis-Kochsalz-Bad gekühlt. 4.98 g (49.3 mmol) Kaliumnitrat werden in 20.9 mL konz. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise zu der α -Benzyliden- γ -butyrolacton-Lösung hinzugegeben, wobei die Innentemperatur nicht über 5 °C steigen sollte. Danach wird die Lösung noch 3 h lang im Eisbad gerührt und auf Eis gegossen, wobei ein leicht gelblicher Feststoff ausfällt. Er wird abfiltriert und solange mit H₂O gewaschen, bis das Filtrat neutral ist. Anschließend wird der Filterkuchen mit kaltem Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird in Methanol suspendiert und unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Danach wird heiß abfiltriert. Das α -(*p*-Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton (**37**) bleibt als Rückstand zurück. Der Filterkuchen wird anschließend mit heißem, dann mit kaltem Methanol und mit Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation in Ethanol.

Ausbeute: 4.56 g (46.4%) (Lit.: 61%)

DSC: 202 °C

FT-IR [cm⁻¹]: $\nu_{\text{aromat.}}(\text{C-H})$: 3110, 3094; $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$: 2930, 2915; $\nu(\text{C=O})$: 1729; $\nu_{\text{aromat.}}(\text{C=C})$: 1645; $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$: 1530; $\delta(\text{CH}_2)$: 1436; $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$: 1342; $\nu(\text{C-O})$: 1224, 1187; $\delta_{\text{aromat.1,4-disubstituiert}}(\text{CH})$: 852

¹H NMR (500 MHz, Aceton-d₆, TMS) δ [ppm]: 3.30 (2H, m, **B**), 4.40 (2H, t, ³J = 7.25 Hz, **A**), 7.41 (1H, t, ⁴J = 3.15 Hz, **C**), 7.81 (2H, d, ³J = 8.52 Hz, ⁴J = 1.90 Hz, **E**, **E'**), 8.21 ppm (2H, d, ³J = 8.83 Hz, ⁴J = 1.90 Hz, **D**, **D'**).

4.13.5 Hydrierung von α -(*p*-Nitrobenzyliden)- γ -butyrolacton

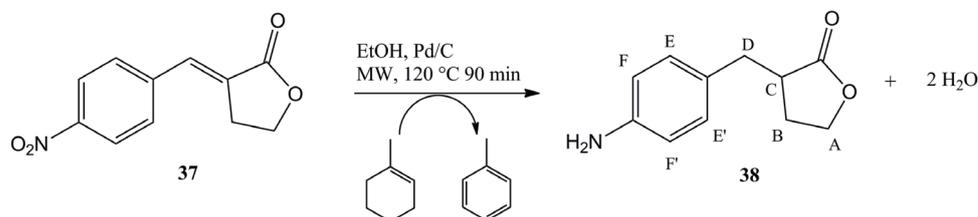


Abbildung 4.18: Syntheseweg von 38.

215 mg (0.98 mmol) 37, 0.91 g (9.5 mmol) 1-Methyl-1-cyclohexen und 48.5 mg Pd/C werden in 20 mL Ethanol (dest.) in einer 35 mL Druckvirole suspendiert. Die Suspension wird in der Mikrowelle bei 120 °C mit einer maximalen Leistung von 300 W für 1.5 h erhitzt. Anschließend wird die Reaktionssuspension abgekühlt, Pd/C wird abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingedunstet. Durch Säulenchromatographie wird das Produkt gereinigt. Hierbei wird ein Laufmittelgemisch von *n*-Hexan-Ethylacetat (1:3, v/v) verwendet.

Ausbeute: 57 mg (20%)

DSC: $T_m = 85 \text{ } ^\circ\text{C}$

FT-IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{NH}_2)$: 3346, 3362; $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$: 2995, 2914, 2844; $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1753; $\nu_{\text{aromat.}}(\text{C}=\text{C})$: 1623; $\delta(\text{CH}_2)$: 1442; $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1148; $\delta_{\text{aromat.1,4-disubstituiert}}(\text{CH})$: 855

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) δ [ppm]: 1.92 (1H, m, D), 2.18 (1H, m, D), 2.69 (2H, m, B), 3.10 (1H, m, C), 4.10 (2H, t, $^3J = 7.25$, A), 6.67 (2H, d, $^3J = 8.20$ Hz, F, F'), 6.92 (2H, d, $^3J = 8.50$ Hz, E, E').

4.13.6 Mikrowellenunterstützte Amidierung von α -(*p*-Amino)- γ -butyrolacton

In einer 10 mL Druckvirole mit Septum werden 20 mg 38 8 min lang bei 200 °C und einer maximalen Leistung von 300 W in der Mikrowelle erhitzt. Anschließend wird der Feststoff spektroskopisch analysiert.

Ausbeute: 15 mg (75%)
FT-IR [cm⁻¹]: $\nu(NH_2)$: 3360; $\nu_{as,s}(CH_2)$: 2911; $\nu(C=O)$: 1754; *AmidI*: 1680;
 $\nu(C=C)$: 1624; $\nu_{aromat.}(C=C)$: 1614; $\delta(CH_2)$: 1453; $\nu(C-O)$: 1148;
 $\delta_{aromat.1,4-disubstituiert}(CH)$: 855
MALDI-TOF [m/z]: 560, 733, 906, 1080.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Synthesemöglichkeiten von Polyestern.	2
1.2	Anionische Polymerisation von CL.	4
1.3	Kationische Polymerisation von CL.	5
1.4	Mechanismus der Enzymkatalysierten ROP am Beispiel von CL [6].	6
1.5	Insertionsmechanismus der ROP von CL mit Titanalkoxid.	7
1.6	Synthese und ROP von CL.	8
1.7	Reaktionsschema der Synthese von TMCL und anschließender ROP.	9
1.8	Schematische Darstellung eines Polymers mit äußerem (links) und innerem Weichmacher (rechts).	10
1.9	Schematische Darstellung des Shape-Memory-Effektes in Polymeren.	13
1.10	Struktur von Cyclodextrin. n = 1: α -CD, n = 2: β -CD, n = 3: γ -CD.	14
1.11	Unterschiede beim Heizen [53].	15
1.12	Mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung eines β -Lactams.	16
1.13	Mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung nitroaromatischer Verbindungen.	16
2.1	Reaktionsschema der ringöffnenden Copolymerisation von TMCL mit CL.	22
2.2	Umsätze der jeweiligen Lactone bei den verschiedenen Copolymerisationen von TMCL mit CL.	23
2.3	a) Schematischer Aufbau von PCL-Sphärolithen und b) schematische Darstellung der Verdrillung der Kristalllamellen.	25
2.4	Aufnahmen vom Polarisationsmikroskop: PCL (9) (links) und PTMCL-CL (10) (rechts).	26

2.5	Schematische Darstellung von übereinander gleitenden Schichten zwischen zwei Platten.	27
2.6	Auftragung τ gegen $\dot{\gamma}$ für die Copolyester 4-6.	29
2.7	Unterschiede im rheologischen Verhalten der verschiedenen Copolyester bei 60 °C.	30
2.8	Syntheseweg von Methylaluminoxan.	32
2.9	MAO katalysierte ROP von TMCL.	33
2.10	MAO katalysierte Copolymerisation von CL und TMCL.	34
2.11	Umsatz der Lactone bei der MAO katalysierten Copolymerisation von CL und TMCL.	35
2.12	ROP von CL und TMCL mit unterschiedlichen Katalysatoren.	35
2.13	Zusammenstellung der Umsätze der Monomere bei der ROP von CL und TMCL mit unterschiedlichen Katalysatoren.	36
2.14	Eine Synthesemöglichkeit von Bistmuttriflat.	37
2.15	Mechanismus der Bi(OTf) ₃ katalysierten ROP am Beispiel von CL.	38
2.16	Umsatzvergleich der Bi(OTf) ₃ katalysierten, ringöffnenden Copolymerisation von CL und TMCL bei verschiedenen Temperaturen.	38
2.17	Mögliche Nebenreaktion der Bi(OTf) ₃ katalysierten ROP.	39
2.18	¹³ C NMR Spektrum der Nebenprodukte bei der ROP von TMCL mit CL mit Bi(OTf) ₃ als Katalysator.	39
2.19	Bi(OTf) ₃ katalysierte ringöffnende Copolymerisation von CL und TMCL.	41
2.20	Vergleich der Molmasse-Zeit-Abhängigkeit der katalysierten von Bi(OTf) ₃ ROP von CL und TMCL bei verschiedenen Temperaturen.	41
2.21	Umsatzbestimmung der Diol gestarteten ROP von TMCL und CL katalysiert mit Bi(OTf) ₃ bei unterschiedlichen Temperaturen.	43
2.22	Vergleich der Molmasse-Zeit-Abhängigkeiten zwischen der Bi(OTf) ₃ und Yb(OTf) ₃ katalysierten ROP	44
2.23	¹³ C NMR Analyse der Nebenprodukte bei der ROP von TMCL mit CL mit Yb(OTf) ₃ als Katalysator.	45
2.24	Zusammensetzung der Restmonomere der ROP von TMCL und CL nach 1 h Reaktionszeit bei 60 °C mit 1 mol% MAO als Katalysator.	47
2.25	Abhängigkeit der Molmasse des Polyesters zur eingesetzten Initiatormenge bei der ROP von TMCL mit CL.	48
2.26	Mit Copolyester 7 weichgemachte, durchsichtige Folien, die an der Glasoberfläche haften (links) und bedruckbar (rechts) sind.	51

2.27	Abhängigkeit der T_g der PVC-Folien von dem Massenanteil an Weichmacher.	52
2.28	Glasübergangstemperaturen und thermische Ausdehnung der weichgemachten PVC-Folien.	54
2.29	Dehnungsdiagramme der verschiedenen PVC-Folien	56
2.30	PVC-Folien mit PCL als Weichmacher(links) und mit Copolyester als Weichmacher(rechts)	57
2.31	Mechanismus der Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton (23).	58
2.32	Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser des Wirtes (24) mit dem Komplex.	60
2.33	2D NMR-Spektrum von dem Einschlusskomplex zwischen RAMEB-CD und MBL.	61
2.34	Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation von 23 in Wasser. . .	61
2.35	Reaktionsschema der Synthese von Methyltrimethylcaprolactonen (26). .	62
2.36	Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation von 27 mit 26 . . .	62
2.37	Eine Synthesemöglichkeit von ungesättigten Polyestern 29 durch ROP. .	65
2.38	^1H NMR von Poly(MBL-co-CL) (29d) in CDCl_3	66
2.39	Abhängigkeit zwischen der reziproken Schmelztemperatur $\frac{1}{T_m}$ und der negativen natürlichen Logarithmus $\ln \chi_{CL}$ im Copolyester 29	68
2.40	Reaktionsschema der Vernetzung von Poly(MBL-co-CL) (29a) mit Methacrylaten.	69
2.41	Zug-Dehnungsmessungen von 32b und 32c bei 37 °C mit einer Dehnungsrate von $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$	70
2.42	Fotoserie über den Shape-Memory-Effekt des Polymernetzwerks 32b (von links nach rechts der Übergang von einer temporären Form in die Ursprungsform bei Raumtemperatur nach Verdrillung und Einfrieren bei -20 °C abhängig von der Zeit).	70
2.43	Allgemeines Reaktionsschema der katalytischen Transferhydrierung. . .	71
2.44	Mechanismus der katalytischen Transferhydrierung eines Olefins mit 1-Methyl-1-cyclohexen an elementarem Palladium [67].	72
2.45	Synthese und mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung von 34	73
2.46	Ringöffnende Copolymerisation von 3 und 35	74
2.47	Allgemeines Reaktionsschema der katalytischen Hydrierung nitroaromatischer Verbindungen.	74

2.48	Reduktion von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol [67].	75
2.49	Reduktion von Nitrosobenzol zu Anilin [67].	76
2.50	Mikrowellenunterstützte katalytische Transferhydrierung von 37	77
2.51	FT-IR-Spektren von 37 (blaue Kurve) und 38 (rote Kurve).	77
2.52	Mikrowellenunterstützte Amidierung von 38	78
2.53	FT-IR-Spektren von 38 (blaue Kurve) und Oligoamide (39) (rote Kurve).	79
2.54	MALDI-TOF-Spektrum von Oligoamide 39a und 39b	79
3.1	Allgemeines Reaktionsschema der Diol gestarteten ringöffnenden Copolymerisation von TMCL und CL.	82
3.2	Unterschiedliche Polymerisation von MBL (23) und anschließender Vernetzung.	83
3.3	Reaktionsschema der Synthese von 26 und anschließender Polymerisation.	83
3.4	Reaktionsschema zur Synthese von Oligoamiden.	84
4.1	Reaktionsschema zur Synthese von 4-8	91
4.2	Reaktionsschema zur Synthese von Poly(ϵ -caprolacton) (9).	93
4.3	ROP von TMCL katalysiert durch MAO.	95
4.4	Ringöffnende Copolymerisation von CL und TMCL katalysiert durch MAO.	96
4.5	BDO gestartete Copolymerisation von CL und TMCL mit unterschiedlichen Katalysatoren.	97
4.6	Reaktionsschema zur Synthese von Bi(OTf) ₃ (18).	99
4.7	Reaktionsschema zur Synthese von Bismut(III)formiat.	103
4.8	Syntheseroute von 23	107
4.9	Syntheseroute von 25	108
4.10	Syntheseroute 26	109
4.11	Radikalische Polymerisation von 27	110
4.12	Synthese von 28 durch radikalische Polymerisation.	111
4.13	Reaktionsschema zur Synthese von 29	112
4.14	Syntheseweg 34	114
4.15	Katalytische Transferhydrierung von 34 unter Mikrowellenbestrahlung.	115
4.16	Synthese von 36	116
4.17	Syntheseweg von 37	117
4.18	Syntheseweg von 38	118

Tabellenverzeichnis

2.1	Ergebnis der Molmassenbestimmung der Copolyester 4-8	23
2.2	Vergleich der Eigenschaften von PCL-Musterproben mit den synthetisierten Copolyestern.	31
2.3	Molmassenaufbau der ROP mit Bi(OTf) ₃ als Katalysator bei 60 °C mittels GPC-Analysen.	42
2.4	Molmassenaufbau der ROP mit Yb(OTf) ₃ als Katalysator bei 100 °C mittels GPC-Analysen.	44
2.5	Vergleich der Katalysatoren bei der ROP bei Änderung der Konzentration der Reaktionslösung.	46
2.6	Glastemperatur der Folien F1-3 mit unterschiedlichen Weichmachern.	51
2.7	Glastemperatur der PVC-Folien mit variierenden Mengen an Copolyester 7 als Weichmacher.	52
2.8	Zusammenstellung der E-Moduli der weichgemachten PVC-Folien.	55
2.9	Eigenschaften der ungesättigten Copolyester (29a-f).	67
2.10	Zusammenstellung der Eigenschaften der Polymernetzwerke 32a-d	69
4.1	Ergebnis der Umsatzbestimmung für die ROP von TMCL mit CL mit Ti(<i>On</i> -Bu) ₄ bei 130 °C nach 1 h.	92
4.2	Ergebnis der Molmassenbestimmung der Copolyester 4-8	92
4.3	Zusammenstellung der Restmonomeranalyse.	97
4.4	Ergebnis der Umsatzbestimmung für die ROP von TMCL mit CL.	98
4.5	Ergebnis der Restmonomerbestimmung für die ROP von TMCL mit CL.	100
4.6	Ergebnis der Umsatzbestimmung mittels GC/MS für die ROP von TMCL mit CL.	101
4.7	Zeitabhängige Molmassenbestimmung der ROP mit Bi(OTf) ₃ als Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen mittels GPC.	102

4.8	Zusammenstellung der Restmonomeranalyse nach 1 h Reaktionszeit. . .	103
4.9	Zeitabhängige Molmassenbestimmung der ROP von CL und TMCL mit Yb(OTf) ₃ als Katalysator bei 100 °C mittels GPC.	104
4.10	Zusammenstellung der Eigenschaften von 15a-e	105
4.11	Zusammenstellung der Ansatzgrößen zur Herstellung der Folien (F1-F8).	106
4.12	T _g -Werte der Polymernetzwerke 32a-d	113

Literaturverzeichnis

- [1] P. Dubois, O. Coulembier, J. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VCH: Weinheim (2009)
- [2] S. Kobayashi, H. Uyama, *Advance in Biochemical Engineering / Biotechnology*, **71**, 241 (2001)
- [3] D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [4] H. Elias, *Makromoleküle*, Vol. Band 1: Chemische Strukturen und Synthesen, Wiley-VCH, Weinheim, 6. vollständig überarbeitete Auflage Ed. (1999)
- [5] H. Cherdrón, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chem.*, **56**, 179 (1962)
- [6] S. Matsumura, S. Kobayashi, H. Ritter, D. Kaplan, *Advances in Polymer Science*, **194** 95 (2006)
- [7] R. A. Gross, D. Kaplan, G. Swift, *ACS Symposium*, **648** (1998)
- [8] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules*, **33**, 689-695 (2000)
- [9] A. Kowalski, J. Libiszowski, T. Biela, M. Cypryk, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules*, **38**, 8170-8176 (2005)
- [10] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 567-572 (1998)
- [11] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, H. Hachmann-Thiessen, *Macromolecules*, **38**, 5017-5024 (2005)
- [12] R. F. Storey, J. W. Sherman, *Macromolecules*, **35**, 1504-1512 (2002)

- [13] J. Libiszowski, A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1694-1701 (2002)
- [14] T. Ouhadi, C. Stevens, P. Teyssié, *Makromol. Chem. Suppl.*, **1**, 191-201 (1975)
- [15] Y. C. Liu, B. T. Ko, C. C. Lin, *Macromolecules*, **34**, 6196-6201 (2001)
- [16] H. L. Chen, B. T. Ko, B. H. Huang, C. C. Lin, *Organometallics*, **23**, 5076-5083 (2001)
- [17] J. Cayuela, V. Bounor-Legaré, P. Cassagnau, and A. Michel, *Macromolecules*, **39**, 1338-1346 (2006)
- [18] H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules*, **21**, 286-293 (1988)
- [19] H. Elias, *Makromoleküle*, Vol. Band 3, Wiley-VCH, Weinheim, 6. vollständig überarbeitete Auflage Ed. (1999)
- [20] M. Vert, S. M. Li, G. Spenlerhauer, P. Guerin, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **3**, 432-446 (1992)
- [21] A. Hofman, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.*, **185**, 91-101 (1984)
- [22] M. Baško, P. Kubisa, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **44**, 7071-7081 (2006)
- [23] T. Fujiwa, S. Takemoto, M. Watanabe, Japan. Patent, 04089822 A, *Daicel Chem Ind LTD*, Japan (1992)
- [24] J. Zhou, *Ringöffnende Polymerisation von Lactonen*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2007)
- [25] G. Kanig, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **190**(1), 1-16 (1963)
- [26] K. Leilich, *Kolloid-Z.*, **99**, 107 (1942)
- [27] K. Otsuka, C. M. Wayman (Hrsg.), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [28] D. Stöckel, E. Hornbogen, *Legierungen mit Formgedächtnis*, Expert-Verlag, Ehningen bei Böblingen (1988)
- [29] D. Mantovani, *JOM Oct.*, **36** (2000)

- [30] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978)
- [31] Y. Osada, J.-P. Gong, *Adv. Mater.*, **10**, 827 (1998)
- [32] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, June 9, 26 (1997)
- [33] Y. Osada, A. Matsuda, *Nature*, **267**, 219 (1995)
- [34] M. D. Topp, P. D. Dijkstra, H. Talsma, J. Feijen, *Macromolecules*, **30**, 8518 (1997)
- [35] L. B. Luo, M. Kato, T. Tsuruta, K. Katakao, Y. Nagasaki, *Macromolecules*, **33**, 4992 (2000)
- [36] L. Moine, S. Cammas, C. Amiel, E. Renard, B. Seville, P. Guerin, *Macromol. Symp.*, **30**, 45 (1998)
- [37] A. Lendlein, A. M. Schmidt, R. Langer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **98**, 842 (2001)
- [38] G. J. Monkman, *J. Intell. Mater. Sys. Struct.*, **5**, 567 (1994)
- [39] G. J. Monkman, *Mechatronics*, **10**, 489 (2000)
- [40] H. Tobushi, T. Hashimoto, S. Hayashi, E. Yamada, *J. Intell. Mater. Sys. Struct.*, **8**, 711 (1997)
- [41] Z. G. Wie, R. Sandström, S. Myiazaki, *J. Mater. Sci.*, **33**, 296 (1992)
- [42] S. Sinnwell, A. M. Schmidt, H. Ritter, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **43**, 467 (2006)
- [43] A. Lendlein, M. Schroeter, A. M. Schmidt, R. Langer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1369 (2005)
- [44] A. Villers, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **112**, 536 (1891)
- [45] F. Schardinger, *Z. Untersuch. Nahr. U. Genussm.*, **6**, 865 (1903)
- [46] L. Freudenberg, R. Jakobi, *Liebigs. Ann.*, **518**, 102 (1935)
- [47] K. Freudenberg, F. Cramer, *Chem. Ber.*, **83**, 296 (1950)
- [48] W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koiumi, S. M. Smith, T. Takaha, *Chem. Rev.*, **98** 1787 (1998)

- [49] (a) G. Wenz, *Inclusion Polymers*, 1. Ed., Springer Verlag (2009); (b) S. Amajjahe and H. Ritter, *Macromolecules*, **41**, 3250 (2008); (c) A. Harada, A. Hashidzume, Y. Takashima, *Adv. Polym. Sci.*, **201**, 1 (2006); (d) O. Kretschmann, S. W. Choi, M. Miyauchi, I. Tomatsu, A. Harada, H. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4361 (2006)
- [50] (a) R. Adams, F. L. Cohen, *Org. Synth. Coll*, **1**, 240 (1941); (b) J. W. Skiles, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **44**, 409 (1979); (c) R. B. Wetherill, H. C. Brown, K. J. Sivasankaran, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2828 (1962)
- [51] (a) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, C. M. Selwitz, *J. Org. Chem.*, **44**, 1233 (1979); (b) J. F. Knifton, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2163 (1975)
- [52] (a) J. A. III Secrist, M. W. Logue, *J. Org. Chem.*, **37**, 335 (1972); (b) M. E. Rogers, B. A. Averill, *J. Org. Chem.*, **51**, 3308 (1986); (c) M. Nakano, Y. Sato, *J. Org. Chem.*, **52**, 1884 (1987); (d) M. Lee, J. W. Lown, *J. Org. Chem.*, **52**, 5717 (1987); (e) K. Manabe, K. Okamara, T. Date, K. Koga, *J. Org. Chem.*, **58**, 6692 (1993); (f) P. R. Sleath, J. B. Noar, G. A. Eberlein, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3328 (1985); (g) D. A. Evans, S. J. Miller, M. D. Ennis, *J. Org. Chem.*, **58**, 471 (1993); (h) K. Mukkanti, Y. V. Subba Rao, B. M. Choudary, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 251 (1989)
- [53] S. Sinnwell, *Mikrowellenunterstützte Synthese und Polymerisation von 2-Oxazolin-Derivaten*, Dipolmarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2004)
- [54] F. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, **36**, 240-244 (2002)
- [55] C. O. Kappe, *Angew. Chem*, **116**, 6408-6443 (2004)
- [56] C. Koopmanns, M. Iannelli, P. Kerep, M. Klink, S. Schmitz, S. Sinnwell, H. Ritter, *Tetrahedron*, **62**, 4709 (2006)
- [57] M. Bardts, N. Gonsior, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 25-31 (2008)
- [58] A. Harm, „Dielektrische Heizung in der Tabak- und Zigarettenindustrie“, *Elektrowärme-Technik 4*, **1**, 11 (1958)
- [59] H. J. Martin, „Dielektrische Trocknung feuchter keramischer Massen“, *Elektrotechnik 4*, **9**, 314 (1950)
- [60] K. Brinkmann, E. Marderwald, „Dielektrische Trocknung der Papierisolation von Hochspannungskabeln“, *ETZ-A 73*, **14**, 449 (1960)

- [61] U. Kriebel, „Grenzen des Hochfrequenz-Schweißens von Kunststoffen“, *Elektrotechnik*, **15/16**, 128 (1960)
- [62] J. Pound, „Dielektrische Erwärmung zur Kunststoffharzverleimung von Holz“, *Elektrowärme* **17**, **5/6**, 189 (1959)
- [63] H. H. Halling, „Hochfrequenz Trocknung einer keramischen Masse“, *Elektrowärme* **18**, **3**, 62 (1960)
- [64] A. K. Bose, B. K. Banik, K. J. Barakat, M. S. Manhas, *Synlett*, 575 (1993)
- [65] N. Chapman, B. Conway, F. O’Grady, M. D. Wall, *Synlett*, **7**, 1043 (2006)
- [66] J. Theis, H. Ritter, J. E. Klee, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1424-1427 (2009)
- [67] J. Theis, *Katalytische Transferhydrierung im Mikrowellenreaktor*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2008)
- [68] B. K. Banik, M. S. Manhas, S. N. Newaz, A. K. Bose, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **3**, 2363 (1993)
- [69] A. K. Bose, B. K. Banik, N. Lavloinskaia, M. Jayaraman, M. S. Manhas, *CHEM-TECH*, **27**, 18-24 (1997)
- [70] B. K. Banik, K. J. Barakat, D. R. Wagle, M. S. Manhas, A. K. Bose, *J. Org. Chem.*, **64**, 5746-5753 (1999)
- [71] S. Lutsenko, C. Moberg, *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2529-2532 (2001)
- [72] M. T. Reetz, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1044-1045 (2006)
- [73] J. Akisanya, T. N. Danks, R. N. Garman, *J. Organomet. Chem.*, **603**, 240-243 (2000)
- [74] P.A. Small, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1717 (1955)
- [75] M. E. Jung, R. Marquez, *Tetrahedron Letters*, **38**, 6521-6524 (1997)
- [76] R. Keese, M. Meyer, *Tetrahedron*, **49**, 2055-2064 (1993)
- [77] J. Zhou, H. Ritter, *Macromolecules*, **41**, 1663 (2008)
- [78] C. C. Su, J. H. Lin, *Colloid and Polymer Science*, **283**, 182-193 (2004)

- [79] H. D. Keith, F. J. Padden, T. P. Russell, *Macromolecules*, **22**, 666-675 (1989)
- [80] C. Wang, R. Thomann, J. Kressler, Y. Thomann, K. Cramer, B. Stuhn, P. Svoboda, T. Inoue, *Acta Polymerica*, **48**, 354-362 (1997)
- [81] J. L. Wang, C. M. Dong, *Macromol. Chem. and Phys.*, **207**, 554 (2006)
- [82] S. C. Jiang, C. L. He, L. J. An, X. S. Chen, B. Z. Jiang, *Macromol. Chem. and Phys.*, **205**, 2229-2234 (2004)
- [83] H. D. Keith, F. J. Padden, *Macromolecules*, **29**, 7776 (1996)
- [84] H. D. Keith, F. J. Padden, *Polymer*, **25**, 28-42 (1984)
- [85] M. Labrouillère, C. Le Roux, H. Gaspard, A. Laporterie, J. Dubac, *Tetrahedron Letters*, **40**, 285-286 (1999)
- [86] Y. Wang, M. Kunioka, *Macromol. Symp.*, **224**, 193 (2005)
- [87] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 7. überarb. Aufl. (2005)
- [88] G. Gattow, K. Sater, *Z. anorg. all. Chem.*, **463**, 163-166 (1980)
- [89] M. Gordon, J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952).
- [90] K. H. Illers, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **190**(1), 16-34 (1963)
- [91] R. O. Ho, Y. W. Chiang, C. C. Lin, B. H. Huang, *Macromolecules*, **38**, 4769-4779 (2005)
- [92] A. Kumar, K. Garg, R. A. Gross, *Macromolecules*, **34**, 3527-3533 (2001)
- [93] S. Takenouchi, A. Takasu, Y. Inai, T. Hirabayashi, *Polym. J.*, **34**, 36 (2002)
- [94] A. S. H. Doulabi, H. Mirzadeh, M. Imani, S. Sharifi, M. Atai, S. Mehdipour-Atai, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1199 (2008)
- [95] H. Hoffmann, J. Rabe, *Angewandte Chemie*, **97**, 96-112 (1985)
- [96] R. Tschesche, F. J. Kämmerer, G. Wulff, *Chemische Berichte*, **102**, 2057 (1969)
- [97] A. W. Murray, R. G. Reid, *Synthesis*, 35 (1975)

- [98] S. M. Jenkins, H. J. Wadsworth, S. Bromidge, B. S. Orlek, P. A. Wyman, G. J. Riley, J. Hawkins, *J. Med. Chem.* 1992, 35, 2392-2406
- [99] W. J. McGraw, U.S. Patent 2,324,723, 1953; *Chem. Abstr.*, **47**, 11232 (1953)
- [100] M. K. Akkapeddi, *Polymer*, **20**, 1215-1216 (1979)
- [101] M. K. Akkapeddi, *Macromolecules*, **12**, 546-551 (1979)
- [102] H. Koinuma, K. Sato, H. Hirai, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 311 (1982)
- [103] M. Ueda, M. Takahashi, Y. Imai, C. U. Pittman, Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2819 (1982)
- [104] M. Ueda, M. Takahashi, Y. Imai, C. U. Pittman, Jr., *Macromolecules*, **16**, 1300 (1983)
- [105] M. Ueda, T. Suzuki, M. Takahashi, Z. B. Li, K. Koyama, C. U. Pittman, Jr., *Macromolecules*, **19**, 558 (1986)
- [106] J. Mosnek, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **41**, 5509 (2008)
- [107] R. R. A. Kitson, A. Millemaggi, R. J. K. Taylor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9426-9452 (2009)
- [108] C. K. Williams, M. A. Hillmyer, *Polym. Rev.*, **48**, 1 (2008)
- [109] H. Uyama, S. Kobayashi, M. Morita, S. Habaue, Y. Okamoto, *Macromolecule*, **34**, 6554-6556 (2001)
- [110] S. Habaue, M. Sdsi, M. Morita, Y. Okamoto, H. Uyama, S. Kobayashi, *Polymer*, **44**, 5195 (2003)
- [111] S. Sinnwell, H. Ritter, *Macromolecules*, **39**, 2804 (2006)
- [112] J. Tuominen, J. Kylvä, J. Seppälä, J. Selin, *Biodegradable Coating*, WO 03/033563 A1
- [113] N. Teramoto, M. Ozeki, I. Fujiwara, M. Shibata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1473-1480 (2005)
- [114] P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955)

- [115] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, In *Polymer Handbook*, 4. Ed., Wiley-Interscience: New York, 1999, Vol I, 44
- [116] K. Schwetlick, *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KoGaA., Auflage: 23, vollst. überarb. u. aktualis. Auflage (2009)
- [117] Y. R. Meng, Y. D. Guan, *Chinese Chem. Lett.*, **13**, 1039-1042 (2002)
- [118] H. Zimmer, J. Rothe, *J. Org. Chem.*, **24**, 28-32 (1959)
- [119] H. Zimmer, J. Rothe, *J. Org. Chem.*, **24**, 100-103 (1959)

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Moers, den 28.04.2010

(Jiawen Zhou)