# N-Heterocyclische Carben-Initiatoren für die Polypropylenglycol-Synthese

Systemverständnis – Modellierung – Prozessoptimierung

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Julian Koch

Hamburg 2017

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde im Zeitraum Dezember 2013 bis Dezember 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Professor Dr. H.-U. Moritz angefertigt. Die Disputation fand im Februar 2018 statt.

Disputation: 16.02.2018

Freigabe: 01.03.2018

- 1. Gutachter: Professor Dr. H.-U. Moritz
- 2. Gutachter: Privatdozent Dr. C. Wutz

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Personen bedanken, die es mir durch ihre Unterstützung ermöglicht haben, die hier vorliegende Arbeit zu verfassen.

Allen voran danke ich Herrn Professor Dr. Hans-Ulrich Moritz für die interessante und vielseitige Aufgabenstellung, die vielen hilfreichen Anmerkungen und das in mich gesetzte Vertrauen. Herrn Privatdozent Dr. Christoph Wutz danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Dem gesamten Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. Hans-Ulrich Moritz gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme, die angenehme Arbeitsatmosphäre, jegliche Unterstützung und die vielen produktiven Gespräche. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Werner Pauer für die ausgezeichneten Ratschläge und Anregungen sowie Susanne Grieser und Michael Gröger für die tatkräftige Unterstützung bei den analytischen Experimenten. Boro Maksimović und Nathalie Meisel danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die freundliche Erlaubnis ihre Ergebnisse für meine Forschung mitverwenden zu dürfen. Ein riesiger Dank gilt Elina Oks, Dimitrie Bloch, Christian Bernstein, Nicole Monien und Aleksandra Baljak für ihre besondere Unterstützung, die anregenden Diskussionen und ihre Gesellschaft, die ich stets genossen habe.

Der BASF SE, Ludwigshafen danke für die finanzielle Förderung des Projekts und die Bereitstellung der notwendigen Chemikalien. Insbesondere danke ich Dr. Yury Orlov für die Kniffe bei der Erstellung des mathematischen Modells, Herrn Professor Dr. Berend Eling für die Unterstützung bei den Polyurethanarbeiten sowie Dr. Sirius Zarbakhsh, Dr. Peter Deglmann und Dr. Frank Thielbeer für den fortwährenden fachlichen Austausch und die zahlreichen Hilfestellungen.

Mein größter Dank gilt aber meiner lieben Frau Katrin für ihre immerwährende Unterstützung und dafür, dass sie mir die notwendige Zeit geschaffen hat. Auch unseren beiden Kindern Landira und Leander danke ich für die notwendigen Ablenkungen und die damit verbundenen Freuden.

# Inhaltsverzeichnis

1	Zus	ammenfassung	1
2	Abs	tract	5
3	Mot	tivation	9
4	Star	nd des Wissens und der Technik	11
	4.1	Polyalkylenoxide	11
	4.1.	1 Technische Herstellung	12
	4.1.	2 Anionische Polymerisation	13
	4.1.	3 Koordinative Polymerisation	17
	4.1.4	4 Alternative Katalysatoren	19
	4.2	Polyurethane	20
	4.3	<i>N</i> -heterocyclische Carbene	23
5	The	orie	29
	5.1	Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation	29
	5.2	Theorie des Übergangszustandes	
	5.3	Statistische Versuchsplanung	
6	Exp	erimenteller Teil	49
	6.1	Anlagen zur Synthese von Polypropylenglycolen	49
	6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften: Polypropylenglycol-Synthese	51
	6.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften: Polyurethansynthese	52
	6.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften: Analysemethoden	52
7	Erg	ebnisse und Diskussion	57
	7.1	N-heterocyclische Carbene: in situ Generierung	57
	7.1.	1 Generierung aus Imidazoliumacetat-Salzen	57
	7.1.	2 Generierung aus Kohlenstoffdioxid-Addukten	60
	7.1.	3 Generierung aus <i>N</i> -heterocyclischen-Carben-Basen	63
	7.1.4	4 Vergleich der Vorläuferverbindungen	66
	7.2	Alkoxylierung von Propylenoxid	68
	7.2.	1 Charakterisierung des Verfahrens	68
	7.2.	2 Etablierung der Inline-Analytik	70
	7.2.	3 Charakterisierung des Produkts	76

7.3	Op	timierung der Prozessführung	
7.3	3.1	Bestimmung der Haupteinflussfaktoren	
7.3	3.2	Reaktionstemperatur und Initiatormenge	
7.3	3.3	Optimierung der zahlenmittleren Molmasse	97
7.3	3.4	Initiatorstruktur	
7.4	Au	fklärung des Reaktionsmechanismus	
7.4	4.1	Initiatoraktivierung	
7.4	4.2	Starteraktivierung	
7.4	4.3	Propagationsreaktionen	
7.4	4.4	Deaktivierungsreaktionen	117
7.5	Ki	netische Modellierung des Reaktionsmechanismus	
7.5	5.1	Implementierung des Reaktionsmechanismus in Predici	
7.5	5.2	Validierung des Reaktionsmechanismus	
7.5	5.3	Schätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	
7.5	5.4	Prozessoptimierung auf Basis des kinetischen Modells	141
7.6	Eir	nfluss der Carbene auf die Polyurethansynthese	
7.0	6.1	Thermischer Einfluss	
7.0	6.2	Synthese und Bewertung von Elastomeren	
8 Aı	usbli	ck	
9 Li	tera	turverzeichnis	159
10 Aı	nhan	g	
10.1	Sic	herheit und Entsorgung	
10.2	Ve	rwendete Geräte und Software	
10.3	Sp	ektren und ANOVA	179
11 Al	bkür	zungsverzeichnis	

# 1 Zusammenfassung

Polypropylenglycole sind eine wichtige Zwischenstufe der Polyurethansynthese. Ihre industrielle Herstellung erfolgt hauptsächlich durch ringöffnende Polymerisation von Propylenoxid. Der dabei verwendete Katalysator Kaliumhydroxid verursacht allylgestartete, monofunktionelle Nebenprodukte und zeigt eine unerwünschte katalytische Wirkung auf die Polyurethansynthese. Dadurch ist ein zusätzlicher Reinigungsschritt erforderlich, der die wirtschaftliche Effizienz des gesamten Herstellungsverfahrens verringert. Mit der industriell etablierten Alternative, den Doppelmetallcyaniden, ist eine Polymerisation von Ethylenoxid unmöglich. Ein abschließender Ethylenoxidblock ist zur Reaktivitätssteigerung der Hydroxygruppen bei der Polyurethansynthese jedoch erwünscht.

Mit dem Einsatz *N*-heterocyclischer Carbene ist es bereits gelungen Polypropylenglycole mit einem abschließenden Ethylenoxidblock zu synthetisieren. Die Bildung der Carbene erfolgt direkt vor der Polymerisation aus lagerstabilen Vorläuferverbindungen unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid, Essigsäure oder Wasser. Allerdings ist die Optimierung der Reaktionsbedingungen für eine breite industrielle Anwendung der *N*-heterocyclischen Carbene noch nicht abgeschlossen, da der Reaktionsmechanismus bisher nicht vollständig aufgeklärt ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der mittels *N*-heterocyclischen Carbenen initiierten Polymerisation von Propylenoxid. Deren 1,3-substituierte Vorläuferverbindungen sind kommerziell erhältlich, weshalb die Untersuchungen auf diese konzentriert wurden. Für die Verifizierung postulierter Mechanismen sollte ein mathematisches Modell der Reaktion erstellt und mit experimentellen Daten validiert werden. Anschließend sollte mit dem Modell die Reaktionsführung für einen industriellen Einsatz optimiert werden. Wichtige Zielgrößen waren eine zahlenmittlere Molmasse von mindestens 3500 g/mol bei möglichst kleinem Nebenproduktanteil und hohem Monomerumsatz. Abschließend sollte der industrielle Haupteinsatzbereich der Polypropylenglycole als Weichkomponente in der Polyurethansynthese sichergestellt werden.

Die *N*-heterocyclischen Carbene wurden aus den Vorläuferverbindungen durch Erhitzen im Vakuum gebildet und direkt als Initiator in der Massepolymerisation von Propylenoxid eingesetzt. Als Kettenstarter wurden Glycerin, Diethylenglycol und Polyol A, ein lineares Polypropylenglycol mit einer zahlenmittleren Molmasse von 450 g/mol, verwendet. Die Prozessführung erfolgte im Batch- oder Semibatch-Verfahren. Eine Inline-Prozessüberwachung wurde mit der zeitlichen Verfolgung der Temperatur, des Drucks und des Monomeranteils etabliert, wobei Letzteres mit der Infrarotspektroskopie bestimmt wurde. Dies ermöglichte die Identifizierung von drei charakteristischen Abschnitten des Reaktionsverlaufs. In den ersten 50 min wird das Carben propoxyliert und nur wenig Propylenoxid umgesetzt. Im zweiten Abschnitt ist das Carben vollständig propoxyliert und die Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht ihren Maximalwert. Anschließend wird diese im dritten Abschnitt aufgrund von Deaktivierungsreaktionen kontinuierlich langsamer. Das Produkt wurde mit der Gel-Permeations-Chromatografie und der Massenspektrometrie charakterisiert. Neben der Hauptproduktverteilung wurden Nebenproduktverteilungen ausgehend vom Carben und, im Fall von unvollständiger Aktivierung, der Vorläuferverbindung identifiziert. Die Reduzierung des Nebenproduktanteils auf 0.1 mol/100mol wurde durch die Steigerung des Aktivierungsgrads und die Verminderung der Einsatzmenge der Vorläuferverbindung erreicht.

Die Haupteinflussfaktoren auf die Molmasse und den Monomerumsatz wurden mit der statistischen Versuchsplanung identifiziert. Anhand einer Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix wurden Initiatorstruktur, Initiatormenge, Aktivierungstemperatur, Aktivierungszeit, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Rührgeschwindigkeit und Argonatmosphäre ausgewählt. Änderungen der Rührgeschwindigkeit, Argonatmosphäre, Aktivierungstemperaturen oberhalb von 95 °C und längere Aktivierungszeiten als 30 min zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Polymerisation. Dagegen führte die Reduzierung der Reaktionstemperatur von 120 °C auf 90 °C zu einer deutlichen Steigerung des durchschnittlichen Umsatzes von 42 g/100g auf 85 g/100g. Daraus wurde auf eine starke Temperaturabhängigkeit der Deaktivierungsreaktionen geschlossen. Eine höhere Initiatorkonzentration führt zwar zu höheren Umsätzen, allerdings verursachen die zusätzlichen Kettenstarter eine Reduzierung der Molmasse des Zielprodukts. Die Initiatorstruktur zeigt den stärksten Einfluss, der anhand des Aktivierungsgrads, der Aktivierungstemperatur und der katalytischen Produktivität bestimmt wurde.

Der Einfluss der Stickstoffsubstituenten Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl auf die Aktivierung wurde mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Ein zunehmender induktiver Effekt führt zu einer niedrigeren Aktivierungstemperatur. So zeigt 1,3-Dimethylimidazoliumacetat noch eine Aktivierungstemperatur von 140 °C, während der Unterschied zwischen 1,3-Dipropylimidazoliumacetat und 1,3-Dibutylimidazoliumacetat mit 118 °C und 115 °C vernachlässigbar gering ist. Der bei diesen Temperaturen zeitabhängige Aktivierungsgrad wurde gravimetrisch und mit der Kernspinresonanzspektroskopie bestimmt. Die Kohlenstoffdioxid-Vorläuferverbindungen sind mit einer Aktivierungszeit von 40 h und der geringsten katalytischen Produktivität von 124 für industrielle Anwendungen ungeeignet und wurden deshalb in den folgenden Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt. Bei den Essigsäure-Vorläuferverbindungen wird selbst nach 90 h nur ein Aktivierungsgrad von maximal 39 % erreicht. Trotzdem wurde mit 147 eine höhere katalytische Produktivität erzielt. Nur die Wasser-Vorläuferverbindungen werden in unter 90 min im Feinvakuum trotz niedriger Temperaturen von 107 °C vollständig aktiviert. Im direkten Vergleich zeigen die 1,3-dipropylsubstituierten Vorläuferverbindungen die höchste katalytische Aktivität. Dementsprechend ist 1,3-Dipropylimidazoliumhydroxid die aussichtsreichste Vorläuferverbindung.

Die mechanistische Aufklärung der Carbenbildung gelang mit der zeitaufgelösten Kernspinresonanzspektroskopie. Über die Eyring-Polanyi-Theorie wurden die thermodynamischen Konstanten bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante der Carbenbildung der Wasser-Vorläuferverbindung lag mit 2.03·10<sup>-3</sup> bei 105 °C um sieben Größenordnungen vorteilhafter als die der Essigsäure-Vorläuferverbindung. Nach Propoxylation der Essigsäure zeigte diese jedoch eine vergleichbare Gleichgewichtskonstante, wodurch die hohe katalytische Produktivität der Essigsäure-Vorläuferverbindung erklärt wird.

Zur mechanistischen Aufklärung der Polypropylenglycol-Synthese wurde ein mathematisches Modell der Reaktion in Predici<sup>©</sup> 11 erstellt und über den experimentell bestimmten Verlauf der Monomerkonzentration validiert. Eine sehr gute Übereinstimmung der vorhergesagten und experimentell bestimmten Daten bestätigt, dass alle entscheidenden Reaktionsschritte im Modell berücksichtigt sind. Für die Starteraktivierung und die Deaktivierung wurden jeweils zwei verschiedene Mechanismen diskutiert. Der Starter könnte durch ein Säure/Base-Gleichgewicht oder eine nukleophile Substitution aktiviert werden. Die Deaktivierung könnte nach einer Hofmann-Eliminierung oder einem Mechanismus erster Ordnung ablaufen. Mit dem Modell wurde gezeigt, dass die Starteraktivierung nach einem nukleophilen Mechanismus abläuft und die Deaktivierung weder allein mit der Hofmann-Eliminierung noch allein mit einer Eliminierung erster Ordnung erklärt werden kann. Zusätzlich gelang eine Schätzung der acht relevanten Geschwindigkeitskonstanten. Eine Sensitivitätsanalyse zeigte, dass die Geschwindigkeitskonstante der Hofmann-Eliminierung gefolgt von der der Propagation den größten Einfluss hat. Die vermutete starke Temperaturabhängigkeit der Deaktivierungsreaktionen wurde durch die Aktivierungsenergien bestätigt. Die Deaktivierung nach erster Ordnung hat eine Aktivierungsenergie von 76.3 kJ/mol und die Hofmann-Eliminierung eine von 80.6 kJ/mol, während die Propagation nur eine Aktivierungsenergie von 43.9 kJ/mol hat. Somit wurde ein detailliertes Verständnis des komplexen Reaktionsmechanismus erreicht.

Mit dem erstellten Modell ist eine Prozessoptimierung für die industrielle Anwendung der *N*-heterocyclischen Carbene zugänglich. Die Vorhersage von wichtigen Produkteigenschaften wie Monomerumsatz, Nebenproduktanteil und Molmasse ermöglicht wirtschaftliche Kalkulationen. Exemplarisch wurden Reaktionsbedingungen bestimmt, bei denen eine zahlenmittlere Molmasse von 3720 g/mol vorhergesagt wurde. Diese wurde experimentell mit 3710 g/mol bestätigt, sodass das Modell eine sehr hohe Genauigkeit aufweist. Darüber hinaus sind mit dem Modell auch Betrachtungen für eine sicherheitstechnische Prozessauslegung möglich. So wurden Prozessbedingungen bestimmt, bei denen die Akkumulation des Monomers Propylenoxid verhindert wird.

Die Polypropylenglycole wurden erfolgreich als Weichkomponente in der Polyurethansynthese eingesetzt. Eine unerwünschte katalytische Wirkung der *N*-heterocyclischen Carbene wurde anhand der Temperaturentwicklung ausgeschlossen. Verglichen mit dem linearen Polyol B aus der Kaliumhydroxid-Synthese und dem linearen Polyol C aus der Doppelmetallcyanid-Synthese, wurde nur ein insignifikant stärkerer Temperaturanstieg von 0.2 °C beobachtet. Es wurden Polypropylenglycole mit einer zahlenmittleren Molmasse von 2000 g/mol synthetisiert und zu Polyurethanen umgesetzt. Aus auf 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid basierenden Produkten konnten keine Elastomere hergestellt werden. Als Grund wurde mit der Infrarotspektroskopie eine stärkere Phasenseparation identifiziert. Dagegen gelang mit Produkten auf Basis von 1,3-Dipropylimidazoliumacetat selbst mit einem hohen Nebenproduktanteil von 12 mol/100mol die Synthese von Elastomeren. Die durchschnittlichen Messwerte für die Zugspannung von 1.80 MPa, die Zugdehnung von 250 % und die Härte von 41.0 Shore A ließen auf weiche Elastomere schließen.

Für zukünftige Forschungsarbeiten ist eine Untersuchung des Einflusses der Carbenkonzentration auf die Materialeigenschaften der Elastomere interessant. Die geringere Funktionalität der Nebenprodukte kann durch den Einsatz höherfunktioneller Starter kompensiert werden, um die Gesamtfunktionalität der Polypropylenglycole gezielt einzustellen. Weiterhin können das Auftreten einer Phasenseparation und die Materialeigenschaften der Elastomere über die Art der bei der Polyurethansynthese verwendeten Katalysatoren und Schaumstabilisatoren beeinflusst werden. Anschließend kann die Prozessführung der Polyurethansynthese optimiert werden, um die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses vom Propylenoxid zum Polyurethan zu steigern.

### 2 Abstract

Polypropylene glycols are important intermediates in the polyurethane industry. They are produced by ring-opening polymerization of propylene oxide. Potassium hydroxide is commonly used as catalyst. However, there are severe disadvantages, such as the formation of monofunctional by-products and a catalytic effect on polyurethane reactions. Thus, a potassium removing purification step is needed, which reduces profitability. Double metal cyanides are established alternatives. But they do not enable the polymerization of a well-defined ethylene oxide cap. The latter is desired in order to increase the reactivity of the hydroxy groups during polyurethane synthesis.

Recently, *N*-heterocyclic carbenes have successfully been used to catalyze the synthesis of polypropylene glycols, while also enabling the polymerization of an ethylene oxide cap. The carbenes were generated *in situ* from stable precursors through the release of carbon dioxide, water or acetic acid. However, the reaction mechanism is not completely understood and the reaction conditions have not been optimized for large-scale application yet.

The present thesis aims to clarify the reaction mechanism of the polymerization of propylene oxide applying *N*-heterocyclic carbenes as catalysts. 1,3-substituted precursors are commercially available and thus, are the focus of this study. In order to verify the postulated mechanisms, a mathematical reaction model was to be designed and validated by experimental data. The next goal was to optimize the process for industrial use. Important targets were a number average molar mass of at least 3500 g/mol, low amounts of by-products and high monomer conversion. Furthermore, the usage of the obtained polypropylene glycols as soft component in polyurethane synthesis was to be tested.

*N*-heterocyclic carbenes were generated *in situ* from the precursors and used to catalyze the bulk polymerization of propylene oxide. Glycerol, diethylene glycol and polyol A, a linear polypropylene glycol with a number average molar mass of 450 g/mol, were used as initiators. The reaction was carried out either in a batch or a semi-batch process. Inline monitoring was established by tracking temperature, pressure and monomer content. The latter was determined using infrared spectroscopy. Based on this, the reaction course was divided into three distinctive sections. At first, carbene is propoxylated, resulting in only minor consumption of propylene oxide. In the second section, carbene is propoxylated completely and the reaction rate is at its maximum. Finally, the reaction rate decreases due to deactivation reactions. The product was characterized by means of gel permeation chromatography and mass spectrometry. In addition to the main product, by-products based on carbenes and, in case of partial activation, precursors were identified.

The molar fraction of by-products was successfully reduced to 0.1 mol/100mol *via* increasing the activation degree and reducing the precursor.

Aspects with the highest influence on molar mass and monomer conversion were identified by design of experiments. Investigated factors were carbene structure, carbene amount, activation temperature, activation time, reaction temperature, reaction time, stirring rate and argon pressure. A change of stirring rate, argon pressure, activation temperatures above 95 °C and activation times above 30 min did not significantly affect the polymerization. However, reducing the reaction temperature from 120 °C to 90 °C substantially increased the average conversion from 42 g/100g to 85 g/100g. This indicates the deactivation reaction's strong temperature dependency. Moreover, an increase in carbene concentration results in higher conversions. However, the additional chain starters cause a molar mass reduction of the main product. The carbene structure has the strongest effect on the polymerization. Its influence was determined in detail *via* the activation temperature, the activation rate and the turn over number.

The influence of the alkyl substituents, *i.e.* methyl, ethyl, propyl and butyl, on the activation reaction was investigated by means of differential scanning calorimetry. An increasing inductive effect results in a lower activation temperature. For instance, 1,3-dimethylimidazolium acetate shows an activation temperature of 140 °C while the difference between 1,3-dipropylimidazolium acetate and 1,3-dibutylimidazolium acetate is negligible. Specifically, the activation temperatures were 118 °C and 115 °C respectively. The time-dependent activation degree was determined by applying gravimetric measurements and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon dioxide precursors showed a long activation time of 40 h as well as the lowest turn over number of 124. Hence, they are not suitable for industrial applications and were excluded from further research. The activation of acetic acid precursors for 90 h resulted only in an activation rate of up to 39 %. Nevertheless, the turn over number was considerably higher with 147. Only water precursors achieved a complete activation in medium vacuum despite a low temperature of 107 °C in 90 min. Thereby, 1,3-propyl-substituted precursors showed the highest turn over number. Consequently, 1,3-dipropylimidazolium hydroxide is the most promising carbene precursor.

The mechanism of carbene formation was clarified by means of time-dependent nuclear magnetic resonance spectroscopy. Thermodynamic constants were determined using the Eyring-Polanyi-Equation. At 105 °C, the equilibrium constant of the carbene water precursor formation was  $2.03 \cdot 10^{-3}$ , which was seven orders of magnitude higher compared to the constant of the acetic acid precursor. However, propoxylated acetic acid showed an equilibrium constant in the same magnitude as the water precursor causing the high turn over number of the acetic precursor. A mathematical model was compiled using Predici<sup>®</sup> 11 to clarify the mechanism of the propoxylation. The model predicts monomer concentration data consistent with experimental results. Thus, the model contains all important reaction steps. Two different reaction mechanisms were discussed for the initiator's activation as well as the deactivation. The initiator could be activated either by an acid-base equilibrium reaction or by a nucleophilic substitution. The deactivation could be described as Hofmann elimination or a first order mechanism. The model shows that the initiator is activated by a nucleophilic mechanism. The deactivation can neither be solely described by the Hofmann elimination nor by the first order mechanism. Furthermore, the eight relevant reaction rate constants were estimated. A sensitivity analysis indicated that the rate constant of the Hofmann elimination has the highest impact, followed by the rate constant of propagation. The deactivation reactions' activation energies confirmed the presumed strong temperature dependencies. The Hofmann elimination had an activation energy of 80.6 kJ/mol and the deactivation by a first order mechanism an activation energy of 76.3 kJ/mol, while the propagation had an activation energy of only 43.9 kJ/mol. Consequently, a detailed understanding of the reaction mechanism was achieved.

The model allows for process optimization of the *N*-heterocyclic carbenes for industrial use. Predictions of important product properties, such as conversion, by-product amount and molar mass, enable economic cost calculations. For example, reaction conditions were predicted to produce a polypropylene glycol with a molar mass of 3720 g/mol, which was similar to the experimentally obtained molar mass of 3710 g/mol. Furthermore, the model also allows prior identification of challenging process conditions, such as monomer accumulation. This improves the process's safety.

Polypropylene glycols were catalyzed by *N*-heterocyclic carbenes and were successfully used for the preparation of polyurethanes. A catalytic effect of *N*-heterocyclic carbenes during polyurethane formation was excluded. For this purpose, the temperature progression was compared with two linear reference polypropylene glycols. Polyol A had been catalyzed by potassium hydroxide while polyol B had been prepared using double metal cyanides. Only an insignificant higher temperature increase of 0.2 °C was observed. Polyurethanes were prepared by using polypropylene glycols with a number average molar mass of 2000 g/mol. However, elastomers could not be obtained from polypropylene glycols while using 1-ethyl-3-methylimidazolium hydroxide as catalyst. A stronger occurring phase separation was detected using infrared spectroscopy. However, the synthesis of elastomers was achieved *via* polypropylene glycols, which were obtained by 1,3-dipropylimidazolium acetate. Even by-product's molar fractions of up to 12 mol/100mol did not interfere with the elastomer formation. The material was characterized by a tensile strain of 250 %, a tensile stress of 1.80 MPa and a hardness of 41.0 Shore A indicating soft elastomers. Further works should focus on the influence of the carbene concentration on the material properties of the polyurethane elastomers. The decrease in functionality due to by-products can be compensated by using high functionality initiators. Moreover, phase separation and elastomer's material properties can be influenced by varying defoamers and catalysts, which are commonly used for polyurethane synthesis. Subsequently, the polyurethane synthesis can be further optimized to generate the required polyurethane properties and increase profitability of the propylene oxide to polyurethane process.

### **3** Motivation

Polypropylenglycole (PPG) sind eine wichtige Zwischenstufe der Polyurethansynthese (PUR-Synthese).<sup>[1]</sup> Ihre Herstellung erfolgt industriell hauptsächlich durch anionische, ringöffnende Polymerisation von Propylenoxid (PO). Der dabei verwendete Katalysator Kaliumhydroxid (KOH)<sup>[2]</sup> verursacht allylgestartete, monofunktionelle Nebenprodukte<sup>[3]</sup> und zeigt eine unerwünschte katalytische Wirkung auf die PUR-Synthese.<sup>[4]</sup> Daher muss das Produkt aufwendig gereinigt werden. Dieser zusätzliche Produktionsschritt führt zu einer Minderung der wirtschaftlichen Effizienz des gesamten Herstellungsverfahrens.<sup>[5]</sup> Industriell hat sich als Alternative die koordinative Polymerisation mit Doppelmetallcyaniden (DMC) etabliert.<sup>[6]</sup> Allerdings ermöglicht sie nicht die Polymerisation eines abschließenden Ethylenoxidblocks (EO-Blocks),<sup>[4]</sup> der zur Reaktivitätssteigerung bei der PUR-Synthese jedoch erwünscht ist.<sup>[7]</sup>

Innovative Katalysatoren, die wenige Nebenprodukte verursachen, keinen Einfluss auf die PUR-Synthese zeigen und auch die Polymerisation von EO ermöglichen, könnten die *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) darstellen. Erste Untersuchungen zeigten bereits, dass sie Zugang zu PPG mit anschließendem Addieren eines EO-Blocks ermöglichen.<sup>[6][8][9][10]</sup> Die Bildung der Carbene erfolgt direkt vor der Polymerisation aus lagerstabilen Vorläuferverbindungen unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid, Essigsäure oder Wasser. Allerdings ist die Optimierung der Reaktionsführung für eine breite industrielle Anwendung der NHC noch nicht abgeschlossen, da der Reaktionsmechanismus bisher nicht vollständig aufgeklärt ist.<sup>[11][12]</sup>

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der mittels NHC initiierten Polymerisation von PO zur Optimierung der Reaktion für einen industriellen Einsatz. Insbesondere sollen Reaktionsbedingungen zum Erreichen einer Molmasse von mindestens 3500 g/mol bei einem möglichst kleinen Nebenproduktanteil determiniert werden. Weitere für einen wirtschaftlichen Prozess wichtige Kenngrößen sind der Einsatz einer geringen NHC-Konzentration, eine niedrige Prozesstemperatur, eine kurze Reaktionszeit und ein nahezu vollständiger Monomerumsatz. Außerdem darf der Einsatz der NHC nur einen geringen Einfluss auf die PUR-Synthese zeigen. Die 1,3-substituierten Vorläuferverbindungen sind kommerziell erhältlich, weshalb die Untersuchungen auf diese konzentriert werden sollen.

Bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus soll der Fokus auf die bisher wenig untersuchten Aktivierungs- und Deaktivierungsreaktionen gelegt werden. Die postulierten Mechanismen sollen mithilfe eines mathematischen Modells in der Computersoftware Predici<sup>©</sup> 11 auf ihre Plausibilität überprüft werden. Für die Validierung des mathematischen Modells sollen belastbare experimentelle Daten generiert werden. Dazu soll der zeitliche Verlauf des Monomeranteils während der Reaktion mittels der IR-Spektroskopie inline verfolgt werden. Zusätzlich soll die Molmasse des Produkts mittels Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) und Massenspektrometrie (MS) bestimmt werden.

Des Weiteren soll mit dem mathematischen Modell die Optimierung der verfahrenstechnischen Prozessführung nach den oben genannten Kriterien erreicht werden. Die dafür relevanten Haupteinflussgrößen sollen mit der statistischen Versuchsplanung bestimmt werden. Zusätzlich soll die Einsatzmenge der NHC durch eine Optimierung der Aktivierungsbedingungen reduziert werden. Die Initiatorstruktur und Prozessbedingungen, bei denen der höchste Aktivierungsgrad der NHC erreicht werden kann, sollen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, englisch: *differen-tial scanning calorimetry*) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, englisch: *nuclear magnetic resonance*) identifiziert werden.

Abschließend soll überprüft werden, ob mit NHC hergestellte PPG als Weichkomponente für die PUR-Synthese geeignet sind. Dazu soll die katalytische Wirkung der NHC auf die PUR-Synthese anhand der Temperaturentwicklung untersucht werden. Die hergestellten Elastomere sollen anhand ihrer mechanischen Eigenschaften mit der Härtemessung nach Shore und dem Zugdehnungsverfahren bewertet werden.

# 4 Stand des Wissens und der Technik

#### 4.1 Polyalkylenoxide

Als Polyalkylenoxide werden die Polymere der Alkylenoxide bezeichnet. Die industriell wichtigsten Vertreter der Alkylenoxide für die Herstellung von Polyalkylenoxiden sind Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) und Tetrahydrofuran, deren Polymere in Abbildung 4.1 gezeigt sind.



Abbildung 4.1: Strukturformeln der industriell wichtigsten Vertreter der Polyalkylenoxide. Links: Polyethylenoxid; Mitte: Polypropylenoxid; Rechts: Polytetrahydrofuran.

Polyethylenoxid (PEO) wurde erstmals 1859 von Lourenço mittels der Reaktion von Ethylenglycol mit 1,2-Dibromethan hergestellt.<sup>[13]</sup> Im gleichen Jahr gelang Wurtz die erste Synthese aus EO durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser, Ethylenglycol und Essigsäure.<sup>[14]</sup> Staudinger und Lohmann beschrieben 1933 die Synthese von PEO mittels verschiedener Katalysatoren, einschließlich von Kaliumhydroxid.<sup>[15]</sup> Währenddessen wurden auch erste Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus durchgeführt.<sup>[16][17]</sup> Die thermische Polymerisation von PO wurde erstmals 1927 von Leven und Walti beschrieben.<sup>[18]</sup> Die ersten Patente zur basenkatalysierten Polymerisation von EO und PO wurden in den dreißiger Jahren veröffentlicht.<sup>[19][20]</sup> Heutzutage kann die Polymerisation zu Polyalkylenoxiden nach einem anionischen, kationischen oder koordinativen Mechanismus durchgeführt werden.<sup>[2]</sup> Großtechnisch sind die anionische Polymerisation mit Kaliumhydroxid und die koordinative Polymerisation mit Doppelmetallcyaniden (DMC) von Bedeutung.<sup>[6]</sup>

Die chemischen Eigenschaften von Polyalkylenoxiden werden durch die verknüpfenden Etherbindungen und die terminalen Hydroxygruppen bestimmt. Durch die Etherbindungen haben Polyalkylenoxide selbst in Gegenwart von Laugen und den meisten Säuren eine außerordentliche Hydrolysestabilität. Ein Abbau wird nur mit sehr starken, konzentrierten Säuren erreicht.<sup>[21]</sup> Polyalkylenoxide sind hygroskopisch und werden im alkalischen Medium oder bei hohen Temperaturen unter Bildung von Peroxiden, Säuren, Aldehyden und Estern oxidiert.<sup>[2]</sup> Die Oxidation kann durch die Zugabe von Antioxidantien, wie zum Beispiel 2,6-di-*tert*-butylsubstituierten Phenolen<sup>[22]</sup> oder aromatischen Aminen, verhindert werden.

Die Stärke des Einflusses der terminalen Hydroxygruppen hängt von der Molmasse der Polyalkylenoxide ab. Bei höheren Molmassen verlieren die Hydroxygruppen für die chemischen Eigenschaften an Bedeutung. Aus diesem Grund werden Polyalkylenoxide anhand ihrer Molmasse eingeteilt. Bis zu einer Molmasse von 20000 g/mol werden sie als Polyalkylenglycole und darüber hinaus als Polyether oder Polyetherpolyole bezeichnet. Polyalkylenglycole sind wasserlöslich während Polyether in aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen und Estern löslich sind. Mit steigender Molmasse nimmt die Viskosität bis zum Erreichen eines Wachses oder sogar eines Thermoplasten zu.<sup>[23]</sup>

Die Anzahl der terminalen Hydroxygruppen pro Molekül wird Funktionalität genannt. Bei Polyalkylenoxiden wird sie im Idealfall durch die Funktionalität der für die Synthese verwendeten Starterkomponenten bestimmt.<sup>[2]</sup> In der Praxis wird die durchschnittliche Funktionalität durch in den Polyalkylenoxiden enthaltende Nebenprodukte reduziert.<sup>[24]</sup> Am Anfang der kommerziellen Entwicklung waren difunktionelle Polyalkylenoxide dominierend.<sup>[2]</sup> Auch heute werden sie noch auf Basis von Tetrahydrofuran für die Synthese thermoplastischer Elastomere und Fasern, wie zum Beispiel Elastan, eingesetzt.<sup>[25]</sup> Zusätzlich liegt ein großer Bedarf an höherfunktionellen Polyalkylenoxiden vor. Darum haben sich auch mehrfunktionelle Alkohole wie Glycerin, niedrigmolekulare Polyalkylenoxide, verschiedene Zucker und Aminoalkohole als die wichtigsten Starterkomponenten etabliert.<sup>[2]</sup> Monofunktionelle Polyalkylenoxide finden eine Anwendung als Tenside. Als Starter werden Alkylphenole, Fettalkohole und Fettsäurester eingesetzt.<sup>[26]</sup>

Von den linearen Polyalkylenoxiden hat Poloxamer die größte industrielle Bedeutung. Es ist ein Blockpolymer aus EO und PO und wird als nichtionisches Tensid, Antischaummittel und Weichmacher verwendet.<sup>[27]</sup> Der Hauptanwendungsbereich der nicht linearen Polyalkylenoxide ist die Polyurethansynthese.<sup>[23]</sup> Zusätzlich werden sie als Antischaummittel, Hydraulikflüssigkeiten, Phasenvermittler, Füllstoffe, Additive<sup>[27]</sup> und für kosmetische Präparate eingesetzt.<sup>[23]</sup>

#### 4.1.1 Technische Herstellung

Die Herstellung von Polyethern aus Epoxiden erfolgt industriell im diskontinuierlichen Chargenbetrieb. Dabei werden druckfeste Stahlreaktoren in Größen von 10 m<sup>3</sup> bis 90 m<sup>3</sup> eingesetzt. Es ist möglich den gesamten Prozess in einem Reaktor durchzuführen, aber in der Technik wird eine Aufteilung des Prozesses in optimal konzipierte Apparaturen bevorzugt.<sup>[2]</sup>

Als Katalysator werden großtechnisch bei der anionischen Polymerisation Kaliumhydroxid (Kapitel 4.1.2, Seite 13) und bei der koordinativen Synthese Doppelmetallcyanide (DMC) (Kapitel 4.1.3, Seite 17) verwendet.<sup>[6]</sup> In der ersten Stufe wird bei der KOH-Synthese der Starter mit dem Katalysator vermischt und das Starteralkoholat gebildet.<sup>[2]</sup> Dagegen wird bei der DMC-Synthese der Starter erst nach erfolgter Aktivierung des DMC-Komplexes mit PO hinzugegeben.<sup>[28]</sup> Anschließend erfolgt in beiden Fällen die kontinuierliche Dosierung des flüssigen Epoxids. Dabei wird die Dosierung so geregelt, dass keine Epoxidanreicherung im Reaktor stattfindet. Die stark exotherme Polymerisation findet bei Temperaturen zwischen 100 °C und 130 °C und bei Drücken zwischen 2 bar und 5 bar statt.<sup>[1]</sup> In Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator wird dieser mit einem Adsorbens entfernt oder mit Säuren zu im Polyether unlöslichen Salzen umgesetzt und anschließend über Kammerfilter, Anschwemmfilter oder Filterpressen abgetrennt. Eine abschließende Produktreinigung erfolgt unter verminderten Druck. Dabei werden Wasser, verwendete Lösungsmittel, Restmonomer und Nebenprodukte destillativ entweder direkt im Reaktor oder in nachgeschalteten Dünnschichtfiltern oder Fallfilmverdampfern entfernt.<sup>[2]</sup>

Der gesamte Prozess muss wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Etherbindung explosionsgeschützt ausgelegt und unter einer Stickstoff Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.<sup>[2]</sup> Außerdem neigt Ethylenoxid zum Gasphasenzerfall, der zum Bersten des Reaktors führen kann.<sup>[29]</sup> Aufgrund des hohen Sicherheitsanspruchs und um die gewünschte Qualität des Produkts zu gewährleisten, muss ein hoher Aufwand an Messtechnik und Regeltechnik betrieben werden.<sup>[2]</sup> Ein leistungsstarkes Heiz- und Kühlwerk ist nötig, um insbesondere bei der DMC-Synthese die komplizierte Temperaturführung während der Induktionsperiode steuern zu können.<sup>[30]</sup> Zusätzlich wird während der Polymerisation oft ein externer Wärmetauscher eingesetzt, durch den die Reaktionsmasse gepumpt wird, um die Kühlleistung zu erhöhen.<sup>[2]</sup>

Die Lagerung der Polyalkylenoxide erfolgt in Stahl-, Aluminium- oder Kunststoffbehältern unter einer Stickstoff Inertgasatmosphäre bei maximal 70 °C. Zusätzliche Maßnahmen gegen das Eindringen in das Grundwasser und das Erdreich müssen getroffen werden, da besonders Polyether höherer Molmasse nur schwer bioabbaubar sind. Der Transport erfolgt in Stahlfässern oder Großbehältern, wie zum Beispiel Tankwagen.<sup>[2]</sup>

#### 4.1.2 Anionische Polymerisation

Die anionische, ringöffnende Polymerisation wird industriell am häufigsten bei der Synthese von Polyalkylenoxiden angewendet.<sup>[2]</sup> Sie kann in Masse oder in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Glyme oder Dimethylsulfoxid durchgeführt werden.<sup>[31]</sup> Die Reaktion verläuft nach einem Kettenwachstumsmechanismus, bei dem die Monomereinheiten an ein aktives Zentrum addieren. Der in Abbildung 4.2 gezeigte Mechanismus kann in die drei Teile Initiation, Propagation und Terminierung eingeteilt werden.<sup>[32]</sup>

Während der Initiation wird das aktive Zentrum gebildet.<sup>[32]</sup> Je nach Reaktionssystem besteht es direkt aus dem Katalysator, dessen Dissoziation die notwendige negative Ladung ins System bringt, oder einem Starter, auf den die negative Ladung vom Katalysator übertragen wird. Als Katalysator können Lewis Basen wie Grignard Verbindungen, Phosphine, Amine, Metallketyle, Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate und Alkalimetallhydroxide eingesetzt werden,<sup>[31]</sup> wobei im großtechnischen Maßstab Kaliumhydroxid den Hauptanteil ausmacht. Als Starter können Wasser, niedermolekulare Alkohole, Amine, Carbonsäuren und Zucker verwendet werden.<sup>[2]</sup>



Abbildung 4.2: Mechanismus der anionischen Polymerisation von PO initiiert durch einen Alkohol (ROH) und Kaliumhydroxid (KOH).<sup>[33]</sup>

In Abbildung 4.2 wird der als Starter eingesetzte Alkohol durch den Katalysator Kaliumhydroxid unter Bildung des Alkoholats deprotoniert. Das entstehende Wasser muss aus dem Reaktionssystem entfernt werden, um das Gleichgewicht der Reaktion zugunsten des Alkoholats zu verschieben und damit das Wasser nicht als difunktioneller Starter während der Polymerisation reagiert.<sup>[34]</sup>

Das Alkoholat greift das Monomer PO bevorzugt an dem sterisch günstigeren, unsubstituierten Ringkohlenstoffatom an. Dabei wird der Ring geöffnet und ein sekundäres Alkoholat gebildet.<sup>[31]</sup> In diesem Fall wird von einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung gesprochen. Zusätzlich wurden je nach Reaktionsbedingungen bis zu 30 % Kopf-Kopf-Verknüpfungen, bei denen der Angriff an dem substituierten Kohlenstoffatom stattfindet, bei der Synthese von Polypropylenoxiden (PPO) gefunden.<sup>[35]</sup>

Während der Propagation addiert das Alkoholat weiteres PO, wobei immer wieder ein neues Alkoholat entsteht.<sup>[31]</sup> Dabei ist die Addition der ersten Monomereinheit langsamer als die Folgenden.<sup>[36]</sup> Patat und Wojtech beobachteten, dass die Propagation von EO nur in Anwesenheit von sowohl dem Alkohol als auch dem Alkoholat erfolgt,<sup>[37]</sup> wobei die Reaktion bei äquimolaren Verhältnissen am schnellsten abläuft.<sup>[38]</sup> Daraus folgend wurde der in Abbildung 4.3 gezeigte Reaktionsmechanismus für die Propagation vorgeschlagen.<sup>[37]</sup>

$$[O-H^{O-R} + K^{+}O-R \implies R-O(H^{O}O-R \implies R-O(H^{O}O-R \implies R-O(H^{O}O+R) \implies R-O(H^$$

Abbildung 4.3: Mechanismus der basenkatalysierten anionischen Propagation von EO.<sup>[37]</sup>

In Abbildung 4.3 bilden EO und der Alkohol ROH ein Dimer, das mit dem Alkoholat in einer Gleichgewichtsreaktion mit einem trinären Komplex vorliegt. Anschließend findet eine für den Reaktionsverlauf geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung statt. Dabei findet eine Bindungslockerung statt, die in einer Zweizentrumsreaktion den Zerfall des Assoziats in die Reaktionsprodukte zur Folge hat.<sup>[39]</sup> Die Bildung des Komplexes konnte durch kinetische und thermodynamische Untersuchungen bestätigt werden.<sup>[39][40]</sup>

Bei der formalen Terminierung wird zwischen dem Alkohol und dem Alkoholat in einer Gleichgewichtsreaktion ein Proton übertragen.<sup>[37]</sup> Da dabei wieder eine polymerisationsaktive Spezies entsteht, handelt es sich um eine lebende Polymerisation.<sup>[32]</sup> Diese Gleichgewichtsreaktion ist eine der schnellsten im gesamten Reaktionsmechanismus<sup>[36]</sup> und führt daher zu einer engen poissonschen Molmassenverteilung.<sup>[16]</sup> Die Abbruchreaktion mit Wasser erfolgt nach dem gleichen Prinzip. Durch Zugabe von Wasser wird das Proton auf die Polymerketten unter Bildung von Hydroxidionen übertragen und anschließend die Reaktionsmischung mit einer Säure neutralisiert.<sup>[32]</sup>

Bei der Verwendung von Alkalimetallhydroxiden werden Nebenreaktionen beobachtet, die zur Bildung von Allyl- und Propenylethern führen.<sup>[3]</sup> 1956 wurde von Pierre ein intramolekularer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem eine  $\varepsilon$ -H Übertragung zur Abspaltung von 1,2-Propandiol führt.<sup>[3]</sup> Verbance beobachtete jedoch 1960, dass die Bildung von Allylprodukten von der PO-Konzentration abhängt, sodass stattdessen der obere Weg des in Abbildung 4.4 gezeigten intermolekularen Mechanismus vorgeschlagen wurde.<sup>[41]</sup>



Abbildung 4.4: Intermolekularer Mechanismus der Bildung von Nebenprodukten am Beispiel von dem Monomer PO. Je nach Öffnungsrichtung des Epoxidrings sind zwei verschiedene Reaktionswege möglich.

Dabei wird von der starken Base die Methylgruppe von PO deprotoniert. Die Ringöffnung geschieht bevorzugt zum Sauerstoff, sodass die negative Ladung auf das Sauerstoffatom übertragen wird und eine Allylverbindung entsteht.<sup>[41]</sup> Das Allylprodukt kann zu einer Propenylverbindung isomerisieren.<sup>[42]</sup> Stolarzewicz beobachtete zusätzlich die Bildung von Carbonylethern. Diese können nach dem unteren Weg in Abbildung 4.4 entstehen und treten insbesondere bei zusätzlichen Substituenten an der Methylgruppe auf.<sup>[43]</sup> Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf nimmt die für die Propagation entscheidende Nukleophilie des Gesamtsystems ab, während die Basizität gleich bleibt, sodass der Anteil dieser Nebenreaktionen zunimmt.<sup>[31]</sup> Alle drei Nebenprodukte können als Starter der Polymerisation reagieren.<sup>[41][42][43]</sup> Die aus den Nebenprodukten entstehenden Polymere weisen eine Funktionalität von eins auf. Dadurch wird bei einer Starterfunktionalität von 2.0 die durchschnittliche Funktionalität eines Produkts mit einer zahlenmittleren Molmasse von 4000 g/mol auf bis zu 1.7 reduziert.<sup>[24]</sup> Als Folge werden breitere Molmassenverteilungen erhalten.<sup>[5]</sup> Bei höheren Molmassen steigt der Anteil der Nebenprodukte. Gleichzeitig sinkt die durchschnittliche Funktionalität weiter, bis eine maximale Molmasse erreicht wird, bei der die Zugabe von zusätzlichem PO nur zur Bildung weiterer Nebenprodukte führt.<sup>[24]</sup> Die niederfunktionellen Nebenprodukte haben einen großen Einfluss auf die Synthese von Folgeprodukten und es wurden große Anstrengungen unternommen ihren Anteil zu reduzieren.<sup>[5]</sup>

Eine Möglichkeit ist eine geringere Reaktionstemperatur, da die Aktivierungsenergie für die Bildung von den Nebenprodukten mit 105 kJ/mol deutlich höher als die 74 kJ/mol für die Propagation liegt.<sup>[44]</sup> Eine andere Herangehensweise ist der Einsatz von stark polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphortriamid, um die Solvatation des Ionenpaars zu verbessern.<sup>[45]</sup> Weitere Möglichkeiten sind der Einsatz einer geringeren Katalysatorkonzentration oder eine Variation des Katalysatorgegenions.<sup>[31]</sup> Sterisch anspruchsvollere Gegenionen beschleunigen die Propagation und führen gleichzeitig zu einer Reduzierung der Nebenprodukte. So nimmt der Doppelbindungsgehalt bei der Verwendung von Alkalikationen mit steigender Periode ab. Bei der Verwendung von Cäsiumhydroxid als Katalysator wird bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen ein um bis zu 50 % geringerer Doppelbindungsgehalt gegenüber der Verwendung von Kaliumhydroxid erhalten. Eine sterische Überfrachtung des Kations kann durch Komplexierung mittels Kronenether erfolgen. Dies führt zu einer Reduzierung des Doppelbindungsgehalts von bis zu 80 % bei schnelleren Polymerisationszeiten. Für die Wiedergewinnung der Alkalikationen wurden verschiedene Techniken entwickelt. Etablierte Methoden sind die Adsorption der Kationen<sup>[1]</sup>, das Neutralisieren mit Säuren<sup>[46]</sup> oder Kohlenstoffdioxid<sup>[47]</sup> und anschließendem Filtrieren<sup>[48]</sup> oder durch Extraktion des Polymers in Wasser und Zentrifugieren oder Elektrodialyse. Welche Methode angewendet werden kann, hängt von dem gewünschten Reinheitsgrad des Polyols ab. All diese Methoden führen jedoch zu einer Verschlechterung der wirtschaftlichen Effizienz der Reaktion und die teureren und aufwendigeren Methoden sind für industrielle Anwendungen uninteressant.<sup>[1]</sup>

Trotz dieser Nachteile wird die Hauptmenge der Polyalkylenoxide durch die anionische Polymerisation mit Kaliumhydroxid hergestellt. 1999 lag der Anteil mit 3.25 Millionen Tonnen bei 95 %.<sup>[1]</sup>

#### 4.1.3 Koordinative Polymerisation

Die koordinative Polymerisation wird industriell am zweithäufigsten angewendet. Sie wird immer dann eingesetzt, wenn ihre Nachteile keinen negativen Einfluss auf das Zielprodukt haben.

Die erste koordinative Polymerisation von Alkylenoxiden wurde 1935 beschrieben. Dabei wurde Eisentrichlorid oder Eisentribromid mit PO beladen und erfolgreich als Katalysator für die Synthese von PPO eingesetzt.<sup>[49]</sup> Price untersuchte 1959 metallorganische Verbindungen des Aluminiums,<sup>[50]</sup> und verglich sie mit den Eisenhalogeniden und weiteren Metallalkoxiden,<sup>[51]</sup> deren großer Nachteil die sehr langen Reaktionszeiten sind.<sup>[49]</sup> Der Einsatz von Aluminiumporphyrin-Komplexen führt zu deutlich schnelleren Reaktionszeiten,<sup>[52][53]</sup> die durch Zugabe von lewissauren Cokatalysatoren weiter gesteigert werden.<sup>[11]</sup> Dabei konnte durch den zusätzlichen Einsatz von Kettenübertragungsmitteln die Bildung von Allylnebenprodukten unterbunden werden.<sup>[54]</sup> Mechanistische Studien zeigten, dass das Austauschgleichgewicht der wachsenden Kette am Zentralatom schneller als die Kettenwachstumsreaktion stattfindet. Als Konsequenz werden Polymere mit einer sehr engen Molmassenverteilung mit einem Polydispersitätsindex (PDI) von 1.1 erhalten.<sup>[55][56]</sup> Die zwei Hauptnachteile der Porphyrine sind ihre hohen Kosten und ihre markante Farbe. Um einen wirtschaftlichen Prozess zu erhalten, müssen sie daher von dem Produkt abgetrennt werden. Dies kann durch eine Fixierung der Porphyrine auf Polystyrolträgern geschehen, sodass sie nach abgeschlossener Reaktion mittels Filtration entfernt werden können.<sup>[57]</sup>

Heutzutage werden großtechnisch überwiegend Doppelmetallcyanide (DMC) bei der koordinativen Synthese von Polyalkylenoxiden eingesetzt.<sup>[6]</sup> Bereits 1963 wurden Doppelmetallcyanide für die Herstellung von Polyalkylenoxiden patentiert.<sup>[58]</sup> DMC besitzen die nicht stöchiometrische Summenformel Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · x ZnCl<sub>2</sub> · y H<sub>2</sub>O · z Ligand.<sup>[59]</sup> Ein typischer Vertreter ist in Abbildung 4.5 gezeigt.



Abbildung 4.5: Strukturformel eines typischen DMC mit 2-Methylpropan-2-ol als Liganden.<sup>[60]</sup>

Die Herstellung von DMC erfolgt durch Reaktion einer wässrigen Metallsalzlösung mit einer wässrigen Metallcyanidsalzlösung.<sup>[58]</sup> Das wasserunlösliche DMC wird anschließend mit niedermolekularen Liganden, wie zum Beispiel Alkohole, Aldehyde, Ketone<sup>[61]</sup> oder Glyme,<sup>[1]</sup> komplexiert, wobei eine pentakoordinierte Struktur erhalten wird. Drei Koordinationsstellen werden von den Liganden besetzt und die übrigen zwei von den Cyanogruppen des Kobaltkomplexes.<sup>[4]</sup> Dadurch hat der Katalysator eine große Oberfläche von 20 m²/g bis 200 m²/g.<sup>[28]</sup>

Für die Polymerisation von PO schlug Xiaohua den in Abbildung 4.6 gezeigten Mechanismus vor.<sup>[4]</sup>



Abbildung 4.6: Von Xiaohua vorgeschlagener Insertionsmechanismus eines DMC Katalysators unter Verwendung von 1,2-Propandiol als Initiatormolekül.<sup>[4]</sup>

An der freien Koordinationsstelle kann der Sauerstoff von PO unter Bildung einer hexakoordinierten Struktur koordinieren. Dadurch sinkt die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen im Epoxidring und PO wird aktiviert.<sup>[4]</sup> Dieser Induktionszeit genannte endotherme Reaktionsschritt aktiviert den Katalysator und dauert oftmals über eine Stunde.<sup>[28]</sup> Die anschließende Propagation ist exotherm, sodass eine technisch aufwendige Temperaturführung notwendig ist.<sup>[1]</sup> Bei der Propagation koordiniert ein Startermolekül unter Hydridübertragung von einer Hydroxygruppe an den Epoxidsauerstoff und der Ring wird geöffnet.<sup>[4]</sup> Währenddessen werden die Stickstoffatome aus dem Komplex verdrängt und eine der beiden freigewordenen Koordinationsstellen durch das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe besetzt. Die letzte freie Koordinationsstelle kann von PO besetzt und unter Verdrängung der propagierten Spezies von einem weiteren Startermolekül oder einer Polymerkette angegriffen werden.<sup>[4]</sup> Der Einsatz von niedermolekularen Startermolekül oder einer Polymerkette angegriffen werden.<sup>[4]</sup> Der Einsatz von niedermolekularen Startern wie zum Beispiel Wasser oder 1,2-Propandiol führt zu langsamen Reaktionszeiten oder sogar einer vollständigen Deaktivierung des Katalysators. Darum müssen niedermolekulare Starter in einem vorherigen Schritt bis Molmassen zwischen 300 g/mol und 2000 g/mol propoxyliert werden. Bei Verwendung der basischen Katalyse mit Kaliumhydroxid muss dieses quantitativ entfernt werden, da sonst eine Deaktivierung des DMC-Katalysators erfolgt.<sup>[62]</sup> Erst eine spezielle Verfahrensführung ermöglicht auch den Einsatz von niedermolekularen Startern.<sup>[63]</sup>

Mit der DMC katalysierten koordinativen Polymerisation werden ataktische Polyalkylenoxide mit einem sehr geringen Doppelbindungsgehalt erhalten. Die dadurch bedingte Verringerung der Funktionalität liegt bei unter 5 %.<sup>[24]</sup> Der Doppelbindungsgehalt und die Reaktionsgeschwindigkeit werden durch die Struktur des Liganden beeinflusst. Bei der Verwendung von 2-Methylpropan-2-ol wird ein besonders niedriger Doppelbindungsgehalt und gleichzeitig eine besonders schnelle Reaktionszeit erreicht.<sup>[28]</sup> Dies wird durch den zusätzlichen Einsatz von Polyethern noch verbessert.<sup>[64]</sup> So konnten Reaktionsbedingungen erreicht werden, bei denen DMC nur in Mengenanteilen von 25 ppm eingesetzt werden muss. Dadurch ist für viele Anwendungsbereiche das teure Entfernen von DMC aus dem Produkt nicht notwendig.<sup>[59]</sup>

Allerdings ist ein anschließendes Addieren eines Ethylenoxidblocks auf das Polymer nicht möglich. EO wird von DMC nur in geringen Mengen in bereits bestehende Polymerketten eingebaut. Stattdessen werden bevorzugt kurzkettige, reine Polyethylenoxide gebildet.<sup>[4]</sup> Für die Polyurethansynthese ist ein Ethylenoxidblock jedoch oft notwendig, da die dadurch gebildeten primären Hydroxy-Endgruppen deutlich schneller reagieren als sekundäre.<sup>[1]</sup> Um DMC aus dem Polyalkylenoxid zu entfernen werden sie mit einer starken Base wie Alkalimetallhydroxiden<sup>[7]</sup> oder Alkalimetallhydriden<sup>[65]</sup> in eine ionische Spezies umgesetzt und anschließend über einen Ionentauscher entfernt<sup>[7]</sup> oder nach Neutralisation mittels Filtration abgetrennt.<sup>[66]</sup> Anschließend kann in einem weiteren Reaktionsschritt EO mittels anionischer Polymerisation addiert werden.<sup>[4]</sup>

#### 4.1.4 Alternative Katalysatoren

Die kationische Polymerisation von PO wird mit starken Lewis Säuren,<sup>[25]</sup> wie Bortrifluorid, Antimonpentachlorid oder Zinntetrachlorid durchgeführt.<sup>[67]</sup> In einem vorgelagerten Schritt wird die Säure mit einem Alkohol aktiviert.<sup>[25]</sup> Die dabei entstehenden aktiven Zentren sind Zwitterionen. Bei einer Abstraktion der Lewis Säure können bei mehrfunktionellen Alkoholen die Kettenenden unterschiedlich geladen sein, sodass besonders bei der Verwendung von Bortrifluorid cyclische Nebenprodukte entstehen. Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid sind aufgrund des größeren Kations und der elektrostatischen Abstoßung der großen Chloride sterisch anspruchsvoller, sodass aktive Kettenenden einen größeren Abstand zueinander aufweisen. Dadurch wird die Abstraktion der Lewis Säure und die Bildung der Nebenprodukte unterdrückt.<sup>[67]</sup> Mit der kationischen Polymerisation wurden Molmassen von bis zu 1100 g/mol erreicht.<sup>[68]</sup>

Der Einsatz von Aluminiumverbindungen als Katalysator für die Polymerisation von Alkylenoxiden wurde erstmals 1949 beschrieben.<sup>[69]</sup> Bei dem Vergleich verschiedener Aluminiummodifkationen zeigte amorphes γ-Aluminium die besten Ergebnisse. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Acidität der Aluminiumverbindung den größten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat, während die Oberfläche keine Rolle spielt.<sup>[70]</sup> Im Gegensatz zu den von Price untersuchten metallorganischen Verbindungen des Aluminiums,<sup>[50]</sup> die nach einem koordinativen Mechanismus reagieren konnte nicht geklärt werden, ob die Reaktion nach einem kationischen oder koordinativen Mechanismus abläuft.<sup>[70]</sup>

Von der katalytischen Wirkung tertiärer Amine bei der Polymerisation von PO wurde bereits 1967 berichtet. Dabei wurden Polymerisationsgrade von bis zu drei Monomereinheiten pro Hydroxyfunktion erreicht.<sup>[71]</sup> Durch den Einsatz von cyclischen Alkylgruppen konnte 1981 der Polymerisationsgrad verbessert werden.<sup>[72]</sup> Daraufhin wurde der Einsatz substituierter Imidazole<sup>[73]</sup> und Imidazol-Zwitterionen<sup>[74]</sup> erforscht. Durch eine zusätzliche thermische Aktivierung der Zwitterionen bei über 200 °C wurde eine weitere Steigerung des Polymerisationsgrads erreicht. Bei der Aktivierung werden eine oder beide am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen abgespalten und es entsteht ein ungeladenes (*N*-Alkyl-)Imidazol.<sup>[74]</sup> Mit dem Einsatz tertiärer Amine mit Ethergruppen und Polyesterpolyolen als Startern konnten 2010 letztendlich Polymerisationsgrade von achtzehn Monomereinheiten pro Hydroxyfunktion erhalten werden.<sup>[75]</sup>

Schwesinger entwickelte 1987 auf der Suche nach einer neuen starken Stickstoffbase die Polyiminophosphazenium Basen.<sup>[76][77]</sup> Erstmals 1995 beschrieb Kouno ihren Einsatz für die anionische Polymerisation von Alkylenoxiden.<sup>[78]</sup> Dabei zeigt die Phosphazenbase *t*-BuP<sub>4</sub> besonders gute Eigenschaften, die auf der sehr starken Kontaktionenpaarseparation durch Komplexierung des Kations durch das Anion beruhen.<sup>[79]</sup> Mit diesem Initiatorsystem konnten Polyalkylenoxide mit einer engen Molmassenverteilung<sup>[80]</sup> und einem geringen Doppelbindungsgehalt<sup>[30]</sup> erhalten werden. Anstrengungen den Katalysator nach der Reaktion wiederzugewinnen führten zu einem Verlangsamen der Reaktionsgeschwindigkeit und ein Abbau des Gegenions wurde festgestellt.<sup>[30][81]</sup> Als mögliche Zerfallsreaktionen wurden die nukleophile Desalkylierung, die Hydrolyse, die Hofmann-Eliminierung und die Abstraktion an einem  $\alpha$ -Wasserstoff beschrieben.<sup>[30]</sup> Deshalb und aufgrund ihrer hohen Kosten finden die Phosphazene im industriellen Maßstab wenig Anwendung.

#### 4.2 Polyurethane

Polyurethane (PUR) sind die Produkte der Kettenverlängerung oder Vernetzung von Polyolen (Weichkomponente) mit Polyisocyanaten (Hartkomponente). Der bei der in Abbildung 4.7 gezeigten Reaktion gebildete Carbamatester wird auch als Urethangruppe bezeichnet. Dabei wird der Begriff PUR für alle Polymere mit Urethangruppen verwendet, auch wenn diese deutlich in der Unterzahl zu anderen Verknüpfungsarten sind.<sup>[2]</sup>



Abbildung 4.7: Reaktionsgleichung der Urethanbildung aus einem Alkohol und einem Isocyanat.

Die ersten PUR wurden 1937 von Bayer<sup>[82]</sup> aus dem Polyol 1,4-Butandiol und dem Polyisocyanat Hexan-1,6-diisocyanat synthetisiert.<sup>[83]</sup> Anschließende Untersuchungen zeigten, dass die Verwendung von Polyolen mit einer Funktionalität von mindestens drei zu dreidimensional vernetzten PUR führt.<sup>[83]</sup> Die industrielle Produktion startete bereits 1940. Sie wurde jedoch durch die vom Zweiten Weltkrieg verursachte Rohstoffknappheit beschränkt.<sup>[84]</sup> Anschließend führten die Verwendung von Polyalkylenoxiden als Weichkomponente und die damit verbundenen größeren Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung der PUR zu einem starken Anstieg der Anwendungen und Produktion. 1957 wurden noch 10000 t PUR-Schaumstoffe produziert, während 1968 bereits über 277000 t produziert wurden. Bis 2011 stieg die weltweite Produktion auf über dreizehn Millionen Tonnen PUR.<sup>[84]</sup>

Die physikalischen Eigenschaften von PUR hängen von der chemischen Struktur ihrer Ausgangschemikalien ab. Insbesondere die chemischen Eigenschaften der eingesetzten Polyole wie durchschnittliche Funktionalität, Molmasse, Polydispersitätsindex (PDI),<sup>[5]</sup> Hydrophilie und chemischer Charakter der terminalen Hydroxygruppen beeinflussen direkt die chemische und physikalische Struktur und die Performance des PUR.<sup>[35]</sup> Die Verwendung von Ausgangsstoffen mit einer Funktionalität von zwei führt zu linearen PUR, während höherfunktionelle Komponenten zu vernetzten PUR führen. Dabei können der Vernetzungsgrad und die Engmaschigkeit der Vernetzung genau eingestellt werden, sodass gezielt Duroplaste, Thermoplaste oder Elastomere erhalten werden.<sup>[83]</sup>

Die wichtigsten Isocyanatkomponenten für die PUR-Herstellung sind Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Methylendiphenylisocyanat (MDI).<sup>[85]</sup> Als Polyolkomponente machen Polyalkylenoxide mit über 90 % den überragenden Anteil aus. Am häufigsten werden Polypropylenglycole (PPG) mit einer zahlenmittleren Molmasse zwischen 200 g/mol und 10000 g/mol eingesetzt,<sup>[2]</sup> da sie in großer struktureller Diversität zugänglich sind.<sup>[35]</sup>

PPG besitzen hauptsächlich sekundäre terminale Hydroxygruppen. Primäre Hydroxygruppen reagieren in der PUR-Synthese allerdings dreifach so schnell.<sup>[33]</sup> Deshalb erfolgt häufig ein Addieren eines Ethylenoxidblocks (EO-Blocks) auf das PPG, der bis zu 30 % des Polymers ausmachen kann. Die terminalen, primären Hydroxygruppen ermöglichen deutlich moderatere Reaktionsbedingungen der PUR-Synthese.<sup>[7]</sup> Allerdings führt der Einbau von hydrophilen EO zu einer schlechteren Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit.<sup>[35]</sup> Darum werden reine Polyethylenglycole nur sehr selten für die PUR-Synthese eingesetzt.<sup>[30]</sup> Eine besonders hohe Reaktivität bei der

PUR-Synthese zeigen basische Polyether, die mit Aminen als Startern hergestellt wurden, da die Aminogruppe auch als Katalysator agiert.<sup>[2]</sup>

Die PUR-Synthese läuft aufgrund des hohen Energiegehalts der Isocyanatgruppe stark exotherm ab und kann daher grundsätzlich ohne Verwendung von Hilfs- und Zusatzstoffen erfolgen. In der industriellen Praxis werden diese jedoch eingesetzt, um die Reaktion gezielt zu beeinflussen. Katalysatoren müssen ausreichend nukleophil oder elektrophil sein, um die resonanzstabilisierte Isocyanatgruppe in einen energiereichen Übergangszustand zu überführen und diesen anschließend zu stabilisieren. In der Praxis werden als elektrophile Katalysatoren organische Metallverbindungen und als nukleophile Katalysatoren hauptsächlich tertiäre Amine und Salze schwacher Säuren eingesetzt. Dabei wird zwischen in die Polymermatrix einbaufähigen und nicht einbaufähigen Katalysatoren unterschieden.<sup>[2]</sup> Auch Alkalimetallionen zeigen eine katalytische Wirkung auf die PUR-Synthese. Allerdings bewirken sie zusätzlich schon in Konzentrationen von 2 ppm eine Trimerisierung der Isocyanate zu Isocyanuratringen.<sup>[4]</sup> Darum muss der bei der Polyol-Synthese industriell am häufigsten eingesetzte Katalysator KOH<sup>[2]</sup> vor der PUR-Synthese quantitativ aus dem System entfernt werden.

Zusätzlich werden bei der PUR-Synthese oft Kettenverlängerer, Vernetzer und Schaumstabilisatoren eingesetzt. Kettenverlängerer sind difunktionelle Amine und Alkohole, die mit den Isocyanatgruppen reagieren und somit zur Hartkomponente beitragen. Die größte industrielle Bedeutung haben Ethylendiamin, Hydrazin, Ethylenglycol, Bis-(hydroxyethyl)-hydrochinon und, insbesondere für die Synthese von Elastomeren, 1,4-Butandiol. Dagegen weisen Vernetzer eine höhere Funktionalität als zwei auf. Typische Vertreter sind Glycerin, Trimethylolpropan und Sorbit. Durch den Einsatz von Kettenverlängerern und Vernetzern kann das Verhältnis zwischen Hartsegment und Weichsegment der PUR gezielt eingestellt werden.<sup>[2]</sup>

Die Wirkungsweise der Schaumstabilisatoren ist noch nicht abschließend geklärt. Es wird davon ausgegangen, dass der thermodynamisch instabile Zustand des Schaums während des Steigvorgangs bis zur Aushärtung durch ein Erniedrigen der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zur Luft beibehalten wird. Dadurch wirken Schaumstabilisatoren gleichzeitig auch als Emulgatoren. Als Schaumstabilisatoren werden hauptsächlich lineare und verzweigte Polyethersiloxane und Sulfonatgruppen enthaltende oberflächenaktive Materialien eingesetzt.<sup>[2]</sup>

PUR-Schaumstoffe in Form von Weich- oder Hartschäumen machen den größten Anteil der hergestellten PUR aus. Sie werden hauptsächlich bei der Gebäudedämmung, für Möbel, für Matratzen und für den Automobilbau eingesetzt. Darüber hinaus werden PUR auch als Formmassen zum Formpressen, als Gießharze, als textile elastische Faserstoffe, als Lacke, als Farben und als Klebstoffe verwendet.<sup>[35]</sup>

#### 4.3 N-heterocyclische Carbene

Als Carbene werden zweifach gebundene Kohlenstoffatome mit einem Elektronensextett bezeichnet.<sup>[11]</sup> Die zwei nichtbindenden Elektronen verbleiben am Kohlenstoffatom und können entweder mit einem antiparallelen Spin (Singulettzustand) oder einem parallelen Spin (Triplettzustand) vorliegen.<sup>[86]</sup> Durch das unvollständige Elektronenoktett galten Carbene lange Zeit als instabil und wurden als sehr reaktive und deshalb nicht isolierbare Intermediate in organischen Reaktionen angesehen.<sup>[11]</sup> Das erste Carben wurde bereits 1835 von Dumas durch Dehydrierung von Methanol synthetisiert,<sup>[87]</sup> aber erst 1988 gelang es Bertrand ein Carben zu isolieren, das durch den Einsatz von benachbarten Phosphoratomen und Siliziumsubstituenten stabilisiert wurde.<sup>[88]</sup> Drei Jahre später berichtete Arduengo von der erfolgreichen Synthese, Isolation und Charakterisierung eines Carbens, das in einem Fünfring mit zwei benachbarten Stickstoffatomen eingebettet ist.<sup>[89]</sup> Carbene diesen Typs werden allgemein als *N*-heterocyclische Carbene (NHC) bezeichnet. Ihre systematische Bezeichnung lautet 1-*N*-Alkyl-3-*N*-alkylimidazolium-2-ylidene. Ihre allgemeine Strukturformel ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

$$R_1 \xrightarrow{5} 4$$
  
 $R_1 \xrightarrow{N} 2$   $N_R^3$   $R_1, R_2 = Alkyl$ 

Abbildung 4.8: Allgemeine Strukturformel von N-heterocyclischen Carbenen.

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften von NHC werden hauptsächlich von vier strukturellen Gruppen beeinflusst: Den Stickstoffatomen im Ring, den Substituenten an den Stickstoffatomen, der Ringgröße und dem hinteren Ringgerüst zwischen den Stickstoffatomen. Durch die cyclische Struktur liegt das Carben begünstigt im Singulettzustand vor. Dadurch zeigen NHC im Gegensatz zu den meisten anderen Carbenen nukleophile Eigenschaften.<sup>[11]</sup> Ein aromatisches Ringgerüst führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Carbens von ungefähr 105 kJ/mol im Gegensatz zu einem nicht aromatischen Ring.<sup>[90]</sup> Die Stickstoffatome im Ring haben einen  $\sigma$ -elektronenziehenden und  $\pi$ -elektronenschiebenden Einfluss und führen zu einer weiteren induktiven und mesomeren Stabilisierung des Carbens, die durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen weiter verstärkt wird. Unterschiedliche Substituenten führen zu einer Induktion von Asymmetrie.<sup>[11]</sup> NHC sind widerstandsfähig gegenüber Sauerstoff, werden aber durch Luftfeuchtigkeit hydrolisiert.<sup>[91]</sup>

Das Carben liegt in einer chemischen Gleichgewichtsreaktion mit seinen Dimeren vor.<sup>[3][4]</sup> Dieses Wanzlick Gleichgewicht ist exemplarisch für das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden (EMIM) in Abbildung 4.9 gezeigt.



Abbildung 4.9: Wanzlick Gleichgewicht am Beispiel von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden.

Die Lage des Gleichgewichts wird maßgeblich durch die Substituenten an den Stickstoffatomen bestimmt. Bei sperrigen Substituenten, wie zum Beispiel Mesitylgruppen, liegt das Gleichgewicht auf Seite des Monomers. Bei kleinen Substituenten, wie den in Abbildung 4.9 gezeigten Methyl- und Ethylgruppen liegt das Gleichgewicht auf Seite des Dimers.<sup>[92]</sup>

NHC werden hauptsächlich aus ihren Salzen freigesetzt.<sup>[11]</sup> Dazu wird das C-2 Proton des Salzes von einer starken Base abstrahiert.<sup>[93]</sup> Eine quantitative Freisetzung kann durch den Zusatz stöchiometrischer Mengen starker organischer Basen wie Phosphazenen oder Alkali-*tert*-butanolate erreicht werden. Der Nachteil solcher Basen ist, dass sie entweder sehr teuer sind oder Metallkationen enthalten.<sup>[6]</sup> Der Reaktionsmechanismus ist am Beispiel von Kalium-*tert*-butanolat in Abbildung 4.10 gezeigt.



Abbildung 4.10: Reaktionsmechanismus der Freisetzung von NHC aus dem Chloridsalz mit Kalium*tert*-butanolat.

Eine Alternative ist die intramolekulare Freisetzung. Limbach beschrieb 2003 eine Freisetzung aus dem Kohlenstoffdioxid-Addukt. Beim Erhitzen wird das Kohlenstoffdioxid freigesetzt und NHC verbleibt.<sup>[12]</sup> Eine weitere Herangehensweise ist die Verwendung eines Salzes, bei dem das Anion gleichzeitig als Base agieren kann. Zum Beispiel kann bei der Verwendung von *N*-Alkylimidazoliumacetaten Essigsäure bei vermindertem Druck destillativ entfernt werden, sodass das NHC gebildet wird.<sup>[6]</sup> Dabei kann das NHC unabhängig von der Vorläuferverbindung entweder separat oder direkt *in situ* in einem Reaktionsgefäß anschließender Synthesen freigesetzt werden.<sup>[11]</sup>

Durch Variation der Ausgangsmaterialien für die Synthese des Salzes ist eine Vielzahl verschiedener NHC leicht erhältlich.<sup>[11]</sup> Aufgrund dieser hohen Strukturvielfalt, ihrer bemerkenswerten Stabilität und der einfachen Synthese sind NHC ein aktuelles Forschungsgebiet, das nicht nur akademisches Interesse besitzt, sondern bereits zahlreiche industrielle Anwendungen hervorgebracht hat. NHC werden vor allem in zwei Anwendungsgebieten eingesetzt. Sie sind gute Liganden für Komplexe mit Übergangsmetallen und Nichtmetallen, da sie exzellente Elektronendonatoren sind. Dabei liegen sie fächer- oder regenschirmartig gebunden an dem Metallion, sodass die Stickstoffsubstituenten in Richtung des Metallions orientiert sind. Somit sind NHC sterisch anspruchsvolle Liganden, wobei der Grad über die Größe der Stickstoffsubstituenten gesteuert werden kann.<sup>[11]</sup> Ein prominentes Anwendungsbeispiel sind die Grubbs II Katalysatoren, bei denen unter anderen NHC als Liganden eingesetzt werden.<sup>[94]</sup>

Der zweite Anwendungsbereich von NHC ist ihr Einsatz als organische Katalysatoren. Bereits 1943 wurden NHC von Ukai für die Benzoin Addition eingesetzt.<sup>[95]</sup> Mechanistische Aufklärungsarbeiten wurden 1958 von Breslow vorgenommen und führten zu den in Abbildung 4.11 gezeigten Mechanismus.<sup>[96]</sup>



Abbildung 4.11: Von Breslow vorgeschlagener katalytischer Kreislauf der Benzoin Addition mit NHC als Katalysator.<sup>[97]</sup> Verbindung **5** entspricht dem Breslow Intermediat.

Im ersten Schritt wird das Thiazoliumsalz 1 deprotoniert. Das dabei entstehende NHC 2 ist in der Lage die Carbonylfunktion 3 nukleophil unter Bildung eines Zwitterions 4 anzugreifen. Nach erfolgter Deprotonierung und Reprotonierung wird das resonanzstabiliserte enaminartige Breslow Intermediat 5 gebildet. Die elektronenziehende Natur des NHC-Fragments ist hauptverantwortlich für die reaktiven Eigenschaften des Intermediates.<sup>[97]</sup> Bei der Verwendung von unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen wird bevorzugt das sterisch weniger gehin-

derte Breslow Enantiomer gebildet, wodurch Stereoselektivität in das Zielmolekül eingebracht werden kann.<sup>[11]</sup> Nach Reaktion mit einer weiteren Carbonylfunktion **3** entsteht das Zwischenprodukt **6**, aus dem unter Abspaltung von Benzoin **7** wieder das NHC **2** freigesetzt wird. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurden asymmetrische, gekreuzte und intramolekulare Benzoin Additionsreaktionen entwickelt.<sup>[97]</sup>

1970 entwickelte Stetter eine Übertragung der Reaktion auf Michael Akzeptoren. Dabei verläuft die Reaktion entsprechend dem von Breslow vorgeschlagenem Reaktionsmechanismus bis zum Breslow Intermediat und wird anschließend mit einem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Keton umgesetzt.<sup>[98]</sup> Diese Stetter Reaktion ermöglichte einen neuen Zugang zu 1,4-difunktionellen Ketonen, Ketoestern und Ketonitrilen.<sup>[97]</sup>

Durch NHC katalysierte Veresterungen wurden erstmals 1994 von Smith untersucht. Allerdings war die Verwendung stöchiometrischer Mengen erforderlich.<sup>[99]</sup> Erst 2002 zeigten Nolan<sup>[100]</sup> und Hedrick<sup>[101]</sup> zeitgleich, dass auch Umesterungen mit katalytischen Mengen von NHC möglich sind. Dabei reagiert die Carbonylfunktion des Esters mit dem NHC zu einem deutlich elektrophileren Intermediat. Zusätzlich ermöglicht die hohe Brønsted Basizität von NHC gegenüber Wasserstoffbindungen eine Aktivierung des Alkohols.<sup>[97]</sup> Basierend auf der Umesterung von Lactiden entwickelte Hedrick die NHC katalysierte ringöffnende Polymerisation von Lactonen.<sup>[93]</sup> Die Übertragung auf weitere Polyester, die mittels lebender Polymerisation oder Polykondensation zugänglich sind, wurde 2006 von Dove beschrieben.<sup>[102]</sup>

In den letzten Jahren wurden auch Anwendungen außerhalb von Carbonylverbindungen und Michael Akzeptoren gefunden. 2006 veröffentlichte Wu zwei verschiedene Methoden für die NHC katalysierte Ringöffnung von Aziridinen.<sup>[103][104]</sup> Für den Mechanismus wurde in beiden Fällen eine Umsetzung des NHC zu einer dem Breslow Intermediat ähnlichen aktiven Spezies mit silylierten Nukleophilen<sup>[103]</sup> und mit Anhydriden<sup>[104]</sup> vorgeschlagen. Die NHC katalysierte Öffnung von Epoxiden wurde erstmals 2001 von Nguyen beschrieben.<sup>[105]</sup> Ein Reaktionsmechanismus, der die Rolle des Carbens zufriedenstellend erklärt, konnte allerdings nicht aufgestellt werden.<sup>[97]</sup> Die Verwendung von NHC bei der Polymerisation von Epoxiden wurde erstmals 2009 anhand von Ethylenoxid (EO) von Raynaud untersucht.<sup>[8]</sup> 2010 erfolgte auch von Raynaud die Übertragung auf Propylenoxid (PO). Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 4.12 gezeigt.<sup>[9]</sup>



Abbildung 4.12: Mechanismus der ringöffnenden, anionischen Polymerisation von PO mittels NHC. Dabei kann NHC entweder als Initiator (linker Weg) oder als Katalysator (rechter Weg) agieren.<sup>[9]</sup>

Demnach greift das NHC **1** nukleophil PO an und öffnet den Epoxidring unter Bildung eines Zwitterions **2**. Die dabei entstehende negative Ladung entspricht dem aktiven Zentrum der anschließenden Polymerisation. Dabei sind zwei verschiedene Reaktionswege möglich. NHC kann selber als Initiator reagieren, die Kette wächst entsprechend dem Mechanismus einer anionischen Reaktion und das NHC gestartete Polymer **3** entsteht. Anschließend kann die Kette in einem zusätzlichen Reaktionsschritt auf ein anderes Nukleophil übertragen werden und das Polymer **4** wird gebildet. Im zweiten Reaktionsweg agiert NHC als Katalysator. Dabei wird bereits vor der Polymerisation das NHC durch ein Nukleophil ersetzt. Die Kette wächst dann auf dem gebildeten Anion **5** und das Polymer **4** wird direkt erhalten. Ein abschließender Kettenabbruch kann durch Quenchen mit Wasser geschehen.<sup>[9]</sup> Beide Syntheserouten ermöglichen eine metallfreie Katalyse mit anschließender, quantitativer Hydroxid-Funktionalisierung der Kettenenden.<sup>[6]</sup> Auf diese Weise können Produkte mit einem definierten Polymerisationsgrad<sup>[10]</sup> und einer engen Molmassenverteilung hergestellt werden.<sup>[93]</sup> Allerdings ist die Aufklärung der möglichen Anwendungsbereiche und des genauen Mechanismus noch nicht abgeschlossen.<sup>[11][12]</sup>
# **5** Theorie

## 5.1 Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation

Die anionische Reaktion verläuft nach einem Kettenwachstumsmechanismus, bei dem viele Monomereinheiten an ein einzelnes Zentrum addieren.<sup>[32]</sup> Je nach Reaktionssystem ist das aktive Zentrum entweder direkt der Initiator, dessen Dissoziation die notwendige negative Ladung ins System bringt, oder ein Starter, auf den die negative Ladung vom Initiator übertragen wird.<sup>[33]</sup> Der Mechanismus der Polymerisation kann in die drei Teile Initiation, Propagation und Terminierung aufgeteilt werden.<sup>[32]</sup>

Bei der Initiierung werden zwei verschiedene Fälle unterschieden. Im ersten Fall dissoziiert der Initiator sehr schnell und vollständig, bevor weitere Reaktionen in signifikanten Mengen stattgefunden haben. Während der Polymerisation entspricht er dem aktiven Zentrum, auf dem die Kette wächst. Dieser Fall wird durch die Herleitung der allgemeinen Reaktionskinetik beschrieben. Im zweiten Fall liegt ein Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven Spezies vor. In diesem Gleichgewicht können der Initiator, zusätzliche Starter und die wachsenden Ketten enthalten sein. Zusätzlich können Lösungsmitteleffekte auftreten, die nicht direkt im Mechanismus enthalten sind. Daher repräsentiert dieser Fall ein kinetisch einzigartiges Problem, dass individuell gelöst werden muss.<sup>[32]</sup> Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System entspricht dem zweiten Fall. Die Herleitung der Reaktionskinetik (ab Seite 31) führt unter Annahmen von Rahmenbedingungen zu Ausdrücken ähnlich der allgemeinen Reaktionskinetik.

### Herleitung der allgemeinen Reaktionskinetik

Im ersten Fall kann der Initiatorzerfall mit Gleichung 5.1 beschrieben werden. Dabei wird für die weitere Diskussion davon ausgegangen, dass der Initiator ENu sofort und vollständig in ein Kation  $E^+$  und ein Anion Nu<sup>-</sup> dissoziiert.<sup>[32]</sup>

$$ENu \longrightarrow E^+ + Nu^-$$
 Gl. 5.1

Das verwendete Lösungsmittel spielt eine große Rolle bei der Stabilisierung der entstehenden Ionen. Je nach Dielektrizitätskonstante können freie Ionen, Ionenpaare oder beides vorliegen. Aus Übersichtlichkeitsgründen wird bei den folgenden Gleichungen davon ausgegangen, dass nur freie Ionen vorliegen. Der zweite Schritt der Initiation ist die Addition eines Monomers M an das Anion Nu<sup>-</sup> unter Bildung der Polymerspezies P<sup>-</sup> in Gleichung 5.2.<sup>[32]</sup>

$$Nu^- + M \longrightarrow P^-$$
 Gl. 5.2

Bei dem Kettenwachstum werden weitere Monomereinheiten an die Polymerspezies angelagert. Der Kettenwachstumsschritt hängt von der Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  ab und ist in Gleichung 5.3 aufgeführt.<sup>[32]</sup>

$$M + P_n^- \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^- \qquad Gl. 5.3$$

Eine allgemeine Terminierungsreaktion liegt bei der anionischen Polymerisation nicht vor. Kombinationsreaktionen finden nicht statt, da die gleich geladenen Kettenenden sich voneinander abstoßen. Zusätzlich wird die negative Ladung bei Übertragungsreaktionen nicht verbraucht. Terminierungsreaktionen beruhen auf der Übertragung der Ladung auf zugegebene Quenchreagenzien. Dadurch können die aktiven Kettenenden gezielt mit funktionellen Gruppen ausgestattet werden. Häufig wird dafür Wasser verwendet. Der zugehörige Reaktionsschritt ist in Gleichung 5.4 gezeigt.<sup>[106]</sup>

$$H_2O + P_n^- \longrightarrow P_n + OH^-$$
 Gl. 5.4

In der Abwesenheit von Verunreinigungen und Quenchreagenzien läuft die Reaktion solange weiter, bis das Monomer vollständig verbraucht ist. Durch anschließende Zugabe von zusätzlichem Monomer kann die Reaktion uneingeschränkt fortgesetzt werden. Aus diesem Grund wird sie auch als lebende Polymerisation bezeichnet.<sup>[32]</sup>

Im Fall der lebenden Polymerisation hat die Anzahl der aktiven Kettenenden während der Polymerisation einen festen Wert. Es werden weder neue aktive Kettenenden gebildet, da die Dissoziation des Initiators bereits vorher abgeschlossen ist, noch verschwinden aktive Kettenenden, da keine Terminierungsreaktionen vorliegen. Dadurch ist die Reaktionskinetik deutlich vereinfacht. Das resultierende Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation hängt nur von der Konzentration des Monomers M und der Konzentration aller Anionen A<sup>-</sup> entsprechend Gleichung 5.5 ab.<sup>[32]</sup>

$$r_p = -\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p \cdot [A^-] \cdot [M] \qquad \qquad \text{Gl. 5.5}$$

Dabei ist die Konzentration der Anionen A<sup>-</sup> bei vollständiger Dissoziation des Initiators durch dessen Konzentration bestimmt, sodass sie gleichgesetzt werden können.<sup>[32]</sup> Somit ändert sich nur die Monomerkonzentration während der Polymerisation und eine Reaktion erster Ordnung liegt vor. Nach anschließender Integration wird Gleichung 5.6 erhalten, wobei [ENu]<sub>0</sub> die Initiatorkonzentration vor dem Start der Dissoziation ist.<sup>[32]</sup>

$$\ln\frac{M}{M_0} = -k_p \cdot [ENu]_0 \cdot t \qquad \qquad \text{Gl. 5.6}$$

Da bei einer lebenden Polymerisation keine Abbruchreaktionen vorliegen, kann die durchschnittliche kinetische Kettenlänge v berechnet werden, indem das verbrauchte Monomer durch die Anzahl der Wachstumszentren geteilt wird. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 5.7 dargestellt, die durch Umstellen von Gleichung 5.6 und Substitution der Monomerkonzentration erhalten wird.<sup>[32]</sup>

$$v = \frac{[M]_0 - [M]}{[ENu]_0} = \frac{[M]_0}{[ENu]_0} \cdot (1 - e^{-k_p \cdot [ENu]_0 \cdot t})$$
Gl. 5.7

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad entspricht genau der kinetischen Kettenlänge und ist daher auch durch Gleichung 5.7 gegeben.<sup>[32]</sup> Die Polydispersität der lebenden Polymerisation kann theoretisch durch eine Poisson Verteilung beschrieben werden.<sup>[16]</sup> Experimentell bestimmte Verteilungen sind durch ein vorliegendes Propagations-Depropagations-Gleichgewicht bedingt oft etwas breiter, stimmen aber ansonsten mit der theoretischen Verteilung überein.<sup>[32]</sup>

Nach dem vollständigen Zerfall des Initiators ist eine experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_p$  nach Gleichung 5.6 möglich. Dazu muss die Restmonomerkonzentration zu verschiedenen Zeiten bestimmt werden. Experimentell wurde gefunden, dass  $k_p$ sowohl von dem verwendeten Kation als auch von dem Lösungsmittel abhängt. Dies wäre nicht der Fall, wenn nur freie Ionen vorliegen würden. Je nach der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels können neben freien Ionen auch Ionenpaare vorliegen. Aus den Werten von  $k_p$  für verschiedene Verdünnungen wurde der Wert für  $k_p$  für eine unendliche Verdünnung extrapoliert. Dies entspricht dem Wert von  $k_p$ , für den Fall dass nur freie Ionen vorliegen. Dabei wurde ein deutlich höherer Wert erhalten, sodass der Einfluss von freien Ionen auch dann noch signifikant ist, wenn sie nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Also haben sowohl freie Ionen als auch Ionenpaare einen Einfluss auf experimentell bestimmte Werte für  $k_p$ . Dadurch ist eine Bestimmung von  $k_p$  nur für genau gleiche Bedingungen bezüglich Lösungsmittelart, Initiatorart, Initiatorkonzentration und Temperatur gültig.<sup>[32]</sup>

#### Reaktionskinetik des untersuchten Systems

In dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten System wird ein mehrfunktionaler Alkohol als Kettenstarter eingesetzt. Dieser wird in einer Gleichgewichtsreaktion durch den Initiator aktiviert. Als Initiator werden *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) verwendet. Während der Reaktion liegen zusätzliche Gleichgewichtsreaktionen zwischen den wachsenden Ketten, dem Starter und dem Initiator vor. Da die Gleichgewichte nicht nur bei der Initiierung, sondern auch bei der Propagation eine Rolle spielen, repräsentiert das vorliegende System ein kinetisch einzigartiges Problem, das nicht mehr durch die allgemeine Herleitung beschrieben werden kann, sondern individuell gelöst werden muss.<sup>[32]</sup> Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Propagationsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation ist in Gleichung 5.3 (Seite 30) angegeben. Sie hängt von dem Monomer Propylenoxid (PO) und der propagierenden Spezies ab. Im Folgenden wird nur die Propagation des Polymers betrachtet. Bei dem Polymer muss zwischen aktiven und

inaktiven Kettenenden unterschieden werden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur die Konzentration der aktiven Kettenenden R<sup>-</sup> des Polymers P relevant.<sup>[107]</sup> Das resultierende Geschwindigkeitsgesetz mit der Geschwindigkeitskonstante *k* ist in Gleichung 5.8 angegeben.

$$-\frac{\mathrm{d}[PO]}{\mathrm{d}t} = [R^{-}] \cdot [PO] \cdot k \qquad \qquad \text{Gl. 5.8}$$

Bei der formalen Terminierungsreaktion wird unter Bildung eines neuen aktiven Zentrums ein Proton von einem inaktiven auf ein aktives Kettenende übertragen. Diese Gleichgewichtsreaktion findet unabhängig von der Spezies statt und die Konzentration der aktiven Kettenenden pro Spezies ändert sich mit der Zeit.

Dadurch liegt für die Propagation des Polymeren R<sup>-</sup> ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung vor. Für die Integration muss ein Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der beteiligten Spezies hergestellt werden. Dies geschieht über die Einführung einer Umsatzvariablen *X*, sodass nach Substitution und Umstellen Gleichung 5.9 erhalten wird.<sup>[108]</sup>

$$-\frac{dX}{([PO]_0 - X) \cdot ([R^-]_0 - X)} = k \cdot dt$$

$$Gl. 5.9$$

$$mit [PO] = [PO]_0 - X; [R^-] = [R^-]_0 - X; -d[PO] = -d[R^-] = dX$$

Gleichung 5.9 ist ein Standardintegral, dessen Lösung bekannt ist.<sup>[109]</sup> Durch Integration wird Gleichung 5.10 und nach anschließender Umformung Gleichung 5.11 erhalten.

$$ln \frac{1 - \frac{X}{[PO]_0}}{1 - \frac{X}{[R^-]_0}} = ([PO]_0 - [R^-]_0) k \cdot t$$
Gl. 5.10

$$\ln \frac{[PO]_0([R^-]_0 - X)}{[R^-]_0([PO]_0 - X)} = ([R^-]_0 - [PO]_0) k \cdot t$$
 Gl. 5.11

Bei der Propagation wird das aktive Kettenende des Polymers nicht verbraucht. Damit ist die Gesamtkonzentration der aktiven Kettenenden während der Propagation konstant und Gleichung 5.12 wird erhalten.<sup>[110]</sup>

$$ln \frac{[PO]_0}{[PO]} = [R^-] \cdot k \cdot t$$

$$\text{GI. 5.12}$$

$$\text{mit} [R^-]_0 = [R^-]; \ [R^-]_0 - X = [R^-]; \ [R^-]_0 - [PO]_0 = [R^-]$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz entspricht einem Gesetz erster Ordnung und ist ähnlich dem in Gleichung 5.6 (Seite 30) gezeigten für den allgemeinen Fall der anionischen Polymerisation. In Gleichung 5.12 wird nur die Propagation der Polymerspezies betrachtet. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten System liegen aber auch weitere Spezies vor, die propagiert werden.

Dazu zählen der Starter, der zu dem bisher betrachteten Zielprodukt führt, der Initiator, das Anion des Initiators, die jeweiligen entstehenden Polymere und weitere, durch Umesterung erhaltene Produkte. Für jede einzelne dieser Spezies muss ein Geschwindigkeitsgesetz entsprechend Gleichung 5.12 aufgestellt werden, das von der Konzentration der aktiven Kettenenden dieser Spezies abhängt.

Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze, die den Verbrauch der gleichen Spezies betrachten, können addiert werden.<sup>[108]</sup> In diesem Fall wird in Gleichung 5.12 nur der Verbrauch von PO betrachtet. Bei der Propagation einer Polymerspezies entsteht wieder eine Polymerspezies, die um eine Monomereinheit verlängert ist. Dabei ist die Propagationsgeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge und vom Starter des Polymers annähernd gleich<sup>[63]</sup>, sodass die Polymerspezies nicht unterschieden werden müssen. Für die Initiationsreaktionen ausgehend von den verschiedenen Startern S gilt diese Annahme jedoch nicht. Daraus folgt das in Gleichung 5.13 gezeigte kombinierte Geschwindigkeitsgesetz.

$$\ln \frac{[PO]_0}{[PO]} = (k \cdot \sum [R_{P_i}] + \sum [R_{S_i}] \cdot k_{S_i}) \cdot t$$
 Gl. 5.13

Die niedermolekularen Spezies werden bei der Initiation verbraucht, wobei neue Polymerspezies entstehen. Nach vollständigem Umsatz der niedermolekularen Starter hängt der PO-Verbrauch nur noch von der Konzentration von PO und der aktiven Kettenenden der Polymere ab. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 5.13 zu Gleichung 5.14.

$$\ln \frac{[PO]_0}{[PO]} = k \cdot \sum [R_{P_i}^-] \cdot t \qquad \text{Gl. 5.14}$$

Die aktiven Kettenenden der Polymere  $R^-$  stehen dabei weiterhin mit den inaktiven Kettenenden des Polymers R entsprechend Gleichung 5.15 im Gleichgewicht.

$$R_{\mathbf{P}} \xrightarrow{\longleftarrow} R_{\mathbf{P}}^{-}$$
 Gl. 5.15

Wenn zwei Spezies auf diese Weise im Gleichgewicht liegen, muss von einer komplexen Propagationsgeschwindigkeitsrate ausgegangen werden. Diese kann über die Gleichgewichtkonstante K durch Gleichung 5.16 beschrieben werden.<sup>[111]</sup>

$$k = \frac{k_1}{K+1} + \frac{k_2 \cdot K}{K+1}$$
 Gl. 5.16

Dabei ist  $k_1$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der einen und  $k_2$  die der anderen Spezies. Damit Gleichung 5.16 für Arrheniusbedingungen gültig ist, muss das Gleichgewicht stark auf einer Seite liegen, sodass *K* entweder sehr viel größer oder sehr viel kleiner als eins sein muss.<sup>[111]</sup> Diese Voraussetzung ist gegeben, wenn nach Einstellen des Gleichgewichts ein Unterschied in den Konzentrationen von einem Faktor von mindestens 20 ist.<sup>[110]</sup> Bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System hängt dies vor allem von der Rezeptur ab und ist bei allen industriell relevanten Reaktionen gegeben. Die zweite Voraussetzung ist, dass die eine Spezies deutlich schneller reagiert als die andere.<sup>[111]</sup> Da nur die Spezies der aktiven Kettenenden reagieren kann, ist auch diese Bedingung erfüllt.

Somit kann Gleichung 5.16 mittels Fallunterscheidung vereinfacht werden. Wenn die reaktive Spezies in höherer Konzentration vorliegt, entspricht die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit k der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_1$ . Bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System liegt die reaktive Spezies jedoch in geringerer Konzentration vor, sodass  $k = k_2 \cdot K$  gilt.<sup>[111]</sup>

Die Gleichgewichtskonstante *K* wird durch das Massenwirkungsgesetz in Gleichung 5.17 beschrieben. Sie beschreibt bei einer gegebenen Temperatur bei welchen Konzentrationen in mol·L<sup>-1</sup> der Reaktionsteilnehmer sich das dynamische Gleichgewicht einstellt.<sup>[112]</sup>

$$K = \frac{k_{hin}}{k_{zur\ddot{u}ck}} = \frac{\prod c_{Produkte}}{\prod c_{Edukte}} = \frac{[R_P^-]}{[R_P]}$$
Gl. 5.17

Daher kann die Konzentration der aktiven Kettenenden aus der Konzentration der inaktiven Kettenenden über die Gleichgewichtskonstante *K* berechnet werden.

Aus Gleichungen 5.14, 5.15, 5.16 und 5.17 kann das in Gleichung 5.18 aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden, das die Gleichgewichtsreaktion zwischen aktiven und inaktiven Kettenenden und die sich daraus ergebende komplexe Propagationsgeschwindigkeit berücksichtigt. Es hängt nicht mehr von der Konzentration der aktiven Kettenenden  $R^-$ , sondern von der Konzentration der inaktiven Kettenenden  $R_P$ , ab.

$$\ln \frac{[PO]_0}{[PO]} = [R_P] \cdot k_2 \cdot K \cdot t = [R_P] \cdot k_r \cdot t$$

$$\operatorname{Gl. 5.18}$$

$$\operatorname{mit} [R_P^-] \cdot K = [R_P] \operatorname{und} k_2 \cdot K = k_r$$

R<sub>P</sub> kann anhand der Rezeptur aus der Anzahl der Kettenstarter berechnet werden. Dabei muss die Funktionalität des Starters berücksichtigt werden. Zum Beispiel ist Glycerin ein dreiwertiger Alkohol und hat dementsprechend eine Funktionalität von drei. Die Funktionalität des Initiators hängt von dem Aktivierungsgrad ab. Bei einer vollständigen Aktivierung ist die Funktionalität eins, während eine unvollständige Aktivierung zu einer Funktionalität zwischen eins und zwei führt, da auch das Anion des Initiators als Kettenstarter reagieren kann.

Dabei ist die Anzahl der Kettenenden über den gesamten Reaktionsverlauf konstant. Ihre Konzentration ändert sich in einem Batch-Versuch dementsprechend nur durch eine Dichteänderung der Reaktionsmischung. Die Mischungsdichte mehrerer Flüssigkeiten kann mit der linearen Mischungsregel nach Gleichung 5.19 berechnet werden.<sup>[113]</sup>

$$\rho_{mix}^{-1} = \sum \frac{w_i}{\rho_i}$$
Gl. 5.19

Nach abgeschlossener Initiation müssen nur der Massenbruch  $w_i$  und die Dichten  $\rho$  von PO  $(0.83 \text{ g/cm}^3)^{[114]}$  und dem Polymer (~1.00 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[115]</sup> berücksichtigt werden. Zusätzlich ist die Kenntnis der Konzentrationen notwendig, die experimentell bestimmt werden müssen. Da sich die Konzentration der Kettenenden nur in einem geringen Maß ändert, kann sie als konstant angenommen werden und mit der Geschwindigkeitskonstante multipliziert werden.<sup>[116]</sup> Daraus folgt Gleichung 5.20.

$$ln\frac{[PO]_0}{[PO]} = k_p \cdot t \text{, mit } k_p = [\mathbb{R}_P] \cdot k_r = [\mathbb{R}_P] \cdot k_2 \cdot K \qquad \text{Gl. 5.20}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_p$  kann mittels Gleichung 5.20 experimentell bestimmt werden. Dazu ist die Kenntnis der PO-Konzentration zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion notwendig.

# 5.2 Theorie des Übergangszustandes

Die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen wurde erstmals 1850 von Wilhelmy beschrieben.<sup>[117]</sup> Für ihre mathematische Beschreibung wurden verschiedene Vorschläge veröffentlicht. Die 1889 von Arrhenius vorgeschlagene Arrhenius Gleichung 5.21 hat sich  $1910^{[118]}$ durchgesetzt und wird bis heute angewendet.<sup>[119]</sup> In Gleichung 5.21 ist *k* die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $A_0$  der präexponentielle Faktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und *T* die absolute Temperatur.

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
Gl. 5.21

Für die Beschreibung des präexponentiellen Faktors  $A_0$  gibt es zwei anerkannte Modelle. Die Stoßtheorie wurde zeitgleich 1916 von Traut<sup>[120]</sup> und 1918 von Lewis<sup>[121]</sup> beschrieben, die bedingt durch den Ersten Weltkrieg nichts von der Arbeit des jeweils anderen wussten.<sup>[118]</sup> Die Theorie des Übergangszustandes wurde 1935 zeitgleich von Eyring<sup>[122]</sup>, Evans und Polanyi<sup>[123]</sup> entwickelt. Sie basiert auf den allgemeinen quantenmechanischen Grundlagen und der statistischen Thermodynamik und kann auf alle chemischen Reaktionen angewendet werden.<sup>[124]</sup>

Bei der Theorie des Übergangszustandes wird davon ausgegangen, dass während der Reaktion ein reagierender Komplex durchlaufen werden muss, der den Zustand höchster Energie darstellt. Dieser Komplex wird auch Übergangszustand genannt. Der energetische Verlauf für eine exotherme Reaktion ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.<sup>[125]</sup> Im Gegensatz zu Zwischenprodukten, die langlebig genug sind, um sie isolieren und analysieren zu können, sind Übergangszustände nur theoretische Annahmen, deren Isolation nicht möglich ist. Dabei wird nach dem Hammond Prinzip davon ausgegangen, dass bei einer exothermen Reaktion die Struktur des Übergangszustands der Struktur der Edukte am ähnlichsten ist.<sup>[126]</sup> Dementsprechend besitzen der Übergangszustand und die Edukte die gleichen thermodynamischen Eigenschaften.<sup>[125]</sup> Dagegen ähnelt bei einer endothermen Reaktion der Übergangszustand den Produkten.



Reaktionskoordinate

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Verlaufs einer exothermen Reaktion.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v hängt dann entsprechend Gleichung 5.22 von der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten  $k^{\ddagger}$  und einer Konzentration c des Übergangszustandes ab.<sup>[125]</sup>

$$v = k^{\ddagger} \cdot c_{\text{Übergangszustand}}$$
 GI. 5.22

Es wird davon ausgegangen, dass diese Konzentration durch ein vorliegendes Gleichgewicht mit den Edukten bestimmt wird. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Aktivierungsenergie  $E_a$  deutlich größer als das Produkt der universellen Gaskonstante R mit der Temperatur *T* ist, da dann nur ein statistisch kleiner Anteil der gesamten Teilchen im Übergangszustand vorliegt.<sup>[127]</sup> Die Lage des Gleichgewichts kann entsprechend Gleichung 5.23 durch das Massenwirkungsgesetz durch eine Gleichgewichtskonstante *K* beschrieben werden.<sup>[112]</sup>

$$K = \frac{C_{\text{Übergangszustand}}}{C_{\text{Edukte}}} \qquad \text{Gl. 5.23}$$

Nach Einsetzen von Gleichung 5.23 in Gleichung 5.22 wird die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 5.24 erhalten. Aus dieser folgt der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und dem Übergangszustand.<sup>[124]</sup>

$$v = k^{\ddagger} \cdot K^{\ddagger} \cdot c_{\text{Edukte}} = k \cdot c_{\text{Edukte}} \qquad k = k^{\ddagger} \cdot K^{\ddagger} \qquad \text{GI. 5.24}$$

Laut den Gesetzen der statischen Mechanik reagieren alle Übergangszustände mit der gleichen universellen Geschwindigkeit  $k^{\ddagger}$  entsprechend Gleichung 5.25 zu den Produkten. Bei Raumtemperatur von 25 °C beträgt ihr Wert  $k^{\ddagger} = 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[125]</sup>

Daraus kann die der Arrhenius Gleichung 5.21 sehr ähnliche Eyring-Gleichung 5.26 für die Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet werden. In Gleichung 5.26 ist *k* die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, k<sub>B</sub> die Boltzmannkonstante, *T* die Temperatur, h das Plancksche Wirkungsquantum,  $\Delta G^{\ddagger}$  die freie Enthalpie des Übergangszustands und R die universelle Gaskonstante.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \text{ oder } K^{\ddagger} = e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}$$
Gl. 5.26

Aus Gleichung 5.26 folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k* umso größer ist, je kleiner  $\Delta G^{\ddagger}$  ist.<sup>[126]</sup> Dabei ist  $\Delta G^{\ddagger}$  immer positiv, da einem System zum Ablaufen einer Reaktion üblicherweise Wärme zugeführt werden muss.<sup>[125]</sup> Die freie Enthalpie  $\Delta G$  steht über die in Gleichung 5.27 gezeigte Legendre Transformation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit der Enthalpie  $\Delta H$  und der Entropie  $\Delta S$  in Zusammenhang.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad \text{Gl. 5.27}$$

Die experimentelle Bestimmung von  $\Delta G^{\ddagger}$  erfolgt aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei einer konstanten Temperatur, während  $\Delta H^{\ddagger}$  und  $\Delta S^{\ddagger}$  aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden können.<sup>[125]</sup>

## 5.3 Statistische Versuchsplanung

Der Begriff statistische Versuchsplanung (DoE, englisch: *design of experiment*) beschreibt die Planung einer Reihe von Experimenten mit dem Ziel, dass ihr kombiniertes Ergebnis ein Maximum an Informationen ergibt.<sup>[128]</sup> Ursprünglich wurde DoE in den Agrarwissenschaften zur Auswertung von Versuchsergebnissen entwickelt.<sup>[129]</sup> In der Chemie wurden die ersten Anwendungen in den fünfziger Jahren beschrieben.<sup>[128][130]</sup>

Bei der klassischen, einfaktoriellen Methode wird nur die Einstellung einer Einflussgröße geändert und die aller anderen konstant gelassen, damit die Zuordnung einer Änderung der Zielgröße zu der verursachenden Einflussgröße eindeutig ist.<sup>[131]</sup> Dabei wird von der Grundannahme ausgegangen, dass alle Einflussgrößen voneinander unabhängige Effekte auf die Zielgröße ausüben und somit keine Wechselwirkungen zwischen den Einflussgrößen vorliegen.<sup>[130]</sup> In der Praxis treten solche Wechselwirkungen jedoch oft auf, sodass Fehlinterpretationen auftreten können. Bei der DoE werden Wechselwirkungen berücksichtigt und somit wird gegen solche Fehlentscheidungen vorgebeugt.<sup>[128]</sup>

Weiterhin ist bei der klassischen Methode eine vorherige Kostenabschätzung der Versuchsreihe nicht möglich, da im Vorfeld die zum Erreichen der Zielsetzung notwendige Versuchsanzahl nicht bekannt ist. Bei der DoE wird die Anzahl der Versuche durch den verwendeten Versuchsplan festgelegt, sodass eine vorherige Kosten-Nutzen-Analyse möglich ist. Dabei haben Studien gezeigt, dass die Verwendung der DoE eine Zeit- und Kostenersparnis von 40 - 75 % ergibt.<sup>[132]</sup>

Wenn eine Änderung einer Einflussgröße zu einer großen Änderung einer Zielgröße führt, kann der Einfluss leicht erkannt werden. Bei einer kleinen Änderung der Zielgröße ist das jedoch nicht immer eindeutig, da alle Messwerte mit Fehlern behaftet sind. Selbst bei der gleichen Durchführung des Experiments beinhalten die Messwerte eine Zufallsstreuung, die drei Hauptursachen hat. Erstens hat der Experimentator bei chemischen Experimenten nie die volle Kontrolle über das Experiment. Abgesehen von äußeren Variablen, die nicht beeinflussbar sind, wie zum Beispiel den Jahreszeiten, ist es auch nicht möglich, die beeinflussbaren Variablen exakt einzustellen. Zweitens erzeugen die verwendeten Messgeräte einen Fehler und drittens stimmen die zugrunde liegende Gesetze nur näherungsweise. Gesetze gehen von vereinfachten Idealbedingungen aus, während in der Realität keine idealen Zustände vorliegen.<sup>[133]</sup>

Wenn die Änderung der Zielgröße kleiner als die fünffache Standardabweichung der Zufallsstreuung ist, ist die Verwendung von statistischen Verfahren notwendig um quantitative Unterschiede ermitteln zu können. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Versuchsergebnisse unterschiedlich sind und sich nicht nur aufgrund von statistischem Rauschen unterscheiden, anhand des Abstands der beiden Versuchsergebnisse berechnet. Mit einer statischen Auswertung werden kleine Unterschiede leichter erkannt, da Mittelwerte bedingt durch die Kompensierung der Zufallsstreuung weniger streuen als Einzelwerte. Dabei streuen die Mittelwerte umso stärker, je kleiner die Anzahl der Einzelwerte ist. Dadurch sind bei kleinen Änderungen der Zielgröße mehr Versuche notwendig.<sup>[132]</sup> Ohne eine statistische Herangehensweise kann oft nicht beurteilt werden, ob die untersuchten Daten signifikante Effekte enthalten.<sup>[133]</sup>

### Erstellen eines Versuchsplans:

Heutzutage stehen verschiedene Programme für die DoE zur Verfügung, die von der Konstruktion der Versuchspläne über das Lösen der Gleichungssysteme bis zur Darstellung der Ergebnisse alles übernehmen.<sup>[131]</sup>

Es haben sich verschiedene Pläne etabliert, die je nach Zielsetzung unterschiedlich gut geeignet sind. Um den für die Zielsetzung optimalen Versuchsplan auswählen zu können, muss die Fragestellung klar formuliert sein. Dazu werden sogenannte Zielgrößen ausgewählt, anhand derer die Fragestellung beantwortet wird. Zielgrößen müssen einen kontinuierlichen Charakter haben und notfalls durch Hilfsgrößen, wie zum Beispiel Schulnoten, ausgedrückt werden. Die Anzahl der Zielgrößen hat keinen Einfluss auf die Versuchsanzahl. Es können ohne zusätzliche Versuche beliebig viele Zielgrößen nebeneinander untersucht und sogar gemeinsam optimiert werden.<sup>[131]</sup>

Für die Bestimmung der Faktoren sollte eine Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix aufgestellt werden, wie sie zum Beispiel in Tabelle 5.1 gezeigt ist.

Einflussgröße	Einfluss auf Umsatz	Einfluss auf PDI	
Initiatormenge	sehr stark	sehr stark	
Reaktionszeit	stark	schwach	
Argondruck	unbekannt	kein Effekt	

Tabelle 5.1: Auszug aus der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix. Die vermutete Stärke des Effekts der Einflussgrößen auf die Zielgrößen wird beschrieben.

Einflussgrößen sind alle Größen, bei deren Änderung eine Änderung mindestens einer Zielgröße vermutet wird. In der Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix werden alle denkbaren Einflussgrößen aufgenommen und jeweils die erwartete Stärke ihres Einflusses auf die Zielgröße zugeordnet. Die folgenden Schritte sind selektiv. Somit werden Einflussgrößen, die nicht in der Matrix erfasst wurden, im Folgenden nicht berücksichtigt. Aus Zeit- und Kostengründen ist es unmöglich alle Einflussgrößen zu untersuchen. Anhand der Matrix werden die für die Zielsetzung wichtigsten ausgewählt. Im Versuchsplan enthaltene Einflussgrößen werden Faktoren genannt. Alle anderen Einflussgrößen werden über alle Versuche konstant gehalten. Faktoren müssen gezielt und reproduzierbar einstellbar sein.<sup>[131]</sup> Im Gegensatz zu den Zielgrößen dürfen sie sowohl einen kontinuierlichen, als auch einen kategorischen Charakter haben.<sup>[132]</sup> Jeder Faktor wird auf mindestens zwei verschiedene Einstellungen, den Leveln, geprüft, die vor der Erstellung des Ver-

suchsplans festgelegt werden. Die möglichen Abstände der Level müssen unter Umständen durch Vorversuche identifiziert werden. Geringe Abstände gehen physikalisch bedingt mit geringen Effekten auf die Zielgröße einher. Besonders in frühen Phasen der Untersuchung sind daher große Abstände der Level von Vorteil, damit mögliche Effekte auf die Zielgröße möglichst groß sind.<sup>[131]</sup> Außerdem ist eine spätere Extrapolation der Ergebnisse außerhalb des gewählten Versuchsraums nicht zulässig, da mit der DoE empirische Modelle ausgewertet werden.<sup>[132]</sup>

Die ausgewählten Faktoren haben in der Regel unterschiedliche Größenordnungen und physikalische Einheiten. Um die Stärken der Effekte trotzdem miteinander vergleichen zu können, werden die Faktoren kodiert, indem sie normiert und dimensionslos dargestellt werden. Mit den kodierten Faktoren kann eine Gleichung zur Berechnung der Zielgröße erstellt werden. Die Vorfaktoren der einzelnen Faktoren entsprechen dann den relativen Stärken der Effekte.<sup>[131]</sup>

Beim Festlegen der einzelnen Versuchspunkte sollte auf eine Rotierbarkeit und Orthogonalität des Versuchsplans geachtet werden. Rotierbarkeit bedeutet, dass alle kodierten Faktoren gleich weit von der Mitte des Versuchsplans entfernt sind. Dadurch ist der Versuchsplan ausgewogen, sodass der Fehler des Versuchsplans überall gleich groß ist und kein Faktor einen größeren Einfluss bei der Auswertung als die Anderen hat. Durch die Orthogonalität sind alle Effekte voneinander unabhängig. Damit können Änderungen der Zielgröße eindeutig zu dem verursachenden Faktor zugeordnet und gleichzeitig Wechselwirkungen bestimmt werden.<sup>[134]</sup>

Zur Reduzierung systematischer Fehler stehen der DoE zwei Methoden zur Verfügung. Mit der Blockbildung wird der Einfluss von bekannten, kontrollierbaren Änderungen kompensiert. Eine solche Änderung ist zum Beispiel die Verwendung von einer anderen Charge mitten im Versuchsplan. Unbekannte und unkontrollierbare Änderungen werden durch die Randomisierung der Versuchsreihenfolge aufgedeckt.<sup>[132]</sup>

### Auswertung von Versuchsplänen:

Bei der DoE wird ein empirisches Modell erhalten, das den Zusammenhang zwischen den Faktoren und den Zielgrößen sowohl qualitativ als auch quantitativ beschreibt.<sup>[132]</sup> Der Einfluss, den ein Faktor oder eine Wechselwirkung auf eine Zielgröße ausübt, wird Effekt genannt. Bei einem Versuchsplan mit zwei Leveln kann der Effekt *E* aus dem Mittelwert aller Versuche  $V_+$ , bei denen der Faktor auf dem hohen Level + eingestellt ist, minus dem Mittelwert aller Versuche  $V_-$ , bei denen der Faktor auf dem niedrigen Level – eingestellt ist, entsprechend Gleichung 5.28 berechnet werden.<sup>[131]</sup>

$$\mathbf{E} = \frac{\sum_{i=0}^{n_+} V_+ - \sum_{i=0}^{n_-} V_-}{n_+ + n_-} \qquad \text{Gl. 5.28}$$

Bei vorliegender Orthogonalität des Versuchsplans können die Effekte der Faktoren voneinander unabhängig bestimmt werden.<sup>[132]</sup> Wenn der Effekt eines Faktors von dem Ausgangszustand eines zweiten Faktors abhängt, liegt eine sogenannte Wechselwirkung zwischen den Faktoren vor. Ein anschauliches Beispiel ist die Schallisolierung von einem Raum mit einer Tür und einem Fenster. Nur wenn beides, Tür und Fenster, geschlossen sind, ist die Schallisolierung gut. Also hängt die Stärke des Effekts des Faktors Tür auf die Zielgröße Schallisolierung auch von der Einstellung des Faktors Fenster ab.<sup>[131]</sup>

Nicht alle Faktoren und möglichen Wechselwirkungen zeigen einen signifikanten Effekt auf die Zielgröße. Mithilfe der Varianzanalyse (ANOVA, englisch: *analysis of variation*) können signifikante Effekte von statistischen Rauschen unterschieden werden. Dazu wird ein Erwartungswert aus der Differenz zwischen der Gesamtvarianz und den Teilvarianzen der Effekte berechnet. Dieser Erwartungswert wird mit den Teilvarianzen verglichen und in Form einer dimensionslosen Kennzahl, dem F-Verhältnis, bewertet. Aus dem F-Verhältnis und den verbliebenden Freiheitsgraden wird eine Irrtumswahrscheinlichkeit p, für die Annahme, dass ein Effekt wirklich vorhanden ist, berechnet. Wenn ein Effekt einen p-Wert von unter 0.05 besitzt, gilt er allgemein als signifikant. Dabei werden nicht signifikante Effekte sicher ausgeschlossen. Es ist aber möglich, dass ein wahrer Effekt irrtümlicherweise als nicht signifikant eingestuft wird, wenn er verhältnismäßig schwach ausgeprägt ist und in der Größenordnung der Mittelwertstreuung liegt.<sup>[131]</sup>

Wenn nicht signifikante Effekte im Modell enthalten sind, entsteht ein Overfitting, durch das das Modell zu genau an die Daten und damit auch das Rauschen angepasst ist. Dadurch ist die Restvarianz klein und eine zu hohe Modellgüte wird vorgetäuscht. Daher sollten nicht signifikante Faktoren und Wechselwirkungen aus dem Modell entfernt werden. Allerdings werden Modelle mit einer hierarchischen Integrität gestaltet. Wenn die Wechselwirkung aus Faktor A und Faktor B signifikant ist, müssen beide Faktoren A und B im Modell verbleiben, auch wenn sie selber nicht signifikant sind.<sup>[131]</sup>

Mit dem Modell können für intrapolierte Versuchsbedingungen Vorhersagewerte für die Zielgrößen berechnet werden. Für eine Überprüfung der Modellgüte können ohne zusätzlichen Versuchsaufwand die für die Modellerstellung genutzten Versuche verwendet werden, indem die von dem Modell berechneten Werte der Zielgröße mit den tatsächlich gemessenen verglichen werden. Große Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den experimentell bestimmten Werten bei einzelnen Versuchen entstehen entweder durch Versuchsausreißer oder ein zu grobes Modell. Versuchsausreißer können mit einer Auftragung der Residuen gegen die Versuchsreihenfolge oder mit einem Normalplot der Residuen identifiziert werden. Mit einer Auftragung der Residuen gegen die Vorhersagewerte kann die Genauigkeit des Beschreibungsmodells untersucht werden. Wenn sich dabei eine starke Abhängigkeit zeigt, ist eine mathematische Transformation der Zielgröße sinnvoll. Die Wahl der Transformationsart kann mit einer Box-Cox-Transformation bestimmt werden. Mögliche Transformationen sind zum Beispiel eine quadratische oder eine logarithmische Darstellung.<sup>[131]</sup>

#### Screeningversuchsplan:

Bei vollfaktoriellen Versuchsplänen steigt die Anzahl der vorgegebenen Versuche n entsprechend Gleichung 5.29 exponentiell mit der Anzahl der Faktoren f und auf Basis der Level s pro Faktor an.<sup>[131]</sup>

$$\mathbf{n} = s^f \qquad \qquad \mathbf{Gl. 5.29}$$

Die Anzahl der Versuche bestimmt die für die Auswertung zur Verfügung stehende Anzahl an Freiheitsgraden. Pro Freiheitsgrad kann nur ein Effekt bestimmt werden. Das heißt mit einem vollfaktoriellen Versuchsplan mit drei Faktoren, die jeweils auf zwei Leveln untersucht werden, können maximal  $2^3 = 8$  Effekte bestimmt werden. Dazu zählen der Mittelwert, die drei Haupteffekte, die drei Zweifachwechselwirkungen und die Dreifachwechselwirkung. Damit ist eine Fehlerbestimmung des Modells nicht möglich, solange keine Versuchswiederholung durchgeführt wird oder keine nicht signifikanten Effekte aus dem Modell entfernt werden.<sup>[135]</sup>

In der Regel sind nicht alle Effekte relevant. Vor allem Dreifach- und höhere Wechselwirkungen zeigen oft sehr kleine Effekte oder treten gar nicht auf. Während die Anzahl der Versuche um  $s^{f}$  steigt, steigt die Anzahl der signifikanten Effekte allgemein nur um  $f^{k}$ , wobei k kleiner als 2 ist. Aus diesem Grund können Versuchspläne, besonders bei vielen Einflussgrößen, reduziert werden, ohne dass relevante Effekte nicht mehr beschrieben werden<sup>[135]</sup> und somit Zeit und Kosten gespart werden. Die allgemeine Berechnung der Versuchsanzahl für solche fraktioniert-faktoriellen Versuchspläne ist in Gleichung 5.30 gegeben, wobei g eine natürliche Zahl kleiner als f ist.<sup>[132]</sup>

$$\mathbf{n} = s^{f-g} \qquad \qquad \text{Gl. 5.30}$$

Je nachdem, wie f und g gewählt werden, müssen Effekte miteinander vermengt werden. Miteinander vermengte Effekte können nicht mehr einzeln ausgewertet werden. Stattdessen können nur Aussagen über ihren Alias, also die Summe der miteinander vermengten Effekte gemacht werden.<sup>[130]</sup> Die Auflösung des Versuchsplans bestimmt welche Effekte einzeln untersucht werden können und welche Effekte miteinander vermengt sind. In Tabelle 5.2 sind die am häufigsten verwendeten Auflösungen mit den auftretenden Vermengungen und den möglichen Anwendungen aufgeführt.<sup>[131]</sup>

Auflösung	Vermengung	Anwendung	
III	Hauptfaktoren mit 2WW	Screening der Hauptfaktoren	
IV	Hauptfaktoren mit 3WW 2WW mit 2WW	Haupteffekte oder Screening von Hauptfaktoren und 2WW	
V	Hauptfaktoren mit 4 WW 2 WW mit 3 WW	in der Regel alle auftretenden Effekte	
V+	keine Vermengung mit WW<3	alle auftretenden Effekte	

Tabelle 5.2: Die am häufigsten verwendeten Auflösungen mit den auftretenden Vermengungen von Hauptfaktoren und Wechselwirkungen (WW) und die möglichen Anwendungen.<sup>[131]</sup>

Durch die Reduzierung der Versuchszahl wird der Einfluss des Versuchsfehlers größer. Um das zu kompensieren, werden für die Entscheidung, ob ein Effekt signifikant ist, konservativere Maßstäbe angelegt. Daher sind fraktioniert faktorielle Versuchspläne immer dann problemlos einsetzbar, wenn der Fehler der Analyse im Vergleich zu den Effekten klein ist.<sup>[136]</sup>

Lineare Screeningversuchspläne haben drei Haupteinsatzgebiete. Das Erste ist die Untersuchung von kleinen Versuchsräumen, da dann von nahezu linearen Effekten ausgegangen werden kann. Außerdem sind sie besonders gut geeignet, um aus einer großen Anzahl von Faktoren die wichtigsten zu bestimmen. Zuletzt können sie unter Verwendung von zusätzlichen Zentrumspunkten verwendet werden, um zu überprüfen, ob lineare oder nicht lineare Effekte vorliegen. Wenn der Durchschnittswert der Zielgröße der Zentrumspunkte nicht mit dem Durchschnittswert aller anderen Versuchspunkte übereinstimmt, kann von Nichtlinearität ausgegangen werden. Ein solches Ausgangsdesign kann anschließend zu einem nicht linearen zentral zusammengesetzten Versuchsplan (CCD, englisch: *central composite design*) erweitert werden.<sup>[135]</sup>

### Zentral zusammengesetzter Versuchsplan:

Wenn nicht lineare Zusammenhänge untersucht werden sollen, müssen die Einflussgrößen auf mindestens drei Leveln variiert werden. Vollfaktorielle Pläne können zu einem CCD erweitert werden, indem die Sternpunkte und zusätzliche Zentrumspunkte in einem zweiten Versuchsblock untersucht werden. Bei dem CCD kann die Position der kodierten Sternpunkte nach Gleichung 5.31 berechnet werden.<sup>[135]</sup>

Koordinate = 
$$\pm 2\frac{f}{4}$$
 Gl. 5.31

Dadurch befinden sich alle Versuchspunkte äquidistant zu den Zentrumspunkten in der Mitte auf der Oberfläche eines sphärischen Körpers und der Versuchsplan ist orthogonal. Die Lage der Versuchspunkte für den vollfaktoriellen Versuchsplan und den CCD sind mit jeweils drei Faktoren in Abbildung 5.2 dargestellt.<sup>[135]</sup>



Abbildung 5.2: Darstellung der Versuchspunkte von zwei Versuchsplänen mit jeweils drei Faktoren. Links: Vollfaktorieller Plan mit zusätzlichem Zentrumspunkt. Rechts: CCD.

Bei dem CCD werden die Faktoren auf fünf verschiedenen Leveln variiert. Dabei können in der Praxis die Sternpunkte ein Problem darstellen, wenn die vom Versuchsplan vorgegebenen Einstellungen nicht durchführbar sind. In einem solchen Fall kann ein sogenannter *face centered* CCD verwendetet werden, bei dem die Sternpunkte auf den Würfelflächen liegen. Dadurch werden die einzelnen Faktoren nur auf drei verschiedenen Leveln variiert, wodurch die quadratischen Effekte untereinander korrelieren und zusätzliche Vermengungen entstehen.<sup>[131]</sup>

Mit CCD wird besonders der Versuchsraum in der Mitte des Plans gut beschrieben. Die Anzahl der Zentrumspunktversuche beeinflusst, wie aussagekräftig der Versuchsplan ist. Abbildung 5.3 zeigt zweimal den gleichen Versuchsplan, wobei links sechs Zentrumspunktversuche und rechts nur drei Zentrumspunktversuche berücksichtigt wurden.<sup>[134]</sup>



Abbildung 5.3: Links: CCD mit sechs Zentrumspunktversuchen. Rechts: CCD mit drei Zentrumspunktversuchen.<sup>[134]</sup>

Dabei müssen drei Faktoren berücksichtigt werden. Zum einen ermöglichen die Zentrumspunkte bei einer Blockbildung, dass jeder Block orthogonal und rotierbar ist. Außerdem werden die Wiederholungsversuche zur Bestimmung der Anpassungsgüte verwendet. Als Letztes sind sie wichtig für die Fehlerreduktion. Da CCD sphärische Pläne sind, werden alle Punkte im Versuchsraum gleich gut beschrieben. Wenn zu wenige Zentrumspunktversuche durchgeführt werden, wird die Vorhersage in der Mitte schlechter.<sup>[134]</sup>

#### Latin Hypercube Versuchsplan für Computerexperimente

Der Einsatz von Computern in der industriellen Technik ist in vielen Arbeitsbereichen unverzichtbar geworden. Sie werden bei der Prüfstandsteuerung, der Datenverwaltung, der Datenanalyse und inzwischen auch für die Simulation komplexer Systeme eingesetzt. Letztere beinhalten häufig eine Vielzahl an Einflussfaktoren und nicht linearen Zusammenhängen. Exakte Computermodelle müssen dementsprechend komplex sein. Dies führt auch bei modernen Computern zu langen Rechenzeiten. Daher werden häufig Approximationsmodelle verwendet, die das System noch ausreichend gut beschreiben, aber so weit vereinfacht sind, dass sie nur minimale Computerressourcen verbrauchen.<sup>[131]</sup>

Wichtig bei der Erstellung der Approximationsmodelle ist, dass sie alle signifikanten Einflussgrößen beinhalten. Deren Bestimmung kann mit einem Screeningplan oder CCD erfolgen. Mit dem erstellten Approximationsmodell können anschließend Analysen zu Zusammenhängen zwischen Einflussgrößen und Zielgrößen des Systems, zur Robustheit des Systems gegenüber Störgrößen, Sensitivitätsanalysen der einzelnen Einflussgrößen und Optimierungen von Zielgrößen durchgeführt werden. Dies ist oft ein iterativer Prozess, der durch den Einsatz der DoE optimiert werden kann.<sup>[131]</sup>

Prinzipiell können dafür auch die bereits diskutierten faktoriellen oder zentral zusammengesetzten Versuchspläne verwendet werden. Diese profitieren jedoch nicht von den speziellen Eigenschaften von Computerexperimenten. Bei einem Computermodell wird bei gleichen Einstellungen der Faktoren immer das gleiche Ergebnis erhalten, da es keine Zufallsstreuung gibt. Daher sind Wiederholungen und eine Randomisierung der Versuche nicht notwendig. Zusätzlich können mit Computermodellen deutlich mehr Einflussgrößen untersucht werden. Viele Einflussgrößen können im physikalischen Experiment nur bestimmte Werte annehmen, wie zum Beispiel die Eigenschaften von eingesetzten Lösungsmitteln, gar nicht beeinflusst werden, wie zum Beispiel die Jahreszeit, oder es kostet zu viel Zeit und Geld jede Einstellung zur Verfügung zu haben, wie zum Beispiel der Durchmesser eines Bauteils der Anlage. Im Computerexperiment können dagegen für alle Einflussgrößen beliebige Werte angenommen werden. Es wurden spezielle Versuchspläne entwickelt, die diese Eigenschaften berücksichtigen, um ein Maximum an Information zu erhalten.<sup>[131]</sup>

Ein für Computerexperimente optimierter Versuchsplan ist der *Latin Hypercube*. Für zwei Faktoren ähnelt er unter Voraussetzung eines gleichverteiltem Testfelds einem gedrehten *face cen*- *tered* CCD. Die Lage der Versuchspunkte beider Pläne ist links in Abbildung 5.4 gezeigt. Trotz der Drehung sind die Versuchspunkte weiterhin orthogonal. Zusätzlich füllen die Versuchspunkte den Raum deutlich besser aus. Allerdings liegen in den Ecken des Versuchsplans keine Versuchspunkte, sodass die Beschreibung des Einflusses auf die Zielgröße in diesen Bereichen schlechter ist. Der Vorteil dieser Drehung ist, dass im *Latin Hypercube* für die Faktoren keine Einstellung doppelt vorkommt. Stattdessen wird in diesem Beispiel jeder Faktor auf 9 Stufen variiert.<sup>[131]</sup>



Abbildung 5.4: Vergleich von einem *face centered* CCD (grau) und einem gleichverteilten *Latin Hypercube* Versuchsplan (schwarz) mit jeweils zwei Faktoren. Links: Lage der Versuchspunkte. Rechts: Einfluss von Faktor 1 auf die Zielgröße.

Dadurch wird deutlich mehr Information über den Einfluss des Faktors auf die Zielgröße erhalten. Rechts in Abbildung 5.4 ist der Einfluss vom ersten Faktor auf die Zielgröße skizziert. Bei dem *face centered* CCD gibt nur drei Werte, die einen linearen Verlauf vortäuschen. Dagegen wird bei der Auswertung des *Latin Hypercube* Versuchsplans der nicht lineare Zusammenhang deutlich. Der *Latin Hypercube* Versuchsplan hat eine Auflösung von V, sodass bei einem quadratischen Modell keine Vermengungen der Wechselwirkungen auftreten.<sup>[131]</sup>

Mit der DoE können nicht nur Zusammenhänge zwischen Faktoren und Zielgrößen, sondern auch die Faktoreinstellungen bestimmt werden, bei denen die Zielgröße minimale, maximale oder bestimmte Werte annimmt. Dies ermöglicht eine Optimierung der Systemeigenschaften hinsichtlich einer oder mehrerer Zielgrößen. Bei der Optimierung mehrerer Zielgrößen mit sich widersprechenden Zielen können die jeweiligen Zielgrößen gewichtet und anschließend in eine globale Zielgröße transformiert werden, nach der die Optimierung durchgeführt wird. Die Gewichtung erfolgt jedoch meistens subjektiv und willkürlich. Dadurch sind das erzielte Optimum und die dazugehörigen Faktoreinstellungen variabel. Dagegen wird bei Computermodellen die sogenannte Pareto Grenze berechnet. Jeder Punkt der Pareto Grenze entspricht einer globalen Zielgröße. Von diesem Punkt ausgehend kann keine Zielgröße verbessert werden, ohne dass eine andere Zielgröße verschlechtert wird. Dies ermöglicht eine Gewichtung der Zielgrößen nach objektiven Kriterien, wie zum Beispiel durch den experimentellen Aufbau limitierten Faktoren.<sup>[131]</sup> Der Einsatz der Computerexperimente ermöglicht eine schnelle und kosteneffiziente Eingrenzung auf einen sinnvollen Bereich der Prozessparameter. Anschließend müssen die so gefundenen optimierten Einstellungen durch praktische Experimente überprüft werden.<sup>[131]</sup>

# 6 Experimenteller Teil

# 6.1 Anlagen zur Synthese von Polypropylenglycolen

Für die Synthese von Polypropylenglycolen (PPG) wurden zwei Anlagen unterschiedlicher Reaktorgröße eingesetzt. Die 300 mL Reaktoren wurden für ökonomische Untersuchungen kleinerer Ansätze verwendet. Dagegen wurde die Inline-Verfolgung mittels Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) in dem für größere Ansätze geeigneten 2000 mL Reaktor etabliert.

### 300 mL Reaktoren

Die Anlage besteht aus drei baugleichen 300 mL Stahlreaktoren der Firma Parr Instrument Company. Das Fließdiagramm ist in Abbildung 6.1 und die Reaktormaße sind in Abbildung 10.1 (Seite 175) im Anhang gezeigt.



Abbildung 6.1: Fließdiagramm der Anlage der drei baugleichen 300 mL Reaktoren. Die parallel geschalteten Reaktoren wurden für die ökonomische Untersuchung kleinerer Ansätze eingesetzt.

Das Monomer Propylenoxid (PO) wurde mit einer HPD Pump Multitherm 200 Dosierpumpe der Firma Bischoff in die Reaktoren gefördert. Diese Pumpe 1 war für einen nominellen Förderstrom von 0.10 mL/min bis 20 mL/min ausgelegt. Die Dosierung erfolgte gegen 10 bar bis 12 bar Argon 4.6 der Firma Westfalen. Die Berstscheiben der Firma Fike Corporation waren für einen Berstdruck von 206 bar ausgelegt. Die Reaktion wurde für jeden Reaktor einzeln mit der Software Profisignal 2.2.0.34 aufgezeichnet. Dazu wurden jeweils der Druck mit einem Ashcroft® G2 Druckmessumformer, die Temperatur mit einem Thermoelement mit Thermometerhülse und die Umdrehungsgeschwindigkeit des vier-Blatt-Schrägblattrührers erfasst. Die Temperaturführung erfolgte jeweils mit einem Heizmantel der Firma Parr Instrument Company. Mit der Flügelzellenpumpe der Firma adixen wurde in den Reaktoren ein Vakuum von bis zu 0.01 mbar erzeugt.

### 2000 mL Reaktor

Die Anlage besteht aus einem 2000 mL Stahlreaktor der Firma Parr Instrument Company und einem ReactIR 45m der Firma Mettler Toledo. Das Fließdiagramm ist in Abbildung 6.2 und die Reaktormaße sind in Abbildung 10.2 (Seite 175) im Anhang gezeigt.



Abbildung 6.2: Fließdiagramm der Anlage des 2000 mL Reaktors. In den Reaktor war zusätzlich die IR-Sonde (A) des ReactIR 45m eingebaut.

Das Monomer PO wurde mit zwei HPD Pump Multitherm 200 Dosierpumpen der Firma Bischoff in den Reaktor gefördert. Pumpe 2 war für einen nominellen Förderstrom von 1.00 mL/min bis 40.0 mL/min und Pumpe 3 für einen von 0.01 mL/min bis 5.00 mL/min ausgelegt. Die Dosierung erfolgte gegen 6 bar bis 10 bar Argon 4.6 der Firma Westfalen. Die Berstscheibe der Firma Fike Corporation war für einen Berstdruck von 137 bar ausgelegt. Die Reaktion wurde mit der Software Profisignal 2.2.0.34 aufgezeichnet. Dazu wurden der Druck mit einem Ashcroft® G2 Druckmessumformer, die Temperatur mit einem Thermoelement mit Thermometerhülse und die Umdrehungsgeschwindigkeit des sechs-Blatt-Schrägblattrührers erfasst. Die Temperaturführung erfolgte entweder mit einem Heizmantel der Firma Parr Instrument Company oder einem Malotherm SH Heizbad. Mit der Flügelzellenpumpe der Firma adixen wurde in den Reaktoren ein Vakuum von bis zu 0.01 mbar erzeugt. Die DiComp<sup>TM</sup> Sonde des ReactIR 45m der Firma Mettler Toledo wurde über ein Quickfit mit einer bis 30 bar ausgelegten Teflondichtung in den Reaktor geführt.

# 6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften: Polypropylenglycol-Synthese

### **Aktivierung des Initiators:**

Der Reaktor wurde evakuiert (<1 mbar) und für 30 min auf 100 °C geheizt. Anschließend wurden der Initiator und der Starter unter Argon vorgelegt. Nach erneutem Evakuieren wurde der Reaktor auf die Aktivierungstemperatur von 90 °C bis 150 °C für 0.5 h bis 48 h erwärmt. Die Lagerung des aktivierten Initiators erfolgte unter einer 6 bar bis 12 bar Argon Atmosphäre.

### Batch-Fahrweise 300 mL Reaktoren:

Nach abgeschlossener Aktivierung des Initiators wurde die Reaktionsmasse auf die Reaktionstemperatur von 70 °C bis 140 °C geheizt. Dabei wurde füllhöhenbedingt bis zum Abschluss der ersten PO-Dosierung die Temperatur am Reaktoraußenmantel und danach im Reaktorinneren gemessen. Weitere PO-Dosierungen erfolgten jeweils nach 1 h oder 2 h. Die Rührerdrehzahl betrug 200 min<sup>-1</sup> bis 600 min<sup>-1</sup>. Nach insgesamt 2 h bis 17 h wurde die Reaktion beendet.

### Batch-Fahrweise 2000 mL Reaktor:

Nach abgeschlossener Aktivierung des Initiators wurde der Reaktor mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur gekühlt. Die Rührerdrehzahl betrug 270 min<sup>-1</sup>. PO wurde mit einem Förderstrom von 40 mL/min in den Reaktor dosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmasse auf die Reaktionstemperatur von 80 °C bis 150 °C erwärmt. Nach insgesamt 2 h bis 25 h wurde die Reaktion beendet.

### Semibatch-Fahrweise 2000 mL Reaktor:

Nach abgeschlossener Aktivierung des Initiators wurde die Reaktionsmasse auf die Reaktionstemperatur von 80 °C bis 150 °C gebracht. Die Rührerdrehzahl betrug 270 min<sup>-1</sup>. PO wurde kontinuierlich mit einem Förderstrom von 0.7 mL/min bis 7.0 mL/min in den Reaktor gefördert. Nach insgesamt 16 h bis 25 h wurde die Reaktion beendet.

### Beenden der Reaktion:

Die Reaktoren wurden mit einem Wasserbad (Raumtemperatur) auf 90 °C und anschließend mit einem Ethanolbad (-28 °C) auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Reaktor wurde belüftet und nicht reagiertes PO mittels Vakuumdestillation (<1 mbar) aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in ein tariertes Gefäß überführt. Der Reaktor wurde mit Aceton gespült, das Aceton destillativ entfernt und der Rückstand zum Reaktionsprodukt gegeben. Es wurde ein hellrotes bis dunkelbraunes, viskoses Produkt erhalten.

## 6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften: Polyurethansynthese

### Synthese von Polyurethanschäumen:

Gegebenenfalls wurden 25.0 g Polyol mit Phosphorsäure (85 %) auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Bei der zusätzlichen Verwendung eines Katalysators wurden 0.5 g Jeffcat ZR 70 zugegeben. Zuletzt wurde polymerisiertes Methylendiphenylisocyanat (NCO-Zahl = 31.5) zugegeben. Die für ein stöchiometrisches Verhältnis notwendige Menge Isocyanat wurde anhand der Hydroxyzahl (OH-Zahl) des Polyols berechnet. Bei Raumtemperatur wurde das Gemisch 10 s mit einem Scheibenrührer bei einer Drehzahl von 520 min<sup>-1</sup> gerührt und anschließend sofort die Temperaturänderung der Reaktionsmasse mit einem Pt100 Temperatursensor gemessen. Die Bestimmung der offenen Zeit erfolgte alle 10 s durch Stechen in den Schaum mit einem Holzstäbchen, bis beim Rausziehen eine Fadenbildung beobachtet wurde. Nach 20 min wurde die Messung beendet.

#### Synthese der Elastomere:

Das Polyol und 1,4-Butandiol wurden bei 25 mbar und 90 °C für 10 h getrocknet. Gegebenenfalls wurde das Polyol mit Milchsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Es wurden 0.17 g Entschäumer, 0.06 g bis 0.30 g Katalysator, 4.50 g 1,4-Butandiol und 51.16 g Polyol 30 s bei 2500 min<sup>-1</sup> im Speedmixer gemischt. Nach 60 min Temperieren bei 40 °C im Ofen wurde die Reaktionsmischung erneut 30 s bei 2500 min<sup>-1</sup> gemischt und das Isocyanat (NCO-Zahl = 26.2) hinzugegeben. Als Isocyanat wurde ein äquivalentes Massenverhältnis der Lupranate MM103 und MP102 eingesetzt. Die für ein stöchiometrisches Verhältnis notwendige Isocyanatmenge wurde anhand der OH-Zahl des Polyols berechnet. Die Reaktionsmischung wurde 30 s bei 2500 min<sup>-1</sup> gemischt und in auf 70 °C temperierte Formplatten gegeben. Mit Beginn des letzten Mischens wurde die Messung der offenen Zeit gestartet. Dazu wurden alle 10 s mit einem Holzspatel in den Rand des Elastomers gedrückt, bis dieses nicht mehr klebrig war. Nach 30 min wurde das Elastomer aus der Formplatte gelöst und für 4 h bei 80 °C getempert, bevor es langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Es wurden farblose bis rote Elastomere erhalten.

## 6.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften: Analysemethoden

#### Infrarotspektroskopie:

Die Inline-FTIR-Messungen wurden mit einem ReactIR 45m der Firma Mettler Toledo mit einem AgX 6 mm  $\cdot$  2 m Silberhalid Lichtwellenleiter und einer Sonde mit einem DiComp Diamantfenster durchgeführt. Die Signalerfassung erfolgte mit einem MCP Detektor. Die Messung wurde mindestens 3 min vor der ersten Monomerzugabe gestartet und erst nach dem Beenden der Reaktion beendet. Es wurden alle 60 Sekunden 128 Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> in dem Bereich zwischen 2000 cm<sup>-1</sup> und 750 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Datenaufzeichnung erfolgte

mit der Software iC IR<sup>TM</sup> 4.1.882 und die Auswertung der Spektren mit der Software The Unscrambler® X 10.4.

Die IR-Messungen der Polyurethane wurden mit einem Nicolet iS10 der Firma Thermo Scientific mit einem SMART iTR Aufsatz mit Diamantchip durchgeführt. Bei jeder Messung wurden 32 Scans aufgenommen. Die Datenaufzeichnung erfolgte mit der Software OMNIC 8.3.103 und die Auswertung der Spektren mit der Software Origin 9.0.

### Kernspinresonanzspektroskopie:

Die NMR-Messungen bei Raumtemperatur wurden mit einem Bruker Fourier 300 MHz Spektrometer mit einem <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Probenkopf durchgeführt. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte mit der Software Topspin 3.1 und die Auswertung der Spektren mit der Software MestReNova 7.1.0. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte anhand des Lösungsmittelsignals.

Die temperierten NMR-Messungen wurden mit einem Bruker AVANCE I 400 MHz Spektrometer mit einem 5 mm BBO Probenkopf mit ATM und z-Gradient durchgeführt. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte mit der Software Topspin 2.1 und die Auswertung der Spektren mit der Software MestReNova 7.1.0. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte anhand des HDO Signals bei 4.79 ppm.

### Massenspektrometrie:

Die MALDI-ToF-Messungen wurden mit einem Bruker UltrafleXtreme mit SmartbeamII Laser durchgeführt. Dazu wurden 1 mg Polymer in 1 mL Aceton gelöst. Von dieser Probe wurden  $0.5 \ \mu$ L mit  $0.5 \ \mu$ L Matrix vermischt und auf den Probenträger aufgebracht. Als Matrix wurde entweder Dithranol oder 2,5-Dihydroxybenzoesäure und als Standard Peptid II verwendet.

### **Gel-Permeations-Chromatografie:**

Es wurden 5 mg Polymer und 5 mg Toluol in 1 g der kontinuierlichen Phase Tetrahydrofuran (THF) gelöst. 20 µL des Analyten wurden mit einer Dosierrate von 1 mL/min mit einer FLOM Intelligent Pump AI-12-13 gefördert. Es wurde ein Knauer K-4002 2-Kanal-Degasser eingesetzt. Als Säule wurde eine PLgel 10 µm Guard Säule der Firma Agilent mit Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer Füllung eingesetzt, die für einen Trennbereich von 360 g/mol bis 500000 g/mol optimiert ist. Die Detektion des Polymers erfolgte mit einem Schambeck SFD GmbH RI 2000 Brechungsindex Detektor. Die Daten wurden mit der Software Chromatographica V1.0.25 ausgewertet. Die Kalibrierung wurde mit neun linearen Polystyrol Standards von 370 g/mol bis 1.04 t/mol der Firma Polymer Standards Service erstellt und die sich daraus ergebenden Molmassen mit den von Meisel<sup>[137]</sup> bestimmten Mark-Houwink Parametern umgerechnet.

### **Titration (allgemein):**

Die Bestimmung der OH-Zahl, der Säurezahl und des Titers wurde mit einem Titrator TitroLine alpha plus der Firma SCHOTT Geräte mit einer 20 mL TZ 1226-8 Bürette durchgeführt. Als Elektrode wurde eine pH-Einstabmesskette der Firma SI Analytics, N 6480 (Lithiumchlorid in Ethanol) eingesetzt. Die ethanolische Kaliumhydroxidlösung wurde mit einer Rate von 0.14 mL/min dosiert. Die Aufzeichnung und Auswertung der Titrationskurven erfolgte mit der Software TitriSoft 2.73.

## Bestimmung der OH-Zahl nach DIN 53240-2:<sup>[138]</sup>

Es wurden 5.3 g Polyol in 30 mL einer 4-(Dimethylamino)-pyridinlösung (1 % in *N*-methyl-2pyrrolidon (NMP)) gelöst und für 30 min gerührt. Anschließend wurden 10 mL Essigsäureanhydridlösung (10 % in NMP) und nach weiteren 60 min 3 mL kohlenstoffdioxidfreies Wasser hinzugegeben. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung mit 0.5 molarer ethanolischer Kaliumhydroxidlösung potenziometrisch titriert. Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgte nach Gleichung 6.1. Dabei ist  $c_{KOH}$  die Konzentration der Kaliumhydroxidlösung,  $V_{KOH}$ (Probe) das zum Erreichen des Äquivalenzpunkts notwendige Volumen Kaliumhydroxidlösung der Probenlösung,  $V_{KOH}$ (Blind) das notwendige Volumen Kaliumhydroxidlösung des Lösungsmittelgemisches ohne Polyol und g(Polyol) die eingesetzte Masse des Polyols.

$$OH-Zahl = \frac{(V_{KOH}(Probe) - V_{KOH}(Blind)) \cdot c_{KOH} \cdot Titer \cdot 56.11}{g(Polyol)} - Säurezahl \qquad Gl. 6.1$$

### Bestimmung der Säurezahl nach DIN EN 12634:<sup>[139]</sup>

Es wurden 4.0 g Polyol in einem Gemisch aus 20 mL Toluol, 25 mL 2-Propanol und 5 mL kohlenstoffdioxidfreies Wasser gelöst und für 60 min gerührt. Anschließend wurde mit 0.1 molarer ethanolischer Kaliumhydroxidlösung potenziometrisch titriert. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgte analog zur Bestimmung der OH-Zahl nach Gleichung 6.2.

$$Saurezahl = \frac{(V_{KOH}(Probe) - V_{KOH}(Blind)) \cdot c_{KOH} \cdot Titer \cdot 56.11}{g(Polyol)}$$
Gl. 6.2

### Bestimmung des Titers nach DIN EN 12634:<sup>[139]</sup>

Es wurden 120 mg Kaliumhydrogenphthalat in 80 mL kohlenstoffdioxidfreiem Wasser gelöst und für 60 min gerührt. Anschließend wurde mit einer 0.1 molaren ethanolischen Kaliumhydroxidlösung potenziometrisch titriert. Die Bestimmung des Titers erfolgte nach Gleichung 6.3. Dabei ist g(Kaliumhydrogenphthalat) die eingesetzte Masse Kaliumhydrogenphthalat.

$$\text{Titer} = \frac{\left(V_{\text{KOH}}(Probe) - V_{\text{KOH}}(Blind)\right) \cdot c_{\text{KOH}} \cdot 56.11}{\text{g(Kaliumhydrogenphthalat)}} \qquad \text{Gl. 6.3}$$

### Shore A Härtemessung nach DIN ISO 7619-1:<sup>[140]</sup>

Die Elastomere wurden mindestens 24 h auf die Messtemperatur von 20 °C  $\pm$  6 °C temperiert. Die Messungen erfolgten bei einer Luftfeuchtigkeit zwischen 54 % und 63 %. Drei Lagen des Elastomers mit einer Dicke von insgesamt 5.7 mm  $\pm$  0.5 mm wurden mit einem Kegelstumpf 15 Sekunden lang eingedrückt und der Shore A Härtewert bestimmt. Der Kegelstumpf hatte einen Durchmesser von 0.79 mm, einen Öffnungswinkel von 35° und ein Auflagegewicht von 1 kg.

### Zugdehnung nach DIN EN ISO 527-1:<sup>[141]</sup>

Die Elastomere wurden mindestens 24 h auf die Messtemperatur von 20 °C  $\pm$  6 °C temperiert. Die Messungen erfolgten bei einer Luftfeuchtigkeit zwischen 54 % und 63 %. Von jedem Elastomer wurden mindestens acht Prüfkörper mit einem nach ISO 527 genormten Stanzeisen in Streichrichtung der Elastomere ausgestanzt und jeweils mit zwei Messmarken beklebt. Die Prüfkörperdicke wurde jeweils in der Mitte, am unteren Ende und am oberen Ende des Stegs gemessen und der Mittelwert verwendet. Dann wurden die Prüfkörper mit der Längsachse in Richtung der Zugachse in die Zwick/Roell Z.10 eingespannt. Es wurde eine Vorspannung von 0.1 MPa mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min angelegt und der Kraftaufnehmer auf null tariert. Bis zu einem Dehnungsbereich von 0.0025 % wurde eine Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min und darüber hinaus von 200 mm/min verwendet. Die Datenaufzeichnung und –Auswertung erfolgte mit der Software testXpert® Zwick Roell. Die Zugspannung, die Zugdehnung und das Elastizitätsmodul wurden jeweils aus den Mittelwerten der Messung aller Prüfkörper des jeweiligen Elastomers bestimmt.

# 7 Ergebnisse und Diskussion

# 7.1 N-heterocyclische Carbene: in situ Generierung

Die Verwendung *N*-heterocyclischer Carbene (NHC) als Initiator für die Polymerisation von Propylenoxid (PO) ist eine vielversprechende Alternative gegenüber den industriell etablierten Initiatoren Kaliumhydroxid (KOH) und den Doppelmetallcyaniden (DMC).<sup>[6][8][9][10]</sup> Dabei vereinen sie die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der KOH-Synthese mit der Metallfreiheit der DMC-Synthese. Allerdings haben NHC den Nachteil, dass sie empfindlich gegenüber Hydrolysereaktionen sind.<sup>[91]</sup> Dadurch sind ihr Transport und ihre Lagerung sehr aufwendig und kostenintensiv. Alternativ können sie direkt vor der Reaktion *in situ* aus lagerstabilen Vorläuferverbindungen hergestellt werden. Eine praktikable Möglichkeit dafür ist das Erhitzen von NHC-Addukten oder -Salzen auf Temperaturen von bis zu 200 °C.<sup>[6]</sup> Die dabei freigesetzte Fluchtgruppe kann destillativ im Vakuum aus dem System entfernt und damit das Gleichgewicht zugunsten der NHC-Bildung verschoben werden. Der Aktivierungsgrad legt die Menge an gebildeten NHC fest. Er hängt sowohl von den Aktivierungsbedingungen als auch von der Struktur der Vorläuferverbindung ab.

Die NHC-Konzentration entspricht der Konzentration der aktiven Kettenden während der Polymerisation. Sie bestimmt entsprechend Gleichung 5.5 (Seite 30) die Reaktionsgeschwindigkeit und entsprechend Gleichung 5.7 (Seite 31) den durchschnittlichen Polymerisationsgrad und die kinetische Kettenlänge (Kapitel 5.1, Seite 30). Eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit wird also nur durch eine größere Konzentration der Vorläuferverbindung oder einen höheren Aktivierungsgrad erreicht. Dabei ist eine Erhöhung des Aktivierungsgrads kosteneffizienter und verbessert die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses.

Darum wurden der Einfluss der Art der Vorläuferverbindung und der der Struktur der Stickstoffsubstituenten auf die Aktivierungsbedingungen und den Aktivierungsgrad für die Acetatsalze des Typs 1,3-Dialkylimidazoliumacetat (RRIM-OAc), das Kohlenstoffdioxid-Addukt 1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat (EMIM-CO2) und die NHC-Base 1-Ethyl-3methylimidazolium-hydroxid (EMIM-OH) untersucht und miteinander verglichen. Die Aktivierungsbedingungen wurden mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, englisch: *differential scanning calorimetry*) und der Aktivierungsgrad gravimetrisch und mit der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, englisch: *nuclear magnetic resonance*) bestimmt.

## 7.1.1 Generierung aus Imidazoliumacetat-Salzen

1,3-Dialkylimidazoliumacetate (RRIM-OAc) sind Verbindungen aus NHC und Essigsäure. Bei ihrer thermischen Aktivierung greift entsprechend Abbildung 7.1 Acetat das C-2 Proton des

Imidazoliumrings nukleophil an und abstrahiert es unter Bildung von Essigsäure. Diese wird im Vakuum destillativ aus dem System entfernt, um das Gleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben.



Abbildung 7.1: Reaktionsgleichung der thermischen Aktivierung von RRIM-OAc. Es werden das NHC und Essigsäure gebildet, die destillativ entfernt wird.  $R_1$  und  $R_2$  = Alkyl.

Die Struktur der Stickstoffsubstituenten hat einen wesentlichen Einfluss auf die Tendenz das C-2 Proton abzuspalten. Dieser wurde anhand der vier RRIM-OAc 1,3-Dimethylimidazoliumacetat (MMIM-OAc), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM-OAc), 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) und 1,3-Dibutylimidazoliumacetat (BBIM-OAc) der DSC untersucht. Die DSC-Diagramme sind in Abbildung 7.2 gezeigt.



Abbildung 7.2: DSC-Diagramme von MMIM-OAc, EMIM-OAc, PPIM-OAC und BBIM-OAc. Die beiden Minima deuten jeweils auf eine Strukturänderung hin.

Die Graphen zeigen jeweils zwei Minima, bei denen das Molekül thermische Energie aufnimmt. Diese deuten auf eine Strukturänderung hin. Dabei entspricht das erste Minimum der Bildung des NHC. Beim zweiten Minimum werden die Alkylgruppen von den Stickstoffatomen abgespalten. Dabei haben die Stickstoffsubstituenten einen großen Einfluss auf die Lage der beiden Minima. Mit zunehmendem induktiven Effekt der Substituenten wird die für die Bildung des NHC notwendige Aktivierungstemperatur geringer. Salze mit zwei unterschiedlichen Substituenten besitzen eine höhere Aktivierungstemperatur als die entsprechenden Salze mit gleichen Substituenten. Bei der Abspaltung der Alkylsubstituenten liegt ein gegenteiliger Trend vor. Ein Stickstoffsubstituent mit größerem induktiven Effekt verursacht eine höhere Zersetzungstemperatur. Unterschiedliche Substituenten führen zu einer mittleren Zersetzungstemperatur, die zwischen den Zersetzungstemperaturen der beiden Salze mit gleichen Substituenten liegt.

Die aus den Minima der DSC-Diagramme bestimmten Aktivierungs- und Zersetzungstemperaturen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Dabei sind die bestimmten Zersetzungstemperaturen geringer als die in der Literatur beschriebenen.<sup>[74]</sup> Zum Beispiel wird für EMIM-OAc eine Temperatur von 240.9 °C angegeben<sup>[74]</sup>, während in der vorliegenden Arbeit ein Wert von 231 °C bestimmt wurde. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass technische Produkte der RRIM-OAc-Salze verwendet wurden.

Salz	Aktivierungstemperatur	Zersetzungstemperatur
MMIM-OAc	140 °C	226 °C
EMIM-OAc	150 °C	231 °C
PPIM-OAc	118 °C	245 °C
BBIM-OAc	115 °C	250 °C

Tabelle 7.1: Mittels DSC bestimmte Aktivierungs- und Zersetzungstemperaturen für die Salze MMIM-OAc, EMIM-OAc, PPIM-OAc und BBIM-OAc.

Die Bestimmung des Aktivierungsgrads über die Zeit erfolgte mit der NMR-Spektroskopie. Dazu wurde PPIM-OAc bei 170 °C (Ölbadtemperatur) und <1.0 mbar für 90 h aktiviert. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen, diese in Deuteriumoxid gelöst und mittels der NMR-Spektroskopie untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach 90 h thermischer Aktivierung von PPIM-OAc ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Die einzelnen Peaks sind im Ursprungsspektrum von PPIM-OAc in Abbildung 10.6 (Seite 181) im Anhang den Protonen zugeordnet.

Verglichen mit dem Ursprungsspektrum zeigen nur die Integrale der Peaks bei 1.89 ppm und 8.76 ppm eine Veränderung. Das Signal bei 1.89 ppm setzt sich aus den drei Wasserstoffatomen des Acetats und vier der Alkylsubstituenten zusammen. Die Peaks der übrigen Alkylsubstituenten zeigen keine Veränderung, sodass die Änderung des Integrals nur durch ein Entfernen des Acetats aus dem System hervorgerufen wird. Dabei abstrahiert das Acetat das C-2 Proton des Imidazoliumrings und das Integral des zugehörigen Peaks bei 8.76 ppm wird kleiner. Das entstehende Carben reagiert mit dem Lösungsmittel und beeinflusst so das Integral bei 8.76 ppm zusätzlich.



Abbildung 7.3: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PPIM-OAc nach 90 h thermischer Aktivierung bei 170 °C (Ölbadtemperatur) und <1.0 mbar.

Darum wurde der Aktvierungsgrad nur über das Integral des Peaks bei 1.89 ppm bestimmt. Dementsprechend wurde nach 90 h thermischer Aktivierung von PPIM-OAc ein Aktivierungsgrad von 39 % erreicht. Der Grund für diesen geringen Aktivierungsgrad ist in Kapitel 7.4 (Seite 103) identifiziert. Das Gleichgewicht der Protonenabstraktion durch die schwache Base Acetat liegt deutlich aufseiten des Salzes. Für eine quantitative Aktivierung wäre eine noch längere Aktivierungszeit notwendig. Da dies in einem industriellen Maßstab nicht wirtschaftlich umsetzbar ist, wurde auf diese Untersuchung verzichtet. Die Untersuchung der anderen Acetatsalze führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

### 7.1.2 Generierung aus Kohlenstoffdioxid-Addukten

1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat (EMIM-CO<sub>2</sub>) ist ein Addukt aus dem NHC 1-Ethyl-3methylimidazolium-2-yliden (EMIM) und Kohlenstoffdioxid. Bei der thermischen Aktivierung wird entsprechend Abbildung 7.4 Kohlenstoffdioxid freigesetzt und als Gas aus dem System entfernt, sodass nur das NHC zurückbleibt.



Abbildung 7.4: Reaktionsgleichung der thermischen Aktivierung von EMIM-CO<sub>2</sub>. Es werden das NHC EMIM und Kohlenstoffdioxid gebildet.

Die thermische Aktivierung von EMIM- $CO_2$  wurde mittels DSC untersucht. Das Diagramm ist in Abbildung 7.5 gezeigt.



Abbildung 7.5: DSC-Diagramm von EMIM-CO<sub>2</sub> in dem Temperaturbereich 30 °C bis 300 °C. Der Graph zeigt drei Minima, die jeweils auf eine strukturelle Änderung hindeuten.

Im Gegensatz zu den Acetatsalzen zeigt der Graph drei lokale Minima. Entsprechend der Lage des ersten Minimums findet die Bildung des NHC bei 160 °C am schnellsten statt. Das zweite Minimum des Graphen entspricht der Sublimationstemperatur bei 195 °C, während bei dem dritten Minimum bei 234 °C die Alkylgruppen vom Stickstoff abgespalten werden. Diese Zersetzungstemperatur zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit den gleichen Wert wie die des EMIM-OAc. Dementsprechend hat die Art der Vorläuferverbindung keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur.

Der Nachweis der Aktivierung erfolgte mit der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Dazu wurde EMIM-CO<sub>2</sub> bei 170 °C (Ölbadtemperatur) jeweils für 40 h unter einem Vakuum von 5 mbar und unter einer 1 bar Argon Schutzgasatmosphäre aktiviert, anschließend die Rückstände in deuteriertem Wasser gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren und die Zuordnungen der Signale sind in Abbildung 10.12 und Abbildung 10.13 (Seite 184) im Anhang gezeigt. In Abbildung 7.6 sind die Ausschnitte aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gezeigt, die den Kohlenstoffatomen der NHC-Kohlenstoffdioxid Bindung zugeordnet sind.



Abbildung 7.6: Ausschnitte aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von EMIM-CO<sub>2</sub> nach Erhitzen für 40 h auf 170 °C (Ölbadtemperatur) unter Argon (oben) und unter Vakuum (unten).

Bei dem Erhitzen bei 5 mbar liegt auch nach 40 h keine Änderung des Spektrums vor. Es wird kein Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Der auftretende Massenverlust entsteht einzig durch Sublimation des EMIM-CO<sub>2</sub>. Nach dem Erhitzen für 40 h bei Atmosphärendruck weist das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jedoch deutliche Änderungen auf. Besonders markant sind dabei die in Abbildung 7.6 hervorgehobenen Signale bei 139.5 ppm und 161.3 ppm, die dem C-2 Kohlenstoffatom des Imidazoliumrings beziehungsweise dem Kohlenstoffdioxid Bindung ändert sich die chemische Verschiebung des C-2 Kohlenstoffatoms vom Imidazoliumring. Kohlenstoffdioxid entweicht als Gas aus der Reaktionsmischung und das Signal kann somit nicht mehr detektiert werden. In dem Spektrum nach 40 h wurden diese Signale nicht detektiert, sodass die Aktivierung quantitativ stattgefunden hat.

Von der strukturellen Veränderung sind auch andere Signale betroffen. Exemplarische Ausschnitte aus NMR-Spektren vor und nach der Aktivierung sind in Abbildung 7.7 gezeigt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist vor der Aktivierung das Triplet bei 1.39 ppm noch eindeutig ausgeprägt, während nach der Aktivierung ein Multiplett zwischen 1.4 ppm und 1.5 ppm vorliegt. Genauso ist im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 15 ppm ein Singulett zu sehen, das nach der Aktivierung in mehrere Singuletts zwischen 14 und 16 ppm aufgeteilt ist.



Abbildung 7.7: Ausschnitte aus NMR-Spektren von EMIM-CO<sub>2</sub> vor (oben) und nach (unten) der Aktivierung. Links: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; Rechts <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

Diese Beobachtung kann durch das in Abbildung 4.9 (Kapitel 4.3, Seite 24) gezeigte Wanzlick Gleichgewicht erklärt werden. Es beschreibt die chemische Gleichgewichtsreaktion zwischen einem Carben und seinem Dimer.<sup>[3][4]</sup> Bei kleinen Stickstoffsubstituenten, wie den hier verwendeten Methyl- und Ethylgruppen liegt das Gleichgewicht auf Seite des Dimers.<sup>[92]</sup> Verschiedene Konstitutionen des Dimers führen zu unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Protonen. Daraus folgen die in Abbildung 7.7 gezeigten verschiedenen chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren. Weitere Nebenprodukte können durch [2+2] Cylcoadditions- und [2+2] Cycloreversionsreaktionen gebildet werden.<sup>[142]</sup> EMIM-CO<sub>2</sub> und das daraus gebildete Carben lagen bei dieser Versuchsanordnung in einer sehr großen Konzentration vor. Während der Polymerisati-

onsreaktion ist die Konzentration des Initiators deutlich geringer, sodass diese Nebenproduktreaktionen nur noch eine vernachlässigbar geringe Rolle spielen.

Der Aktivierungsgrad über die Zeit wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden 1.98 g EMIM- $CO_2$  auf 170 °C (Ölbadtemperatur) für 40 h erhitzt. Der Versuch wurde unter einer ein bar Argonatmosphäre durchgeführt, um eine Reaktion des entstehenden NHC mit Luftfeuchtigkeit auszuschließen. EMIM- $CO_2$  hat einen Massenanteil von 28.5 % an Kohlenstoffdioxid. Über den während der Aktivierung auftretenden Massenverlust wurden der prozentuale Kohlenstoffdioxidverlust und der Aktivierungsgrad berechnet. Die Ergebnisse für die Messungen nach 0 h, 5 h, 21 h und 39 h sind in Tabelle 7.2 gezeigt.

Zeit	Masse	CO <sub>2</sub> Verlust	Aktivierungsgrad
0 h	100 %	0 %	0.000
5 h	83.6 %	57.6 %	0.576
21 h	77.6 %	78.6 %	0.786
39 h	71.5 %	99.9 %	0.999

Tabelle 7.2: Während der Aktivierung von EMIM-CO<sub>2</sub> bei 170 °C auftretender Massenverlust, die dabei freigesetzte Menge Kohlenstoffdioxid und der daraus berechnete Aktivierungsgrad.

Eine quantitative Aktivierung von EMIM- $CO_2$  erfolgt nach einer thermischen Aktivierung von 39 h bei 170 °C (Ölbadtemperatur). Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber der Generierung aus den Acetatsalzen dar, ist aber für einen wirtschaftlichen Einsatz in der Industrie immer noch zu lang.

### 7.1.3 Generierung aus *N*-heterocyclischen-Carben-Basen

Die NHC-Base 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) ist nicht stabil und wird deshalb in dem Lösungsmittel Wasser aufbewahrt. Vor dem eigentlichen Aktivierungsschritt muss dieses Wasser erst vollständig entfernt werden. Dies kann ebenfalls destillativ mittels thermischer Energie im Vakuum durchgeführt werden, sodass eine Kombination mit dem eigentlichen Aktivierungsschritt problemlos möglich ist. Die Reaktionsgleichung der thermischen Aktivierung von EMIM-OH ist in Abbildung 7.8 gezeigt.



Abbildung 7.8: Reaktionsgleichung der thermischen Aktivierung von EMIM-OH. Es werden das NHC und Wasser gebildet, das destillativ aus dem System entfernt wird.

Das dabei entstehende Wasser wird im Vakuum aus dem Reaktionssystem destillativ entfernt, um das Gleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben. Die thermische Aktivierung von EMIM-OH wurde mittels der DSC untersucht. Die Konzentration von EMIM-OH lag bei 114 g/L (0.889 mol/L) in Wasser. Das DSC-Diagramm ist in Abbildung 7.9 gezeigt.



Abbildung 7.9: DSC-Diagramm von EMIM-OH (114 g/L in Wasser) in dem Temperaturbereich von 30 °C bis 180 °C. Das markante Minimum bei 104.8 °C beschreibt das Verdampfen des Lösungsmittels Wasser.

Der Graph zeigt ein Minimum bei 104.8 °C, das eine deutlich größere Energieaufnahme verglichen mit den RRIM-OAc-Salzen (Abbildung 7.2, Seite 58) oder dem EMIM-CO<sub>2</sub> (Abbildung 7.5, Seite 61) zeigt. Dieses entspricht der bei dem Verdampfen des Lösungsmittels aufgenommenen Wärmemenge. Darüber hinaus hat der in Abbildung 7.9 gezeigte Graph an der rechten Seite des Minimums zu höheren Temperaturen hin eine Schulter. Deren Wendepunkt entspricht der thermischen Aktivierung von EMIM-OH zum NHC. Dementsprechend verläuft diese am schnellsten bei 118.3 °C.

Die thermische Aktivierung von EMIM-OH wurde mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde EMIM-OH bei 125 °C (Ölbadtemperatur) und 0.1 mbar für 6 h aktiviert. Anschließend wurde eine Probe in Deuteriumoxid gelöst und sofort das in Abbildung 7.10 gezeigte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von nicht aktiviertem EMIM-OH und die Zuordnung der jeweiligen Peaks ist in Abbildung 10.10 (Seite 183) im Anhang gezeigt. Die in Abbildung 7.10 nicht gekennzeichneten Peaks sind auch in dem Ursprungsspektrum zu sehen und durch Verunreinigungen im technischen EMIM-OH verursacht.

Aus dem NMR-Spektrum alleine kann nicht der Aktivierungsgrad von EMIM-OH bestimmt werden. Dieser wurde bei den Acetatsalzen über die Protonen des Anions und bei den Carboxylaten über die Kohlenstoffe ermittelt. Das Hydroxid zeigt im <sup>1</sup>H-NMR jedoch die gleiche chemische Verschiebung wie der Lösungsmittelpeak bei 4.79 ppm und kann im <sup>13</sup>C-NMR-
Spektrum überhaupt nicht detektiert werden. Somit zeigt nur der Peak des C-2 Protons des Imidazoliumrings bei 8.44, das bei der Aktivierung entsprechend der Reaktionsgleichung in Abbildung 7.8 abstrahiert wird, eine Änderung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.



Abbildung 7.10: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von EMIM-OH nach 6 h thermischer Aktivierung bei 125 °C und 0.1 mbar.

Allerdings reagiert das entstehende Carben mit dem NMR-Lösungsmittel. Als NMR-Lösungsmittel wurde  $D_2O$  mit einem sehr hohen Wasseranteil verwendet, wie das Integral des HDO Signals bei 4.79 ppm zeigt. Dadurch ist der tatsächliche Aktivierungsgrad höher, als alleine aus diesem Integral hervorgeht. Trotzdem zeigt das Integral, dass mindestens 50 % des Initiators aktiviert wurden, da es nur halb so groß wie im Spektrum ohne vorherige Aktivierung ist. Die Signale bei 1.48 ppm, 1.89 ppm, 4.22 ppm und 7.46 ppm sind im Vergleich zum Ursprungsspektrum aufgespalten. Das gleiche Verhalten wurde auch bei der Aktivierung von EMIM-CO<sub>2</sub> in Abbildung 7.7 (Seite 62) beobachtet und auf das Wanzlick Gleichgewicht zurückgeführt. RD beweist die Bildung von NHC in signifikanten Mengen.

Die zeitliche Abhängigkeit des Aktivierungsgrads von EMIM-OH (114 g/L in Wasser) wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden 12.97 g EMIM-OH in Wasser (1.48 g, 11.5 mmol reines EMIM-OH) bei 107 °C (Ölbadtemperatur) und 0.1 mbar für 90 min aktiviert. Die Probe wurde in Abständen von 15 min gewogen. Über den während der Aktivierung auftretenden Massenverlust wurde die Menge des destillierten Gesamtwassers bestimmt. Zuerst wird das Lösungsmittelwasser entfernt. Darüber hinaus besitzt Wasser einen molekularen Massenanteil von 14.1 % an EMIM-OH. Über den prozentualen Wasserverlust des Moleküls wurde der Aktivierungsgrad berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 gezeigt.

EMIM-OH bei 107 °C (Olbadtemperatur) und 0.1 mbar.						
Zeit	Lösungsmittel	m EMIM-OH	H <sub>2</sub> O Verlust	Aktivierung		
0 min	100 %	100 %	0 %	0.000		
15 min	0 %	94.8 %	37.0 %	0.370		
30 min	_/_	91.7 %	59.2 %	0.592		
45 min	_/_	91.3 %	61.7 %	0.617		
60 min	_/_	88.8 %	79.9 %	0.799		
75 min	_/_	87.7 %	87.8 %	0.878		
90 min	_/_	85.9 %	100 %	1.000		

Tabelle 7.3: Zeitlicher Verlauf der Destillation des Lösungsmittels und dem anschließenden Entfernen von Molekülwasser und der daraus berechnete Aktivierungsgrad bei der thermischen Aktivierung von EMIM-OH bei 107 °C (Ölbadtemperatur) und 0.1 mbar.

Das Lösungsmittel wird in unter 15 min komplett aus dem System entfernt. Die eigentliche Aktivierung von EMIM-OH erfolgt quantitativ in unter 90 min. Dies stellt eine weitere deutliche Verbesserung zu den Kohlenstoffdioxid-Addukten da. Eine solche Aktivierungszeit liegt in einem akzeptablen Bereich für wirtschaftliche Anwendungen.

## 7.1.4 Vergleich der Vorläuferverbindungen

Die *in situ* Herstellung der NHC aus Vorläuferverbindungen wurde erfolgreich mittels der NMR-Spektroskopie belegt. Dabei hat die Art der Vorläuferverbindung einen sehr großen Einfluss auf die notwendige Aktivierungstemperatur und den erreichbaren Aktivierungsgrad pro Zeit. Am Beispiel des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden (EMIM) wurden die Aktivierungstemperaturen mittels der DSC bestimmt. Dabei zeigt das Kohlenstoffdioxid-Addukt EMIM-CO<sub>2</sub> mit 160 °C die höchste Aktivierungstemperatur. Das Acetatsalz EMIM-OAc benötigt mit 150 °C nur etwas mildere Bedingungen. Einen deutlichen Sprung zeigt die NHC-Base EMIM-OH, die schon bei einer Temperatur von unter 120 °C am schnellsten aktiviert wird.

Die Dauer der quantitativen Aktivierung zeigt den gleichen Trend. Bei Acetatsalzen ist sie nur nach unwirtschaftlich langen Zeiten erreichbar. Selbst nach 90 h thermischer Aktivierung bei 170 °C und 1.0 mbar von PPIM-OAc lag ein Aktivierungsgrad von nur 39 % vor. EMIM-CO<sub>2</sub> ermöglicht bei gleicher Aktivierungstemperatur bereits nach 40 h eine quantitative Aktivierung. Für einen wirtschaftlichen Prozess in der Industrie ist aber auch diese Zeitspanne noch zu lang. Eine starke Verbesserung bietet die NHC-Base EMIM-OH. Trotz deutlich geringerer Aktivierungstemperatur von 107 °C konnte nach nur 90 min bei 0.1 mbar eine quantitative Aktivierung erreicht werden. Aus diesen Ergebnissen kann eindeutig geschlossen werden, dass die NHC-Basen die aussichtsreichsten Vorläuferverbindungen darstellen.

Auch die Stickstoffsubstituenten haben einen großen Einfluss auf die notwendige Aktivierungstemperatur. Dabei führt ein zunehmender induktiver Effekt der Substituenten zu einer geringeren Aktivierungstemperatur. So hat MMIM-OAc eine notwendige Aktivierungstemperatur von 140 °C, während PPIM-OAc nur eine von 118 °C aufweist. Der Unterschied zu BBIM-OAc ist mit drei Grad deutlich geringer, sodass noch größere Stickstoffsubstituenten keine weiteren Verbesserungen mehr erwarten lassen. Imidazole mit unterschiedlichen Stickstoffsubstituenten zeigen im Vergleich deutlich höhere notwendige Aktivierungstemperaturen. So zeigt EMIM-OAc mit 150 °C eine deutlich höhere als MMIM-OAc. Also stellen die dipropyl- oder dibutylstickstoffsubstituierten Imidazole die aussichtsreichsten Vorläuferverbindungen dar.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass 1,3-Dipropylimidazoliumhydroxid (PPIM-OH) und 1,3-Dibutylimidazoliumhydroxid (BBIM-OH) die besten Ergebnisse bei der thermischen *in situ* Aktivierung zum NHC zeigen sollten. Schon bei milden Temperaturen von unter 100 °C sollte in weniger als 90 min eine quantitative Aktivierung erreicht werden.

# 7.2 Alkoxylierung von Propylenoxid

### 7.2.1 Charakterisierung des Verfahrens

Die Alkoxylierung von Propylenoxid (PO) führt zu Polypropylenglycolen (PPG), deren Hauptanwendungsgebiet die Synthese von Polyurethanen (PUR) ist.<sup>[1]</sup> Dabei beeinflussen ihre chemischen Eigenschaften direkt die chemische und physikalische Struktur und die Performance der PUR.<sup>[35]</sup> Für die Synthese definierter PUR ist es notwendig die PPG-Synthese innerhalb bestimmter Referenzbereiche durchzuführen. Dies erfordert eine intensive Prozessüberwachung, die rechtzeitig Eingriffe in die Reaktion ermöglicht. Dazu werden standardmäßig die Temperatur und der Druck über den gesamten Reaktionsverlauf aufgezeichnet.

Anhand der Temperaturkurve erfolgte die Regelung der Reaktionstemperatur. Aufgrund der Trägheit des Reaktionssystems, insbesondere bei Verwendung des größeren 2000 mL Reaktors, übersteuert das System. Dies führt zu einer gedämpften Sinusschwingung der Temperaturkurve. Die Druckkurve ist nach dem idealen Gasgesetz eine Funktion der Stoffmenge, der Temperatur und des Volumens.<sup>[143]</sup> Dabei setzt sie sich nach dem Gesetz von Dalton aus dem Partialdrücken von Argon und gasförmigen PO zusammen. Argon nimmt als Inertgas nicht an der Reaktion teil und hat eine über den gesamten Reaktionsverlauf konstante Stoffmenge. Dagegen wird PO während der Polymerisation in der flüssigen Phase als Monomer verbraucht. Dabei stehen die Monomerkonzentrationen der gasförmigen und flüssigen Phase im Gleichgewicht, sodass sich der Reaktionsfortschritt über die Druckkurve verfolgen lässt. Allerdings müssen sowohl die Temperatur- als auch die Volumenabhängigkeit berücksichtigt werden. Das Reaktionsvolumen steigt während der Monomerdosierung und sinkt während der Reaktion. Die Volumenkontraktion ist durch den Dichteunterschied von dem Monomer PO (0.83 g/cm3 bei 25 °C)<sup>[114]</sup> und dem Polymer PPG (1.00 g/mol bei 25 °C) bedingt. Dadurch ist ein Rückschluss auf die absolute Monomerkonzentration aus der Druckkurve sehr aufwendig. Die Temperatur- und Druckkurven unterscheiden sich in Abhängigkeit der Reaktionsführung deutlich. PO wurde entweder in einem oder mehreren kurzen Dosierabschnitten hinzugegeben (Batch) oder über einen langen Zeitraum langsam dosiert (Semibatch).

Eine repräsentative Reaktion der Batch-Fahrweise ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Es wurden 0.89 g (4.19 mmol) 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) und 1.25 g (13.6 mmol) Glycerin eingesetzt. Die kompletten 106 g (1.82 mol) PO wurden direkt nach dem Reaktionsstart innerhalb von 6 min in den Reaktor dosiert. Der abrupte Temperaturanstieg entsteht, weil die Thermoelemente erst ab einem bestimmten Monomerlevel in die Reaktionsmasse eintauchen und die Temperatur der Reaktionsmasse messen.



Abbildung 7.11: Temperatur- (schwarz, linke Skala) und Druckkurve (grau, rechte Skala) über die Zeit einer repräsentativen Batch-Reaktion.

Die beim Start der Reaktion freiwerdende Reaktionsenthalpie führt zu einem kurzen Überschreiten der Sollreaktionstemperatur von 90 °C. Anschließend bleibt die Temperatur über den gesamten Reaktionsverlauf konstant. Auch die Druckkurve zeigt einen durch die Monomerdosierung bedingten abrupten Anstieg. Während der Reaktion fällt die Druckkurve kontinuierlich ab und kann somit als grobes Maß für den Reaktionsfortschritt verwendet werden. Folglich kann die in Abbildung 7.11 gezeigte Reaktion bei ungefähr 8 h in einen Abschnitt mit einer größeren und einen Abschnitt mit einer kleineren Reaktionsgeschwindigkeit eingeteilt werden. Nach 17 h fand keine signifikante Druckänderung mehr statt und die Reaktion wurde beendet. Es wurde ein Monomerumsatz von 99.5 g/100g erreicht.

Eine repräsentative Reaktion der Semibatch-Fahrweise ist in Abbildung 7.12 gezeigt.



Abbildung 7.12: Temperatur- (schwarz, linke Skala) und Druckkurve (grau, rechte Skala) über die Zeit einer repräsentativen Semibatch-Reaktion.

Es wurden 12.7 g (10.8 mmol) PPIM-OAc und 225 g (499 mmol) Polyol A eingesetzt. Die 149 g (2.56 mol) PO wurden über einen Zeitraum von 6 h langsam zugegeben. Anhand der Temperatur- und Druckkurve kann die Reaktion in vier Abschnitte eingeteilt werden.

Im ersten Abschnitt steigen beide Kurven nur aufgrund der Volumenzunahme von PO an. Nach 30 min zündet die exotherme Reaktion im Übergang zum zweiten Abschnitt. Die freigesetzte Wärme führt zu einem starken Anstieg der Temperatur. Es wird mehr PO verbraucht als dosiert und die Druckkurve fällt ab. Im dritten Abschnitt ist die Reaktion so weit verlangsamt, dass die PO-Konzentration und damit auch die Druckkurve wieder ansteigt. Dies ist zum einen durch die Regulierung der Reaktionstemperatur und zum anderen durch Deaktivierungsreaktionen bedingt. Die Temperaturkurve weist sinusförmige Schwankungen auf, da aufgrund der kontinuierlichen Zugabe von kaltem PO die Reaktionstemperatur regelmäßig nachgeregelt werden musste. Nach Dosierende pendelt sich die Temperaturkurve auf einen konstanten Wert im vierten Abschnitt ein. Die Druckkurve sinkt genauso wie bei der Batch-Fahrweise kontinuierlich ab. Nach 20.5 h zeigt die Druckkurve keine signifikante Änderung mehr und die Reaktion wurde beendet. Es wurde ein Monomerumsatz von 98.0 g/100g erreicht.

Also ermöglicht die Verfolgung der Temperatur und des Drucks bereits erste Rückschlüsse auf die Reaktion. Insbesondere die Druckkurve steht bei konstanter Temperatur in direkter Abhängigkeit mit der PO-Konzentration. Aus ihrer Steigung können Rückschlüsse auf die derzeitige Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsfortschritt gezogen werden. So liegen bei Monomerumsätzen von über 97 g/100g keine signifikanten Änderungen in der Druckkurve mehr vor.

Allerdings ist die Bestimmung der genauen PO-Konzentration aus der Druckkurve aufgrund von Temperaturschwankungen und der Volumenkontraktion während der Polymerisation sehr aufwendig. Für die Bestimmung kinetischer Daten und die Validierung eines mathematischen Modells der Reaktion ist jedoch die exakte Kenntnis der PO-Konzentration Voraussetzung.

### 7.2.2 Etablierung der Inline-Analytik

Die exakte Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Monomerkonzentration wurde auf zwei verschiedenen Wegen realisiert. Zum einen wurden zu definierten Zeiten Proben entnommen und die Monomerkonzentration in den Proben gravimetrisch ermittelt. Eine solche Vorgehensweise ist allerdings immer mit einem Eingriff in die Reaktion verbunden, der zu einer Veränderung des Systems führt.<sup>[144]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, wurde als zweite Methode eine Inline-Analytik etabliert.

Der Hauptvorteil einer Inline-Analytik ist die Möglichkeit zur kontinuierlichen Korrelation zwischen erhaltener Information und dem momentanen Zustand des Prozesses. Dabei befindet sich die Messstelle direkt in der Reaktionsmasse und eine Probenahme ist nicht notwendig. Diese Methode erfordert allerdings eine aufwendige Kalibrierung, in der auch Querempfindlichkeiten und Störfaktoren integriert sein müssen. Außerdem findet die Messung zwangsweise bei der aktuellen Reaktionstemperatur statt und Temperaturschwankungen werden miterfasst.<sup>[144]</sup>

Spektroskopische Methoden wie zum Beispiel die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) haben sich als besonders gut geeignet bewiesen, um Konzentrationen von einer oder mehreren Substanzen gleichzeitig zu verfolgen. Im optimalen Fall zeigen die einzelnen Substanzen jeweils mindestens eine charakteristische Absorptionsbande, die nicht von Banden anderer in der Reaktionslösung befindlicher Stoffe überlagert wird.<sup>[145]</sup>

Zur Identifikation geeigneter Banden für die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Monomerkonzentration wurden die Reinspektren der verwendeten Substanzen aufgenommen. Exemplarisch sind die Spektren von dem Monomer Propylenoxid (PO), dem Zielprodukt Polypropylenglycol (PPG) (3800 g/mol), dem Starter Glycerin und 1-Ethyl-3-methylimid-azoliumacetat (EMIM-OAc) in Abbildung 7.13 gezeigt. Der gewählte spektrale Bereich zwischen 1650 cm<sup>-1</sup> und 725 cm<sup>-1</sup> ist durch das verwendete Spektrometer ReactIR 45m vorgegeben.

EMIM-OAc weist charakteristische Banden bei 1380 cm<sup>-1</sup> und 1170 cm<sup>-1</sup> auf, die sich nur mit Banden des PPG überlagern. Allerdings wird es bei industriell relevanten Reaktionen nur in sehr geringen Konzentrationen von unter 50 mmol·L<sup>-1</sup> eingesetzt. Dadurch sind die Bandenintensitäten im Bereich des Rauschens und die Initiatorkonzentration kann nicht verfolgt werden. Damit hat der Initiator keinen negativen Einfluss auf die Bestimmung der PO-Konzentration. Die Banden von Glycerin überlappen stark mit denen des Zielpolymers PPG, da sie strukturell sehr ähnlich sind. Dadurch ist eine unabhängige Konzentrationsbestimmung dieser beiden Komponenten sehr anspruchsvoll.<sup>[145]</sup> Mit PO zeigen sich jedoch keine Überschneidungen.



Abbildung 7.13: IR-Spektren von PO (grün), PPG (blau), Glycerin (violett) und EMIM-OAc (orange).

Dagegen zeigen PO und PPG vielfache Überlagerungen. Auch die besonders ausgeprägte Ringdeformationsschwingung<sup>[146]</sup> bei 828 cm<sup>-1</sup> wird teilweise überlagert. Einzig die Deformationsschwingung der Methylgruppe<sup>[146]</sup> bei 1410 cm<sup>-1</sup> zeigt keine Überlappung mit einer anderen Bande. Anhand dieser Bande lässt sich die Änderung der PO-Konzentration in dem Reaktionsmedium problemlos mittels der IR-Spektroskopie verfolgen. Die restlichen Banden von PO sind im Anhang (Tabelle 10.3, Seite 179) den Schwingungen zugeordnet.

Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte multivariat mit der Software The UnscramblerX. Eine multivariate Auswertung ermöglicht die Interpretation einer großen Anzahl an Einflussgrößen, indem eine Datenreduktion durchgeführt wird. Bei der Auswertung von IR-Spektren ist jede Wellenlänge eine Einflussgröße und ihre Intensität die Stärke dieser Einflussgröße. Mit der Auswertung eines größeren Bereichs des Spektrums statt nur einer Bande wird deutlich mehr Information berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte zwischen 1529 cm<sup>-1</sup> und 725 cm<sup>-1</sup>, da in diesem Bereich alle signifikanten Banden liegen.

Für eine Konzentrationsbestimmung aus IR-Spektren ist eine Kalibrierung erforderlich.<sup>[145]</sup> Bei der Inline-Analytik ist der Kalibrieraufwand größer, da auch Faktoren, die den Prozess verändern, berücksichtigt werden müssen.<sup>[144]</sup> Dazu zählt unter anderem die Temperatur, da die Signalintensität von IR-Spektren temperaturabhängig ist. Für die Kalibrierung wurden Gemische von PO und PPG in bekannten Verhältnissen hergestellt. Das PPG wurde mit der KOH-Synthese hergestellt und anschließend gereinigt. Die zahlenmittlere Molmasse betrug 3800 g/mol und der PDI 1.06. Die Lage der Messpunkte für die Kalibrierung ist in Abbildung 7.14 gezeigt.



Abbildung 7.14: Monomeranteil und Temperatur der Messpunkte für die Kalibrierung.

Die Verhältnisse wurden mit einem modifizierten zentral zusammengesetzten Versuchsplan (CCD), der einen Schwerpunkt bei einem Monomeranteil von unter 25 g/100g hat, festgelegt. Diese Grenze soll aus sicherheitstechnischen Aspekten bei den Semibatch-Versuchen bestenfalls nicht überschritten werden. Der CCD wurde so gewählt, dass die Kalibrierung nicht nur eine Änderung der Konzentration, sondern auch eine Änderung der Temperatur beschreibt. Zusätzlich

wurden Messpunkte bei 105 °C eingefügt, da dies die bevorzugte Reaktionstemperatur ist. An jedem Messpunkt wurden drei Kalibrierspektren aufgenommen.

Die Spektren wurden mit einer Hauptkomponentenanalyse (PCA, englisch: *principle component analysis*) mit UnscramblerX untersucht. Mit einer PCA können Gruppenzugehörigkeiten von Messdaten identifiziert werden. Daten, die der gleichen Gruppe angehören, haben gleiche Eigenschaften. Das Ergebnis der PCA der Kalibrierspektren ist in Abbildung 7.15 gezeigt.



Abbildung 7.15: PCA der Kalibrierspektren. Datenpunkte, die auf einer Isolinie liegen, wurden bei der gleichen Temperatur aufgenommen.

Dabei werden 99 % der Information der Spektren durch eine Hauptkomponente (PC, englisch: *principle component*) beschrieben. Diese PC1 korreliert stark mit der Monomerkonzentration. Spektren, die bei gleichem Monomeranteil aufgenommen wurden, zeigen sehr ähnliche Werte der PC1. Die zweite Hauptkomponente PC2 beschreibt die verbleibenden 1 % der Information. Bei konstantem Monomeranteil korreliert sie stark mit der Temperatur. Zusätzlich ist über alle Messpunkte der Wert der Temperatur von dem Monomeranteil abhängig, sodass der Wert der Temperatur auch durch die PC1 beschrieben wird.

Die Bestimmung des Monomeranteils erfolgte mit einem Modell, das nach der Methode der kleinsten Quadrate (PLSR, englisch: *partial least square regression*) aus den Kalibrierspektren erstellt wurde. Der Temperatureinfluss wurde untersucht indem ein Modell, bei dem die Temperatur nicht berücksichtigt wurde, und ein Modell, bei dem die Temperatur mit ins Modell gerechnet wurde, miteinander verglichen wurden.

Bei beiden Modellen beschreibt ein Faktor 99 % der Varianz. Dies entspricht den Ergebnissen der PCA, bei der auch 99 % der Information durch nur eine PC beschrieben wurden. Abbildung 7.16 zeigt den Verlauf der durch die beiden Modelle vorhergesagten Monomeranteile über die Zeit für eine repräsentative Semibatch-Reaktion. Es wurden 0.963 g (7.52 mmol) EMIM-OH und 170 g (378 mmol) Polyol A eingesetzt. Die 181 g (3.12 mol) PO wurden über einen Zeitraum von 6 h gleichmäßig dosiert.



Abbildung 7.16: Vergleich des vorhergesagten Monomeranteils durch ein temperaturabhängiges PLSR-Modell (graue, durchgezogene Linie) und ein temperaturunabhängiges PLSR-Modell (schwarze, gestrichelte Linie).

Beide Modelle sagen einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf des Monomeranteils voraus. Der Unterschied liegt bei unter 0.3 g/100 g und ist somit deutlich geringer als das Konfidenzintervall zum Niveau 95 % des temperaturunabhängigen Modells von 2.4 g/100g. Das Konfidenzintervall des Modells gibt dessen Präzision der Lageschätzung des Monomeranteils an. Als Konfidenzniveau wurde 95 % angenommen. Das bedeutet, dass bei unendlicher Wiederholung mit einer Häufigkeit von 95 % der wahre Wert des Monomeranteils in den Grenzen des Modells liegt. Anhand des Konfidenzintervalls kann die Qualität der IR-Spektren abgeschätzt werden. Wenn das Konfidenzintervall sehr groß ist, beschreibt das PLSR-Modell aufgrund der IR-Spektren den Monomeranteil weniger gut, als wenn es sehr klein ist. Dadurch können Probleme bei der Spektrenaufnahme identifiziert werden.

Also ist der mit der PCA aufgezeigte Temperatureinfluss in dem Bereich zwischen 85 °C und 140 °C vernachlässigbar gering. Beide Modelle sind für die Bestimmung des Monomeranteils gleich gut geeignet und das temperaturabhängige Modell besitzt keine Vorteile. Stattdessen zeigt es ein Überfitten, das eine geringere Flexibilität des Modells verursacht und zu dem deutlich größeren Konfidenzintervall von 7.4 g/100g führt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle Polymerisationen in diesem Temperaturfenster durchgeführt und daher nur das temperaturunabhängige Modell verwendet.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurden mit einem Monomeranteil von unter 30 g/100g durchgeführt. Zur Verbesserung der Modellgüte wurde das temperaturunabhängige PLSR-Modell auf diesen Bereich optimiert. Die Modellgüte wurde anhand der Modellvorhersage der Kalibrierungsspektren in Abbildung 7.17 bestimmt.



Abbildung 7.17: Vergleich des gravimetrisch bestimmten und von dem Modell vorhergesagten Monomeranteils der Kalibrierspektren. Die Gerade entspricht der genauen Übereinstimmung zwischen gravimetrischer Messung und Modell.

Die Abweichungen sind deutlich geringer als das Konfidenzintervall des Modells. Damit stimmt die Modellvorhersage sehr gut mit den gravimetrischen Daten überein, sodass eine sehr hohe Modellgüte vorliegt. Zusätzlich wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion Proben aus der Reaktionsmischung entnommen. Dazu wurden über ein Steigrohr (Innendurchmesser 3 mm, Außendurchmesser 6 mm, Volumen 1.8 mL) jeweils 12 mL Reaktionslösung entnommen, wo-von die ersten 8 mL verworfen wurden. Die Monomeranteile in den Proben und nach Reaktionsende wurden gravimetrisch bestimmt. Die Abweichung zwischen gravimetrischer Bestimmung und dem PLSR-Modell beträgt 0.80 g/100g  $\pm$  0.82 g/100g und ist somit deutlich kleiner als das Konfidenzintervall des Modells.

Das Modell wurde mit jedem Experiment erneut validiert. Damit wurde gewährleistet, dass das Modell weiterhin gültig ist und äußere Faktoren, wie eine andere Jahreszeit oder eine neue Monomercharge, keinen Einfluss auf die Modellvorhersage haben. Dazu wurde nach Reaktionsende eine Probe genommen und die gravimetrisch bestimmte Monomerkonzentration mit der von dem Modell vorhergesagten verglichen. Dabei lag die gravimetrisch bestimmte Monomerkonzentration in allen Fällen innerhalb des Konfidenzintervalls des PLSR-Modells.

Der vom Modell vorhergesagte Verlauf des Monomeranteils ist für eine repräsentative Semibatch-Reaktion in Abbildung 7.18 gezeigt. Es wurden 1.55 g (12.1 mmol) EMIM-OH und 183 g (407 mmol) Polyol A eingesetzt. Die 190 g (3.28 mol) PO wurden über einen Zeitraum von 6 h langsam zugegeben. Der Verlauf des Monomeranteils kann in die durch die senkrechten Striche gekennzeichneten vier Abschnitte eingeteilt werden. Der Doppelpeak beim Maximum ist ein Messartefakt, das durch Nachfüllen von flüssigem Stickstoff in den Dewar des ReactIR hervorgerufen wird.



Abbildung 7.18: Vom Modell vorhergesagter Monomeranteil mit dem Konfidenzintervall. Der Verlauf kann in vier Abschnitte eingeteilt werden (senkrechte Striche).

Die Einteilung der Abschnitte ist die gleiche wie bei der Druckkurve Abbildung 7.12 (Seite 69). Im ersten Abschnitt bis 50 min steigt der Monomeranteil durch die Dosierung an. In diesem Abschnitt findet keine Reaktion statt. Anschließend folgt zwischen 50 min und 90 min ein Abschnitt, in dem die Reaktion die maximale Geschwindigkeit erreicht. Dabei wird deutlich mehr Monomer verbraucht als dosiert und der Monomeranteil in der Reaktionsmischung sinkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit im dritten Abschnitt ist deutlich langsamer als die Dosierrate, sodass der Monomeranteil wieder steigt. Im vierten Abschnitt wird kein Monomer mehr dosiert und der Monomeranteil sinkt wieder. Zwischen dem dritten und vierten Abschnitt liegt keine signifikante Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit vor.

Das Konfidenzintervall des Modells ändert sich über den Verlauf der Reaktion geringfügig. Während der Monomerdosierung hat es einen Wert von ungefähr 5 g/100g. Anschließend sinkt dieser Wert mit abnehmendem Monomeranteil kontinuierlich, bis ein Wert von ungefähr 3 g/100g erreicht wird.

Mit dem erstellten Modell kann der Monomeranteil in der Reaktionsmischung mit einer sehr guten Genauigkeit inline verfolgt werden. Somit werden verlässliche Messdaten generiert, aus denen die Monomerkonzentration zu jedem beliebigen Reaktionszeitpunkt bestimmt werden kann. Dadurch wird eine Bestimmung kinetischer Daten wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zugänglich. Außerdem können die Konzentrationsverläufe von gemessenen und mit einem mathematischen Modell der Reaktion berechneten Daten miteinander verglichen und zu einer Evaluation des mathematischen Modells herangezogen werden.

### 7.2.3 Charakterisierung des Produkts

Das Standardverfahren zur Bestimmung der Molmasse von Polymeren ist die Gel-Permeations-Chromatografie (GPC). Dabei werden die Moleküle aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens getrennt. Der gelöste Analyt wird durch eine mit porösen Polymeren gefüllte Säule geleitet. Kleinere Moleküle können in mehr Hohlräume eindringen und werden so stärker zurückgehalten als größere, denen nur die Zwischenräume des Polymergranulats zugänglich sind. Dadurch befinden sich größere Moleküle in früheren Fraktionen des Eluats. Aus der Eluatskurve wird mit einer geeigneten Kalibrierung die Verteilungskurve der Molmasse erhalten, aus der die mittleren Molmassen und die Polydispersität (PDI) berechnet werden.<sup>[147]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde als mobile Phase Tetrahydrofuran (THF) und für die Kalibrierung ein Polystyrol (PS) Standard eingesetzt. In Abbildung 7.19 ist eine repräsentative GPC-Verteilungskurve am Beispiel einer Reaktion mit 1.01 g (4.75 mmol) 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc), 3.12 g (33.9 mmol) Glycerin und 284 g (4.89 mmol) PO gezeigt.



Abbildung 7.19: Repräsentative GPC-Verteilungskurve des Produkts der mittels PPIM-OAc initiierten Polymerisation von PO.

Die aus der Verteilungskurve mittels PS-Standard bestimmte zahlenmittlere Molmasse liegt bei 3000 g/mol, die gewichtsmittlere Molmasse bei 4850 g/mol und der PDI bei 1.62. Meisel hat 2016 herausgefunden, dass die THF-GPC von PPG mit der hier verwendeten Kalibrierung mit PS zu über 50 % größeren Molmassen gegenüber den Herstellerangaben führt.<sup>[137]</sup> Unterschiede in der Löslichkeit und Viskosität zwischen verschiedenen Polymeren werden mit der Mark-Houwink Gleichung berücksichtigt.<sup>[148]</sup> Der ataktische, ionische PS-Standard hat eine stoffspezi-fische Konstante *K* von 13.63 mL·g<sup>-1</sup> und einen Formfaktor  $\alpha$  von 0.714.<sup>[149]</sup> Meisel hat für PPG für *K* einen Wert von 79.90 · 10<sup>-3</sup> mL·g<sup>-1</sup> und für  $\alpha$  ein Wert von 0.56 bestimmt. Nach Korrektur der Kalibrierfunktion des PS-Standards mit diesen Mark-Houwink Parametern liegt die Abweichung der mittels GPC bestimmten Molmasse bei unter 15 % zu den Herstellerangaben.<sup>[137]</sup> Sofern nicht anders angegeben sind alle zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und PDI mittels THF-GPC und den von Meisel ermittelten Mark-Houwink Parametern bestimmt worden. Für das in Abbildung 4.1 gezeigte Produkt werden so korrigiert eine zahlenmittlere Molmasse von 2050 g/mol, eine gewichtsmittlere Molmasse von 3680 g/mol und ein PDI von 1.79 erhalten.

Ein solcher PDI ist für die anionische Polymerisation, die einen theoretischen PDI von 1.00 hat,<sup>[16]</sup> unerwartet hoch. Er wird durch die weite linke Flanke bei niedrigen Molmassen hervorgerufen. Diese entsteht durch während der Reaktion gebildete, niedermolekulare Nebenprodukte, die mittels der GPC nicht einzeln aufgelöst werden. Durch eine Optimierung der Fahrweise kann der PDI stark reduziert werden. So wurde bei der Verwendung von 1.78 g (8.42 mmol) PPIM-OAc, 12.2 g (132 mmol) Glycerin und 250 g (4.31 mol) PO bei einem Monomerumsatz von 98.4 g/100g eine zahlenmittlere Molmasse von 2580 g/mol, eine gewichtsmittlere Molmasse von 2690 g/mol und ein PDI von 1.04 erhalten.

#### Charakterisierung auftretender Produktverteilungen

Die Charakterisierung der Haupt- und Nebenprodukte wurde nach der von Bornholdt<sup>[150]</sup> entwickelten Methode mittels der Matrix-unterstützten Laser-Desorption/Ionisation (MALDI, englisch: *matrix-assisted laser desorption/ionization*) Flugzeit (ToF, englisch: *time-of-flight*) Massenspektrometrie (MS, englisch: *mass spectrometry*) durchgeführt. Die MALDI-ToF-MS ist eine weitverbreitete Analysemethode für die Charakterisierung von Polymeren.<sup>[151]</sup> Zuerst wird die Probe mit einer geeigneten Matrix vermischt und auf einem Träger fixiert. Dabei sollten die Absorptionscharakteristika der Matrix passend zu der Wellenlänge des verwendeten Lasers und die Matrix im gleichen Lösungsmittel wie die Probe löslich sein. Der genaue Desorption/Ionisation Prozess ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird davon ausgegangen, dass die Matrix die Laserenergie absorbiert und zusammen mit dem Analyten in die Gasphase überführt wird, wobei Addukte gebildet werden.<sup>[151]</sup> Typische Addukt-Bildner sind Wasserstoff, Natrium und Kalium. Anschließend werden die Ionen in dem ToF-MS durch ein elektrisches Feld beschleunigt und aufgrund ihres Masse zu Ladungsverhältnisses aufgelöst.<sup>[152]</sup>

Ein repräsentatives Produktspektrum ist in Abbildung 7.20 gezeigt. Es wurden 1.01 g (4.75 mmol) 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc), 3.12 g (33.9 mmol) Glycerin und 284 g (4.89 mol) PO eingesetzt. Im Spektrum sind mehrere Verteilungen enthalten, deren einzelne Signale sich immer um 58.04 m/z unterscheiden. Dieser Abstand entspricht genau der monoisotopischen Molmasse von PO. Dementsprechend liegen in dem Spektrum keine Signale vor, die auf zweifach geladene Ionen zurückzuführen sind, da sonst auch Abstände der halben Molmasse von PO auftreten würden.

Das Spektrum kann in drei sich überschneidende Bereiche eingeteilt werden. Der erste Bereich liegt zwischen 600 m/z und 1900 m/z, der zweite Bereich zwischen 1500 m/z und 3400 m/z und der dritte Bereich zwischen 2800 m/z und 4600 m/z. Dabei ist die durchschnittliche Masse des zweiten Bereichs ungefähr doppelt so groß und die des dritten Bereichs ungefähr dreimal so groß wie die des ersten Bereichs. Dies ist auf die Anzahl der möglichen aktiven Zentren der Kettenstarter zurückzuführen. Die Produkte im ersten Bereich gehen von einem monofunktionellen, die

im zweiten Bereich von einem difunktionellen und die im dritten Bereich von einem trifunktionellen Kettenstarter aus.



Abbildung 7.20: Repräsentatives MALDI-ToF-MS-Spektrum der Produktmischung der durch PPIM-OAc initiierten Polymerisation von PO.

Der erste Vorschlag des Reaktionsmechanismus der durch *N*-heterocyclische Carbene (NHC) initiierten Polymerisation von PO wurde von Raynaud beschrieben.<sup>[9]</sup> In diesem wird zunächst das NHC propoxyliert und anschließend die Kette auf ein weiteres Nukleophil übertragen. Als Nukleophil kann der deprotonierte Starter agieren, sodass das erwünschte Zielprodukt erhalten wird. Bei unvollständiger Übertragung werden während der Reaktion unerwünschte Nebenprodukte gebildet, die auch nach Reaktionsende vorliegen können. In diesem Mechanismus werden nur Polymere mit zwei verschiedenen Funktionalitäten beschrieben. Das NHC gestartete Nebenprodukt hat eine Funktionalität von eins und das Zielprodukt hat die Funktionalität des als Starter agierenden Nukleophil,<sup>[9]</sup> das in der hier untersuchten Reaktion Glycerin mit einer Funktionalität von drei ist. Anhand der Molmasse konnten im ersten Bereich die Natrium- und Kalium-Addukte des NHC gestarteten Nebenprodukts und im dritten Bereich die Natrium- und Kalium-Addukte des Zielprodukts identifiziert werden.

Im zweiten Bereich treten vier weitere Verteilungen auf. Die beiden Verteilungen mit der höchsten Intensität entsprechen den Natrium- und Kalium-Addukten eines linearem PPG, das beiderseitig durch eine Hydroxygruppe terminiert ist. Dieses Produkt kann auf zwei Arten gebildet werden. In der Reaktionslösung befindliche Hydroxidionen können als aktives Zentrum der Polymerisation agieren, wobei das lineare Produkt gebildet wird. Bei der Verwendung von nicht vollständig aktiviertem 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) ist dieser Weg dominant. Aber auch unter strengem Wasserausschluss und der Verwendung von 1,3-Dialkylimidazoliumacetaten (RRIM-OAc) als Initiator kann wie in Abbildung 7.20 gezeigt das lineare PPG detektiert werden. In diesem Fall wird es durch Umesterungsreaktionen gebildet. Der Mechanismus ist detailliert in Kapitel 7.4 (Seite 116) beschrieben. Die dritte Verteilung des zweiten Bereichs entspricht dem Natrium-Addukt des acetatgestarteten Polymers. Acetat hat eine Funktionalität von eins. Also sollte die Verteilung im ersten Bereich auftauchen. Durch die Umesterung entsteht jedoch ein Produkt mit einer zweifachen Funktionalität. Die vierte Verteilung entspricht dem Natrium-Addukt des durch Umesterung gebildeten doppelt acetatterminierten Produkts.

Auch die weiteren Verteilungen im ersten und dritten Bereich des Massenspektrums entsprechen Produkten von Umesterungsreaktionen. Im ersten Bereich liegt zusätzlich das NHC gestartete und acetat-terminierte Produkt und im dritten Bereich das Glycerin gestartete und einfach acetatterminierte Produkt vor. Die Verteilungen der doppelt und dreifach acetat-terminierten Produkte weisen eine zu geringe Intensität auf und können nicht eindeutig vom Rauschen unterschieden werden.

Bei Verwendung der NHC-Base anstelle des Acetatsalzes als Initiator sollten die durch Umesterungsreaktionen entstehenden Produkte nicht auftreten. Ein repräsentatives Produktspektrum der mittels der NHC-Base EMIM-OH initiierten Reaktion ist in Abbildung 7.21 gezeigt. Es wurden 0.757 g (5.91 mmol) EMIM-OH, 20.2 g (219 mmol) Glycerin und 460 g (7.92 mol) PO eingesetzt.



Abbildung 7.21: Repräsentatives MALDI-ToF-MS-Spektrum der Produktmischung der durch EMIM-OH initiierten Polymerisation von PO. Die Intensitäten der beiden Verteilungen wurden normiert.

Das Spektrum zeigt zwei deutlich voneinander abgetrennte Bereiche, in denen jeweils verschiedene Verteilungen vorliegen. Diese sind auf die unterschiedliche Funktionalität der Starter zurückzuführen. Glycerin hat eine Funktionalität von drei und das NHC eine von eins. Die beiden Verteilungen im ersten Bereich zwischen 350 g/mol und 800 g/mol entsprechen den Natriumund Kalium-Addukten des NHC gestarteten Nebenprodukts, während die Verteilungen im zweiten Bereich zwischen 1000 m/z und 2100 m/z den Addukten des Glycerin gestarteten Zielprodukts entsprechen. Dabei hat der zweite Bereich eine ungefähr dreimal so große Molmasse, wie der erste Bereich. Eine Verteilung ausgehend von einem Starter mit einer Funktionalität von zwei sollte in dem Massenbereich zwischen 700 g/mol und 1500 g/mol liegen und ist in dem Spektrum nicht vertreten. Wie erwartet wurden von Acetat gestartete und durch Umesterungsreaktionen entstehende Produkte nicht gebildet. Allerdings hat auch das Hydroxid gestartete Produkt eine Funktionalität von zwei. Also muss das Hydroxid vor der Reaktion vollständig aus dem System entfernt und somit EMIM-OH quantitativ aktiviert worden sein.

Pierre beobachtete bei der KOH katalysierten Polymerisation von PO die Bildung von Allyl- und Propenylethern.<sup>[3]</sup> Diese agieren als monofunktionelles aktives Zentrum. Das daraus gebildete Produkt würde sich in dem ersten Bereich des Produktspektrums befinden. Bei der NHC initiierten Polymerisation von PO konnten diese Verteilungen jedoch nicht detektiert werden. Somit findet dieser Mechanismus der Nebenproduktbildung nicht statt.

Bei der MALDI-ToF-MS hängt die Intensität der Signale direkt von der Anzahl der ionisierten Teilchen ab. Die Intensität ist umso höher, je mehr Teilchen der Spezies in der Probe enthalten sind und je besser die Teilchen ionisierbar sind. Die Ionisierbarkeit hängt von der eingesetzten Matrix, dem Adduktion und der Art der Polymerverteilung ab.<sup>[153]</sup> Daher kann aus den Intensitäten zweier Verteilungen nicht zwangsweise ein Rückschluss auf ihr Mengenverhältnis gezogen werden. Allerdings kann innerhalb einer einzelnen Verteilung annährend davon ausgegangen werden, dass sich die Ionisierbarkeit durch die unterschiedliche Anzahl der Monomereinheiten nur unwesentlich ändert. Somit kann die Molmasse einer einzelnen Verteilung aus dem MALDI-Spektrum berechnet werden. Die zahlenmittlere Molmasse wird nach Gleichung 7.1 aus dem ersten Moment einer Verteilung berechnet. Dabei ist  $\mu_k$  das kte Moment der Verteilung, *N* der Normierungsfaktor, *n* die Wahrscheinlichkeit und *M* die Zufallsvariable.

$$\mu_k = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^k \quad \text{mit } N = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \qquad \text{Gl. 7.1}$$

Bei einem MALDI-ToF-MS-Spektrum entspricht die Zufallsvariable *M* dem Verhältnis von Masse durch Ladung und die Wahrscheinlichkeit *n* der zugehörigen Intensität. Der Fehler der Methode wurde von Meisel untersucht. Dazu wurden PS-Standards bekannter Molmasse mit der MALDI-ToF-MS vermessen und die Ergebnisse mit den Herstellerangaben verglichen. Es wurde gezeigt, dass diese Bestimmung um bis zu 16 % größere Molmassen ergab.<sup>[137]</sup> Dies entspricht dem Fehler der GPC-Messungen. Die aus den MALDI-Spektren berechnete zahlenmittlere Molmasse der Zielproduktverteilung beträgt 3580 g/mol, die gewichtsmittlere Molmasse 3620 g/mol und der PDI 1.01 für die durch PPIM-OAc initiierte Reaktion. Ein Vergleich mit den

GPC-Ergebnissen ist nicht möglich, da mit der GPC keine Auflösung nach einzelnen Produktverteilungen möglich ist.

Das Kettenwachstum während der Reaktion wurde mittels der MALDI-ToF-MS verfolgt, indem zu verschiedenen Zeiten von der Reaktionslösung Spektren aufgenommen wurden. Die Probenahme erfolgte mit einem Steigrohr. Es wurden jeweils 12 mL Reaktionslösung entnommen, wovon die ersten 8 mL verworfen wurden. In Abbildung 7.22 sind exemplarisch die bestimmten Zielproduktverteilungen von drei Probenahmen nach 45 min, 5 h und 21 h einer Reaktion mit 2.30 g (10.8 mmol) PPIM-OAc, 184 g (409 mmol) Polyol A und 149 g (2.56 mol) PO gezeigt.



Abbildung 7.22: Mittels MALDI-ToF-MS bestimmte Zielproduktverteilungen von drei exemplarischen Proben nach 45 min (orange), 5 h (blau), 21 h (violett). Mit fortschreitender Reaktionszeit ist die Verteilung breiter und zu höheren Molmassen verschoben.

Mit fortschreitender Reaktionszeit wird die Verteilung breiter und zu höheren Molmassen verschoben. Die erste Probe nach 45 min ähnelt noch sehr stark der Verteilung des Starters Polyol A. Im Durchschnitt sind die Ketten nur um 0.4 Monomereinheiten pro Funktionalität gewachsen. Dies entspricht einem Monomerumsatz von 12 g/100g. Mit einem PDI von 1.02 liegt eine enge Verteilung vor. Nach 5 h ist der Monomerumsatz bereits 69 g/100g und die Ketten sind im Durchschnitt um 4.6 Monomereinheiten gewachsen. Allerdings ist auch die Verteilung mit einem PDI von 1.04 deutlich breiter. Nach 21 h ist die Reaktion mit einem Monomerumsatz von 98 g/100g abgeschlossen. Die Ketten sind im Durchschnitt um weitere 1.9 Monomereinheiten gewachsen. Dabei sind bevorzugt die kleineren Ketten nachgezogen, sodass der PDI wieder auf 1.02 gesunken ist.

Somit lässt sich bei regelmäßiger Probenahme der zeitliche Reaktionsverlauf verfolgen. Eine Probenahme ist allerdings immer mit einem Eingriff in die Reaktion verbunden. Um daraus entstehende Probleme zu vermeiden, wurde zur Reaktionsverfolgung bevorzugt die Inline-Analytik eingesetzt, die in Kapitel 7.2.2 (Seite 70) im Detail beschrieben ist. Dagegen wurde die MALDI- ToF-MS zur Charakterisierung und Molmassenbestimmung einzelner Produktverteilungen eingesetzt, während mit der GPC-Molmassen und PDI des gesamten Produkts bestimmt wurden.

# 7.3 Optimierung der Prozessführung

Für einen Einsatz in der Polyurethanchemie (PUR-Chemie) werden Polypropylenglycole (PPG) mit genau definierten chemischen Eigenschaften benötigt. Insbesondere die Funktionalität, Molmasse und Polydispersitätsindex (PDI) beeinflussen direkt die chemische und physikalische Struktur und die Performance des PUR.<sup>[5]</sup> Weitere, für einen wirtschaftlichen Prozess wichtige Kenngrößen sind eine niedrige Prozesstemperatur, eine kurze Reaktionszeit, der Einsatz einer geringen Initiatorkonzentration und ein nahezu vollständiger Monomerumsatz.

Die Optimierung der Prozessführung der mittels NHC initiierten PPG-Synthese erfolgte mit der statistischen Versuchsplanung (DoE) (Kapitel 5.3, Seite 39). Bei chemischen Reaktionen haben sehr viele Parameter einen Einfluss auf die Reaktion und damit auf die Produkteigenschaften. Bei der klassischen Methode wird pro Versuchsreihe nur die Einstellung eines Parameters geändert und alle anderen konstant gelassen. Dadurch führt eine Optimierung vieler Parameter zu sehr vielen Versuchen.<sup>[132]</sup> Dagegen lässt sich mithilfe der DoE der Einfluss vieler Parameter gleichzeitig in verhältnismäßig wenigen Versuchen untersuchen.<sup>[132]</sup> Um aus einer Vielzahl an Einflussgrößen die Wichtigsten zu bestimmen, haben sich Screeningversuchspläne bewährt. Bei der zusätzlichen Verwendung von Zentrumspunkten kann überprüft werden, ob nicht lineare Effekte vorliegen (Kapitel 5.3, Seite 43). Für die Beschreibung nicht linearer Faktoren ist die Verwendung eines mehrstufigen Versuchsplans, wie zum Beispiel eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans (CCD, englisch: *central composite design*) (Kapitel 5.3, Seite 44), notwendig.<sup>[135]</sup> Neben dem Einfluss der Parametereinstellungen lassen sich mit der DoE auch Einstellungen vorhersagen, bei denen die Zielgrößen minimale, maximale oder bestimmte Werte annehmen.<sup>[131]</sup> Als Zielgrößen wurden der prozentuale Monomerumsatz und die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts gewählt.

### 7.3.1 Bestimmung der Haupteinflussfaktoren

Die Anzahl der untersuchten Einflussgrößen wirkt sich exponentiell auf die Anzahl der notwendigen Versuche aus (Kapitel 5.3, Seite 43). Deshalb ist es ökonomisch nicht sinnvoll alle möglichen Einflussgrößen zu untersuchen. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die PPG-Synthese wurden anhand einer Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix ausgewählt. Dazu wurde ihre erwartete Stärke auf die Zielgrößen prozentualer Monomerumsatz und die zahlenmittlere Molmasse des Hauptprodukts abgeschätzt.

Es wurden die acht Einflussgrößen ausgewählt, deren erwarteter Einfluss auf die untersuchten Zielgrößen am größten ist. Für jeden dieser Faktoren wurde ein Bereich festgelegt, der unter industriellen Prozessbedingungen realisiert werden kann. Die ausgewählten Faktoren, ihre Art und der variierte Bereich sind in Tabelle 7.4 gezeigt.

Faktor	Art	Untere Grenze	Obere Grenze
Initiatorstruktur	kategorisch		
Initiatormenge	numerisch	1 mmol	5 mmol
Aktivierungstemperatur	numerisch	95 °C	140 °C
Aktivierungszeit	numerisch	30 min	150 min
Reaktionstemperatur	numerisch	90 °C	120 °C
Reaktionszeit	numerisch	120 min	480 min
Rührgeschwindigkeit	numerisch	200 min <sup>-1</sup>	600 min <sup>-1</sup>
Argonatmosphäre	numerisch	0 bar	10 bar

Tabelle 7.4: Ausgewählte Faktoren	, ihre Art und die	Grenzen des ausge	wählten Bereichs.
-----------------------------------	--------------------	-------------------	-------------------

Die Initiatorstruktur hat bereits einen maßgeblichen Einfluss auf den erreichbaren Aktivierungsgrad gezeigt (Kapitel 7.1, Seite 57). Um darüber hinausgehende Einflüsse der Initiatorstruktur auf die PPG-Synthese zu klären, wurden die beiden Initiatoren 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) ausgewählt. Die Initiatorstruktur ist eine kategorische Einflussgröße, da Mischstrukturen nicht möglich sind und sie somit nicht kontinuierlich geändert werden kann.

Die Initiatorkonzentration hat auf die Kinetik der Reaktion (Kapitel 5.1, Seite 30), auf das Produktspektrum (Kapitel 7.2.3, Seite 76), auf die Produktion von Folgeprodukten (Kapitel 7.6, Seite 148) und auf die Wirtschaftlichkeit der Reaktion einen maßgebenden Einfluss. Zur Optimierung der Initiatormenge nach diesen vier Kriterien wurde sie in den Grenzen von 1 mmol und 5 mmol variiert. Eine geringere Initiatormenge führt zu unwirtschaftlich langen Reaktionszeiten und eine höhere zu einem zu großen Nebenproduktanteil.

Der Aktivierungsgrad des Initiators beeinflusst in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration entsprechend Gleichungen Gl. 5.5 und Gl. 5.6 (Kapitel 5.1, Seite 30) maßgeblich die Reaktionsgeschwindigkeit und die kinetische Kettenlänge der PPG-Synthese. Er wird durch die Initiatorstruktur, die Aktivierungstemperatur und die Aktivierungsdauer festgelegt. Eine Eingrenzung der der Prozessbedingungen ist in Kapitel 7.1 (Seite 57) mittels der dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, englisch: *differential scanning calorimetry*) gezeigt. Darauf aufbauend wurde ein Bereich zwischen 95 °C und 140 °C gewählt. Die Aktivierungszeit wurde zwischen 30 min und 150 min variiert. Eine Aktivierungszeit von 30 min wird vorausgesetzt, um quantitativ das Lösungsmittel der Vorläuferverbindung zu entfernen. Längere Aktivierungszeiten als 150 min sind aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht sinnvoll. Die Reaktionstemperatur beeinflusst nach Arrhenius die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine niedrige Temperatur führt zu einer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit. Bei höheren Temperaturen laufen jedoch unerwünschte Nebenreaktionen bevorzugt ab. Daraus folgt ein optimales Prozessfenster für die Temperatur.

Die Reaktionszeit legt in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit den erreichten Umsatz fest. Eine kürzere Reaktionszeit ist aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhafter. Die mittels NHC initiierte Polymerisation von PO kann in drei Abschnitte eingeteilt werden (Kapitel 7.2.1, Seite 68). Im ersten Abschnitt liegen vorgelagerte Gleichgewichte. Im zweiten Abschnitt ist die Reaktionsgeschwindigkeit maximal schnell, während sie im Dritten deutlich abnimmt. Für die Reaktionszeit wurden als untere Grenze 120 min gewählt, da die ersten beiden Abschnitte bereits abgeschlossen sind. Als obere Grenze wurden 480 min gewählt, um einen ausreichend großen Bereich beschreiben zu können.

Die Rührgeschwindigkeit beeinflusst insbesondere bei mehrphasigen Systemen den Stoff- und Wärmetransport in der Reaktionsmischung. Da Propylenoxid (PO) nur in geringen Konzentrationen im Polymer löslich ist, kommt es bei unzureichender Durchmischung zu einer Zweiphasenbildung. Bei einer Übertragung der Laborversuche in den Industriemaßstab muss die Rührgeschwindigkeit angepasst werden. Dabei werden im Labormaßstab aufgrund des größeren Oberfläche zu Volumenverhältnisses schnellere Rührgeschwindigkeiten verwendet. Für eine optimale Anpassung ist die Kenntnis über den Einfluss der Rührgeschwindigkeit wichtig.

Argon wurde sowohl als Schutzgas für das hydrolyseempfindliche NHC als auch zur Erzeugung eines Gegendrucks für die Förderpumpen eingesetzt. Um einen Einfluss des Inertgases bei der Übertragung in den industriellen Maßstab auszuschließen, wurde die Argonatmosphäre in den Grenzen von 0 bar (keine Argonatmosphäre) und 10 bar variiert.

Jeder dieser acht Faktoren wird einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Zielgrößen zeigen. Um aus einer großen Anzahl von Faktoren die wichtigsten Einflussgrößen zu bestimmen, sind lineare Screeningversuchspläne besonders gut geeignet (Kapitel 5.3, Seite 43). Für das Screening wurde ein fraktionierter 2<sup>7-3</sup> Versuchsplan mit 16 Versuchen und 8 zusätzlichen Zentrumspunkten gewählt, sodass alle numerischen Faktoren auf drei Leveln variiert wurden. Dieser Versuchsplan hat eine Auflösung von IV, bei der die Hauptfaktoren mit Dreifachwechselwirkungen und die Zweifachwechselwirkungen untereinander vermengt sind. Die Vermengung der Hauptfaktoren ist problemlos, da statistisch relevante Dreifachwechselwirkungen in der Chemie nur sehr selten auftreten.<sup>[135]</sup> Die Aktivierungstemperatur wurde nicht in diesem, sondern in dem folgenden Versuchsplan untersucht, um eine Auflösung des Versuchsplans von IV zu gewährleisten. Bei einer Auflösung von III könnten die Hauptfaktoren und die Zweifachwechselwirkungen von III könnten die Hauptfaktoren und die Zweifachwechselwirkungen nicht mehr unabhängig voneinander untersucht werden.

Die Versuche für den Screeningplan wurden jeweils als Batch-Reaktion in den 300 mL Reaktoren durchgeführt. Es wurden 1.25 g (15.2 mmol) Glycerin und 70.5 g (1.21 mol) PO eingesetzt. Die Aktivierung des Initiators wurde in Glycerin am Vortag bei 105 °C unter angelegtem Vakuum durchgeführt und die aktivierte Mischung unter einer 10 bar Argonschutzgasatmosphäre über Nacht gelagert. Die eingesetzte Initiatormenge und weitere Reaktionsbedingungen wie Reaktionstemperatur und Reaktionszeit sind durch den Versuchsplan (Tabelle 7.4) vorgegeben.

Die Auswertung des Screeningplans erfolgte nach der Zielgröße prozentualer Monomerumsatz. Vor der Erstellung eines Modells ist unter Umständen eine Transformation der Daten der Zielgröße sinnvoll. Mit einem Box-Cox Plot wurde entschieden, welche Transformation am geeignetsten ist. Das Optimum liegt bei einer Transformation mit einer Potenz von -0.17. Dementsprechend wurde eine logarithmische Transformation der Zielgröße mit dem natürlichen Logarithmus durchgeführt, die einer Potenz von 0 entspricht.

Die Wiederholgenauigkeit der Experimente wurde anhand der Zentrumsversuche bestimmt. Für jede Initiatorstruktur wurden vier Zentrumsversuche unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Mittelwerte  $\emptyset$  des prozentualen Monomerumsatzes, die einfache Standardabweichung  $\sigma$  und die relative Standardabweichung  $\sigma/\emptyset$  sind in Tabelle 7.5 aufgelistet.

Tabelle 7.5: Mittelwerte  $\emptyset$ , einfache Standardabweichung  $\sigma$  und relative Standardabweichung  $\sigma/\emptyset$  der Zentrumspunktversuche für den prozentualen Monomerumsatz.

Monomerumsatz	Ø	σ	$\sigma/\emptyset$
PPIM-OAc	80.9 g/100g	4.24 g/100g	5.2 %
EMIM-OH	24.8 g/100g	0.86 g/100g	4.0 %

Die relative Standardabweichung der Versuche von PPIM-OAc beträgt mit  $80.86 \text{ g}/100\text{g} \pm 3.67 \text{ g}/100\text{g} 5.1 \%$  und für die Versuche mit EMIM-OH mit 24.82 g/100g  $\pm 0.86 \text{ g}/100\text{g} 4.0 \%$ . Daher kann bei Änderungen der Zielgröße von unter 5.1 % keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob diese durch eine Änderung der Einflussgröße oder durch statistische Schwankungen hervorgerufen wird. Dagegen können Änderungen von über 5.1 % eindeutig der verursachenden Einflussgröße zugeordnet werden. Somit ist die Wiederholgenauigkeit des Einzelversuchs sehr gut.

Die Faktoren wurden mit dem t-Test und der Bonferroni-Methode in Abhängigkeit ihrer statistischen Signifikanz auf den prozentualen Monomerumsatz eingeteilt. Dabei ist die Bonferroni-Methode konservativer als der t-Test ausgelegt. Dies hat weniger falsch-positive Resultate, aber dafür mehr falsch-negative Resultate zur Folge.<sup>[154]</sup> In Abbildung 7.23 sind die Ergebnisse des t-Tests der signifikantesten sieben Effekte in Form eines Paretodiagramms gezeigt.



Abbildung 7.23: Paretodiagramm der Ergebnisse des t-Tests für die sieben signifikantesten Faktoren für die Zielgröße prozentualer Monomerumsatz. Blauer Rahmen: Steigerung des Faktors führt zu einem geringeren Monomerumsatz.

Die signifikantesten Effekte zeigen die Initiatorstruktur und die Initiatormenge. Die Temperatur und die Wechselwirkung zwischen Temperatur und Initiatorstruktur überschreiten knapp das Bonferroni Limit. Allerdings sind bei dem gewählten Versuchsplan die Zweifachwechselwirkungen miteinander vermengt, sodass sie nicht getrennt voneinander ausgewertet werden können. Der Einfluss der Reaktionszeit liegt unterhalb des Bonferroni Limits, aber oberhalb des Limits vom t-Test. In diesem Grenzfall ist eine genauere Untersuchung des Faktors für die Entscheidung, ob er einen signifikanten Effekt zeigt, notwendig. Dafür wurde ein Modell mit ausgewerteter Reaktionszeit erstellt und das Ergebnis in Abhängigkeit der Initiatorstruktur in Abbildung 7.24 gezeigt. Für alle anderen Faktoren wurde jeweils die gemittelte Einstellung angenommen. Der kategorische Faktor Initiatorstruktur hat keinen Mittelwert. Daher wird für jede Einstellung ein eigenes Ergebnis erhalten.



Abbildung 7.24: Einfluss der Reaktionszeit auf den prozentualen Monomerumsatz. Für die anderen Faktoren ist die gemittelte Einstellung angenommen. ♦ PPIM-OAc ▲ EMIM-OH

Eine Änderung der Reaktionszeit von 120 min auf 480 min führt zu einer durchschnittlichen Steigerung des prozentualen Monomerumsatzes um 22 %. So wird beim PPIM-OAc bei 120 min ein Umsatz von 57.1 g/100g  $\pm$  5.5 g/100g und bei 480 min einer von 69.6 g/100g  $\pm$  6.7 g/100g erreicht. Auch beim EMIM-OH steigt der Umsatz von 21.1 g/100g  $\pm$  2.0 g/100g bei 120 min auf 25.7 g/100g  $\pm$  2.5 g/100g bei 480 min. Unter Berücksichtigung der Wiederholgenauigkeit zeigt eine Änderung der Reaktionszeit zwischen 120 min und 480 min zwar einen signifikanten Einfluss, der allerdings im Vergleich zu den anderen Einflussgrößen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Einflüsse der Faktoren Argonatmosphäre, Rührgeschwindigkeit, Aktivierungszeit und die übrigen Zweifachwechselwirkungen liegen unterhalb des Limits vom t-Test und zeigen somit in den gewählten Grenzen keinen signifikanten Einfluss auf den Monomerumsatz. Das Auswerten von nicht signifikanten Faktoren führt zu keinem Erkenntnisgewinn. Um dies zu verdeutlichen, wurde ein Modell mit ausgewerteter Aktivierungszeit erstellt und das Ergebnis in Abbildung 7.25 dargestellt. Für die anderen Faktoren wurde jeweils der gemittelte Wert angenommen.



Abbildung 7.25: Einfluss der Aktivierungszeit auf den Monomerumsatz. Für die anderen Faktoren ist die gemittelte Einstellung angenommen. ♦ PPIM-OAc ▲ EMIM-OH

Der durchschnittliche Monomerumsatz ändert sich bei einer Änderung der Aktivierungszeit von 30 min auf 150 min nicht. So wird beim PPIM-OAc bei 30 min mit  $61.4 \text{ g}/100\text{g} \pm 5.9 \text{ g}/100\text{g}$  der gleiche Umsatz wie bei 150 min mit  $61.3 \text{ g}/100\text{g} \pm 5.9 \text{ g}/100\text{g}$  erreicht. Auch beim EMIM-OH ändert sich der Umsatz bei 30 min von  $23.2 \text{ g}/100\text{g} \pm 2.2 \text{ g}/100\text{g}$  im Vergleich zu dem bei 150 min von  $23.2 \text{ g}/100\text{g} \pm 2.2 \text{ g}/100\text{g}$  im Vergleich zu dem bei 150 min von  $23.2 \text{ g}/100\text{g} \pm 2.2 \text{ g}/100\text{g}$  nicht. Bei der Versuchsplanung ist nur ein Interpolieren der Daten erlaubt.<sup>[132]</sup> Dementsprechend kann mit diesem Versuchsplan keine Aussage über Aktivierungszeiten unter 30 min getroffen werden. In Kapitel 7.3.4 (Seite 100) ist gezeigt, dass eine vorherige Aktivierung des PPIM-OAc zu deutlich erhöhten prozentualen Monomerumsätzen führt. Mit diesem Versuchsplan wurde nun gezeigt, dass eine längere Aktivierung als 30 min keinen signifikanten Einfluss auf den Monomerumsatz hat.

Da sowohl die Argonatmosphäre als auch die Rührgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die erreichten prozentualen Monomerumsätze haben, wird eine Übertragung des Systems auf Industriebedingungen vereinfacht. Außerdem ist gewährleistet, dass eine ausreichend schnelle Rührgeschwindigkeit gewählt wurde.

Das Screening Model geht von linearen Effekten aus. Mit den Zentrumspunktversuchen ist es möglich Abweichungen von dieser Linearität zu bestimmen. Dazu wird der Mittelwert der Zielgröße der Zentrumspunktversuche mit dem Mittelwert der anderen Versuche verglichen.<sup>[132]</sup> Der Mittelwert des prozentualen Monomerumsatzes der Zentrumspunktversuche liegt mit 52.8 g/100g deutlich höher als der Mittelwert des Umsatzes der restlichen Versuche mit 43.8 g/100g. Die Differenz von 9.0 g/100g ist größer als der über die Zentrumspunkte berechnete Fehler. Dies bedeutet, dass mindestens ein signifikanter Faktor einen nicht linearen Zusammenhang bezüglich der Zielgröße zeigt. Allerdings ist es nicht möglich quadratische Effekte mit einem linearen Versuchsplan zu optimieren. Dafür ist die Verwendung eines mehrstufigen Plans notwendig. Der Einfluss der Aktivierungstemperatur und der signifikanten Faktoren Initiatormenge und Reaktionstemperatur wurden mit einem fünfstufigen CCD genauer untersucht. Mit einem CCD wird die Mitte des Versuchsplans besonders gut beschrieben (Kapitel 6.3, Seite 44). Die Auswertung erfolgt nicht in dem Bereich zwischen den äußeren Sternpunkten  $\alpha$ , sondern nur zwischen den inneren Grenzen. Diese wurden so gewählt, dass die erwarteten optimalen Einstellungen der Faktoren in dem Zentrum des Versuchsplans liegen. In Tabelle 7.6 sind die drei ausgewählten Faktoren mit den jeweiligen Grenzen aufgeführt.

Faktor	Unteres <i>α</i>	Untere Grenze	Obere Grenze	Oberes <i>a</i>
Initiator	1.0 mmol	1.8 mmol	4.2 mmol	5.0 mmol
Temperatur	80 °C	90 °C	120 °C	130 °C
Akt.Temp.	95 °C	105 °C	131 °C	140 °C

Tabelle 7.6: Die Einstellungen der Sternpunkte  $\alpha$  und Grenzen der drei Faktoren Initiatormenge (Initiator), Reaktionstemperatur (Temperatur) und Aktivierungstemperatur (Akt.Temp.) im CCD.

Die Initiatorstruktur zeigt den signifikantesten Einfluss im Screeningversuchsplan. Im CCD wurde sie jedoch nicht berücksichtigt, weil sie eine kategorische Größe ist und somit für jede Initiatorstruktur der gesamte Versuchsplan wiederholt werden muss. Stattdessen ist es ökonomisch sinnvoll die optimalen Prozessbedingungen für eine Initiatorstruktur zu bestimmen. Als Initiator wurde PPIM-OAc gewählt, da es im direkten Vergleich im Screeningplan die höheren Monomerumsätze erzielt hat. Mit der Information des CCD kann anschließend ein mathematisches Modell erstellt werden, mit dem die Optimierung weiterer Initiatorstrukturen erfolgen kann (Kapitel 7.5.4, Seite 141).

Die Experimente für den CCD wurden als Batch-Reaktion in den 300 mL Reaktoren durchgeführt. Als Starter wurde dabei jeweils 1.25 g (15.2 mmol) Glycerin und als Monomer jeweils 105.7 g (1.820 mol) PO eingesetzt. Die eingesetzte Initiatormenge, die Reaktionstemperatur und die Aktivierungstemperatur sind durch den Versuchsplan (Tabelle 7.6) vorgegeben. Die Aktivierung wurde für 2 h direkt vor der Zugabe des Monomers durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde mit der Zugabe des Monomers gestartet. Es wurde eine lange Reaktionszeit von 17 h gewählt, um ihren in Abbildung 7.24 gezeigten geringen Einfluss zu eliminieren.

Die Auswertung des CCD erfolgte nach der Zielgröße zahlenmittlere Molmasse des Zielproduktes. Die Molmasse wurde mittels der MALDI-ToF-MS bestimmt. Eine Auswertung nach der Zielgröße prozentualer Monomerverbrauch führt zu dem gleichen Ergebnis. Aussagen über die Signifikanz der ausgewählten Einflussgrößen können anhand der mathematischen Analyse der Varianzen (ANOVA, englisch: *analysis of variance*) getroffen werden. Dazu wird ein sogenannter p-Wert berechnet. Wenn dieser einen Wert von unter 0.05 annimmt, gilt der dazugehörige Faktor als signifikant (Kapitel 5.3, Seite 42). In Tabelle 7.7 ist die ANOVA für die Auswertung nach der zahlenmittleren Molmasse gezeigt. Ein entsprechendes Ergebnis liefert auch die ANO-VA der Zielgröße prozentualer Monomerverbrauch, die im Anhang in Tabelle 10.4 (Seite 187) gezeigt ist.

Faktor	Σ Squares	df	Mean Square	<b>F-Wert</b>	p-Wert
Model	1.07E+15	9	1.19E+14	56.65	< 0.0001
Temp.	9.17E+14	1	9.17E+14	436.8	< 0.0001
Initiator	6.51E+13	1	6.51E+13	31.02	< 0.0001
Akt.Temp.	7.81E+10	1	7.81E+10	0.037	0.8500
Temp. · Initiator	7.76E+12	1	7.76E+12	3.70	0.0767
Temp. · Akt.Temp.	1.50E+11	1	1.50E+11	0.071	0.7936
Initiator · Akt.Temp.	2.30E+12	1	2.30E+12	1.10	0.3143
Temp. <sup>2</sup>	1.90E+13	1	1.90E+13	9.06	0.0101
Initiator <sup>2</sup>	1.57E+13	1	1.57E+13	7.48	0.0170
Akt.Temp. <sup>2</sup>	3.76E+11	1	3.76E+11	0.18	0.6792
Residual	2.73E+13	13	2.10E+12		
Cor Total	1.10E+15	22			

Tabelle 7.7: ANOVA des CCD mit den Einflussfaktoren Reaktionstemperatur (Temp.), Initiatormenge (Initiator) und Aktivierungstemperatur (Akt.Temp.) ausgewertet nach der zahlenmittleren Molmasse.

Entsprechend der ANOVA sind weder die Aktivierungstemperatur noch die Zweifachwechselwirkungen signifikant. Eine Auswertung von nicht signifikanten Faktoren kann bei der Erstellung des Modells zu einem *overfitting* führen.<sup>[131]</sup> Darum wurden anhand des p-Werts schrittweise die Faktoren aus dem Modell entfernt, die jeweils am wenigsten signifikant sind, bis nur noch eindeutig signifikante Faktoren im Modell enthalten waren. Die ANOVA des reduzierten Modells ist in Tabelle 7.8 gezeigt.

Faktor	Σ Squares	df	Mean Square	F-Wert	p-Wert
Model	1.07E+015	5	1.19E+14	119.98	< 0.0001
Temperatur A	9.51E+14	1	9.51E+14	534.30	< 0.0001
Initiator B	6.96E+13	1	6.96E+13	39.13	< 0.0001
Temperatur · Initiator	7.91E+12	1	7.91E+12	4.44	0.0502
Temperatur <sup>2</sup>	1.86E+13	1	1.86E+13	10.45	0.0049
Initiator <sup>2</sup>	1.74E+13	1	1.74E+13	9.75	0.0062
Residual	3.02E+13	17	1.78E+12		
Cor Total	1.10E+15	22			

Tabelle 7.8: ANOVA des reduzierten Modells, das nur signifikante Faktoren enthält.

Die Reaktionstemperatur, die Initiatormenge, deren Zweifachwechselwirkung und jeweiligen quadratischen Terme sind signifikant.

Die Stärken der Effekte können mathematisch miteinander verglichen werden. Allerdings haben die Faktoren unterschiedliche Größenordnungen und physikalische Einheiten, sodass Effektgrößen, die einen gleichen Einfluss auf die Zielgröße haben, unterschiedlich große Werte zeigen. Deswegen werden bei der Versuchsplanung alle Faktoren kodiert (Kapitel 5.3, Seite 41). Die kodierte Gleichung für die Terme des reduzierten Modells, das die Reaktionstemperatur A und die Initiatormenge B enthält, ist in Gleichung 7.2 angegeben.

$$\frac{M_n^2}{10^6} = 10.88 - 7.333 \cdot A + 2.058 \cdot B - 0.9797 \cdot AB + 0.9704 \cdot A^2 - 0.9597 \cdot B^2 \qquad \text{Gl. 7.2}$$

Eine größere Einstellung der Summanden mit einem positiven Vorzeichen führt zu einer Erhöhung der Molmasse. In Gleichung 7.2 sind zusätzlich die Zweifachwechselwirkung und die quadratischen Effekte enthalten. Die Zahl vor jedem Faktor beschreibt die relativen Stärken der Effekte zueinander. Dabei hat die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts. Die Initiatormenge hat den zweitgrößten Einfluss, der ungefähr ein Viertel so groß ist. Die Zweifachwechselwirkung und die quadratischen Terme haben jeweils einen halb so großen Einfluss wie die Initiatormenge.

Dieses Ergebnis widerspricht scheinbar den Ergebnissen des Screeningplans, bei dem die Initiatormenge einen stärkeren Effekt als die Reaktionstemperatur hat. Dieser Unterschied wird durch die verschiedenen Prozessbedingungen erklärt. Im Screeningplan wurden Reaktionszeiten von maximal 6 h verwendet. In diesem Fall wurde nur bei zwei Experimenten ein Monomerumsatz von 100 g/100g erreicht. Eine kurze Reaktionszeit war wichtig, damit ihr Einfluss auf den Monomerumsatz bestimmt werden kann. Bei Versuchen mit einer kurzen Reaktionszeit zeigt die Initiatormenge einen stärkeren Einfluss, da eine temperaturbedingte Deaktivierung des Initiators noch nicht weit fortgeschritten ist. Bei dem CCD wurde dagegen eine Reaktionszeit von 17 h gewählt, damit die Reaktionen größtenteils abgeschlossen sind. Dadurch hat die Reaktionszeit keinen signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen und die Ergebnisse können unabhängig von der Reaktionszeit betrachtet werden.

Zur Berechnung einer zu erwartenden Molmasse aus der Rezeptur kann einer Gleichung 7.2 entsprechende Gleichung mit nicht kodierten Faktoren verwendet werden. Sie ist in Gleichung 7.3 gezeigt.

$$\frac{M_n^2}{10^6} = 85.68 - 1.256 \cdot A + 292.2 \cdot B - 1.340 \cdot AB + 0.04392 \cdot A^2 - 450.0 \cdot B^2 \quad Gl. 7.3$$

Die Vorfaktoren der Initiatormenge B sind deutlich größer als die der Reaktionstemperatur A. Dies liegt hauptsächlich an dem deutlich unterschiedlichen Größenordnungsbereich der Faktoren. Mit Gleichung 7.3 kann für beliebige Einstellungen für die Reaktionstemperatur und die Initiatormenge die zu erwartende Molmasse berechnet werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Gleichung nur für Einstellungen innerhalb der Grenzen des Versuchsplans gültig ist, da keine Informationen von außerhalb mit in die Gleichung eingeflossen sind. Auf diese Weise können die optimalen Einstellungen der Faktoren zum Erreichen einer ausgewählten Zielmolmasse berechnet werden. In Kapitel 7.3.3 (Seite 97) ist eine solche Optimierung beschrieben.

#### 7.3.2 Reaktionstemperatur und Initiatormenge

Die Reaktionstemperatur hat nach der ANOVA des reduzierten Modells (Tabelle 7.8) einen nicht linearen Einfluss auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts. Dieser ist in Abbildung 7.26 für den Bereich zwischen den inneren Grenzen gezeigt. Für die anderen Faktoren wird die mittlere Einstellung angenommen. Die beiden gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des Konfidenzintervalls zum Niveau 95 % an.



Abbildung 7.26: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts (Mn). Die beiden gestrichelten Linien geben das Konfidenzintervall (95 %) an.

Höhere Reaktionstemperaturen führen zu einer geringeren zahlenmittleren Molmasse des Zielprodukts. Bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C wird mit einem durchschnittlichen Monomerumsatz von 85 g/100g eine Molmasse von 4380 g/mol erhalten, während bei 120 °C nur 2090 g/mol bei einem Umsatz von 42 g/100g erreicht werden. Der nicht lineare Einfluss der Temperatur ist nur schwach und bei hohen Temperaturen ausgeprägt.

Dieses Ergebnis widerspricht der allgemeinen Arrhenius Erwartung, dass bei höheren Temperaturen die Reaktion schneller abläuft und in der gleichen Zeit ein höherer Umsatz und somit auch eine größere Molmasse erreicht wird. Die Erklärung liegt in den Deaktivierungsreaktionen. Diese finden bevorzugt bei höheren Temperaturen statt. Dadurch wird die Propagationsgeschwindigkeit und damit der Molmassenaufbau überproportional langsamer. Bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur sind die Deaktivierungsreaktionen langsam und zeigen einen vernachlässigbar kleinen Einfluss. Diese Erklärung deckt sich auch mit den von Meisel<sup>[137]</sup> bestimmten Arrheniusparametern der Geschwindigkeitskonstanten für die Propagation und einer möglichen Deaktivierung.

Diese Deaktivierung findet erst während der Polymerisation und nicht bereits während der Aktivierung des Initiators statt. In der ANOVA (Tabelle 7.7) hat die Aktivierungstemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die zahlenmittlere Molmasse des Produkts. Bei einer temperaturabhängigen Deaktivierung während der Initiatoraktivierung müsste jedoch ein signifikanter Einfluss auftreten. Der Einfluss der Aktivierungstemperatur ist in Abbildung 7.27 anhand des nicht reduzierten Modells verdeutlicht. Für alle übrigen Faktoren wurde die mittlere Einstellung angenommen.



Abbildung 7.27: Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts (Mn). Die beiden gestrichelten Linien geben die Grenzen des Konfidenzintervalls (95 %) an.

Über den gesamten Bereich der Aktivierungstemperatur von 105 °C bis 131 °C schwankt die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts nur zwischen 3270 g/mol und 3300 g/mol. Somit liegt keine Korrelation vor, obwohl die obere Grenze mit 131 °C sogar höher als der untersuchte Bereich der Reaktionstemperatur mit 120 °C ist.

Im Gegensatz dazu zeigt die Initiatormenge einen signifikanten Einfluss auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts. Dieser ist anhand des reduzierten Modells in Abbildung 7.28 grafisch dargestellt.



Abbildung 7.28: Einfluss der Initiatormenge auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts (Mn). Die beiden gestrichelten Linien geben die Grenzen des Konfidenzintervalls (95 %) an.

Die Verwendung einer größeren Initiatormenge führt zu einer größeren zahlenmittleren Molmasse aufgrund eines höheren Monomerumsatzes. Der nicht lineare Effekt ist in dem untersuchten Bereich sehr deutlich ausgeprägt. Eine Erhöhung der Initiatormenge von 1.8 mmol auf 2.4 mmol führt zu einer Steigerung der zahlenmittleren Molmasse von 2630 g/mol auf 3070 g/mol. Dagegen verursacht eine Änderung von 3.6 mmol auf 4.2 mmol nur noch einen Anstieg von 3380 g/mol auf 3420 g/mol. Eine höhere Initiatormenge als 4.2 mmol führt zu keiner weiteren Steigerung der Molmasse, sondern zu einer Verringerung. So wird bei einer Initiatormenge von 5.0 mmol nur noch eine Molmasse von 3360 g/mol erhalten. Der Initiator reagiert selber auch als Starter und niedermolekulare Nebenprodukte werden gebildet (Kapitel 7.2.3, Seite 76). Eine Erhöhung der Initiatormenge verursacht somit auch einen größeren Nebenproduktanteil. Dadurch steht bei gleichem Monomerumsatz weniger Monomer für das Zielprodukt zur Verfügung.

Die beiden gegenläufigen Effekte, dass eine größere Initiatormenge sowohl einen größeren Monomerumsatz als auch einen höheren Nebenproduktanteil verursacht, führen zu einer optimalen Initiatormenge, bei der die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts maximal groß ist. Eine solche Optimierung wurde mit der DoE durchgeführt.

### 7.3.3 Optimierung der zahlenmittleren Molmasse

Mit der DoE können Einstellungen von Faktoren bestimmt werden, bei denen Zielgrößen minimale, maximale oder bestimmte Werte annehmen. Dabei können mehrere Faktoren und Zielgrößen nebeneinander optimiert werden.<sup>[131]</sup> Die grafische Darstellung des Einflusses der Reaktionstemperatur und Initiatormenge auf die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts ist in Abbildung 7.29 gezeigt.



Abbildung 7.29: Einfluss der Reaktionstemperatur und der Initiatormenge auf die zahlenmittlere Molmasse (M<sub>n</sub>) des Zielprodukts.

Die größte zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts wird bei einer Initiatormenge von 4.22 mmol erhalten. Dies entspricht einem Massenanteil von 0.83 g Initiator pro 100 g Gesamtreaktionsmasse. In den Grenzen des Modells wird eine maximale zahlenmittlere Molmasse von 5030 g/mol bei 80 °C vorhergesagt. Dieser Wert wurde in einem Experiment bei einem Monomerumsatz von 93 g/100g mit 5020 g/mol bestätigt. Bei niedrigeren Temperaturen als 80 °C wird die Reaktion allerdings unwirtschaftlich langsam.

Mit dem Modell können die Einstellungen der Faktoren zum Erhalt beliebiger zahlenmittlerer Molmassen des Zielprodukts bis 5000 g/mol gefunden werden. Dabei liegen alle Faktoreneinstellungen, die zu einer gleichen Molmasse führen auf einer Isolinie. Als Zielsetzung wurde eine Molmasse von 3720 g/mol gewählt. Abbildung 7.29 zeigt, dass dies bei Reaktionstemperaturen von unter 100 °C mit einer Vielzahl möglicher Einstellungen gut erreicht werden kann. Als weitere Zielsetzung soll die Initiatormenge minimiert werden. Eine hohe Initiatormenge führt zu erhöhten Prozesskosten, der verstärkten Bildung niedermolekularer Nebenprodukte und zeigt einen negativen Einfluss auf die PUR-Synthese. Die grafische Darstellung der Optimierung ist in Abbildung 7.30 gezeigt. Je näher die Erwünschtheit an 1.0 liegt, desto besser werden die Zielvorgaben erfüllt.



Abbildung 7.30: Erwünschtheit (1.0 optimal) der Einstellungen von Reaktionstemperatur und Initiatormenge zum Erreichen einer zahlenmittleren Molmasse des Zielprodukts von 3720 g/mol bei gleichzeitig möglichst geringer Initiatormenge.

Die größte Erwünschtheit liegt in dem Bereich der unteren linken Ecke von Abbildung 7.30. Also muss für eine Minimierung der Initiatormenge die Reaktion bei geringen Reaktionstemperaturen gefahren werden. Die maximale Erwünschtheit hat dabei ein Experiment mit einer Reaktionstemperatur von 92 °C und einer Initiatormenge von 1.75 mmol. Dies entspricht einem Massenanteil von 0.35 g Initiator pro 100 g Gesamtreaktionsmasse.

Für die Validierung des Modells wurde ein Experiment mit den vorhergesagten Einstellungen für die Initiatormenge und Reaktionstemperatur durchgeführt. Dabei wurde ein größerer Ansatz im 2000 mL Reaktor gewählt, um die Reaktion gleichzeitig mit der IR-Spektroskopie verfolgen zu können. Dazu wurden die Einwaagen bei gleichbleibenden Molverhältnissen hochskaliert und es wurden 284.2 g (4894 mmol) PO, 3.12 g (33.9 mmol) Glycerin und 1.01 g (4.75 mmol) PPIM-OAc als Initiator eingesetzt. Die Reaktion wurde bei einer Aktivierungstemperatur von 104 °C und einer Reaktionstemperatur von 92 °C durchgeführt. 16 h nach Start der Monomerzugabe wurde die Reaktion beendet. Der Verlauf des PO-Anteils über die Zeit ist in Abbildung 7.31 gezeigt.



Abbildung 7.31: Verlauf des PO-Anteils über die Zeit der Validierungsreaktion des Modells.

Der PO-Anteil steigt während der Dosierung auf das Maximum an und fällt dann kontinuierlich über die Zeit ab. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der ersten Stunde nach abgeschlossener Dosierung schneller, als über den restlichen Reaktionsverlauf. Zwar ist die Reaktion nach 16 h nicht vollständig abgeschlossen, aber der PO-Anteil ändert sich nur noch sehr wenig mit der Zeit, sodass die Reaktionszeit nicht mehr signifikant ist. Die experimentell bestimmten Ergebnisse für den gravimetrischen Monomerumsatz und die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den vom Modell hervorgesagten Ergebnissen. So wurde experimentell ein Umsatz von 64.6 g/100g bei einer Molmasse von 3710 g/mol erhalten, während das Modell einen Umsatz von 64.0 g/100g bei einer Molmasse von 3720 g/mol voraussagt.

Die zahlenmittlere Molmasse des Zielprodukts kann also sehr genau nur über die Reaktionstemperatur und die Initiatormenge eingestellt werden. Bei ausreichend langer Reaktionszeit von über 6 h hat diese einen deutlich untergeordneten Einfluss und muss erst beim Ziel Umsätze von 100 g/100g zu erreichen berücksichtigt werden.

### 7.3.4 Initiatorstruktur

Die Initiatorstruktur zeigt entsprechend des Paretodiagramms des Screeningversuchsplans (Abbildung 7.23, Seite 88) den signifikantesten Einfluss auf den Monomerumsatz. Für eine Untersuchung des Einflusses der Initiatorstruktur mittels eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans (CCD, englisch: *central composite design*) werden unwirtschaftlich viele Versuchen benötigt. Stattdessen wurde die Initiatorstruktur unabhängig von den anderen Faktoren anhand der dimensionslosen katalytischen Produktivität (TON, englisch: *turnover number*) untersucht. Die TON beschreibt wie viel Polymer unter bestimmten Reaktionsbedingungen pro eingesetzter Menge Katalysator oder Initiator entstehen.<sup>[155]</sup>

Der Einfluss der Art der Vorläuferverbindung wurde anhand des Acetatsalzes 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM-OAc), des Kohlenstoffdioxid-Addukts 1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat (EMIM-CO<sub>2</sub>) und der NHC-Base 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) untersucht. Die Experimente wurden in den 300 mL Reaktoren durchgeführt. Als Starter wurden dabei jeweils 1.25 g (15.2 mmol) Glycerin und als Monomer jeweils 60.2 g (1.04 mol) PO eingesetzt. Die Vorläuferverbindung wurde für 1 h bei 105 °C aktiviert. Die Reaktion wurde für 7 h bei 105 °C durchgeführt. Die eingesetzten Initiatormengen und erreichten TON sind in Tabelle 7.9 aufgelistet.

Vorläuferverbindung	g	mmol	TON
EMIM-OAc	0.18	1.06	147
EMIM-CO <sub>2</sub>	0.15	0.96	124
EMIM-OH	0.14	1.09	128

Tabelle 7.9: Einwaagen der Vorläuferverbindungen und die bei der Polymerisation erreichten TON.

Das Kohlenstoffdioxid-Addukt und die NHC-Base zeigen eine gleich hohe TON, während das Acetatsalz eine 17 % höhere TON aufweist. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die NHC-Base den höchsten Aktivierungsgrad aufweist. Bei einer Aktivierung von einer Stunde wurde für die Base ein Aktivierungsgrad von 80 % bestimmt (Kapitel 7.1.3, Seite 66). Dagegen zeigt das Kohlenstoffdioxid-Addukt auch nach 5 h nur einen Aktivierungsgrad von 60 % (Kapitel 7.1.2, Seite 63) und das Acetatsalz selbst nach 90 h nur einen Aktivierungsgrad von unter 40 % (Kapitel 7.1.1, Seite 60). Durch den deutlich höheren Aktivierungsgrad der NHC-Base steht eine größere Konzentration an NHC zur Verfügung und die Reaktion sollte zu einer höheren TON führen.
Stattdessen zeigt der am wenigsten aktivierte Initiator die höchste TON. Dies lässt vermuten, dass eine vorherige Aktivierung keinen Einfluss auf die Polymerisation hat und demnach gänzlich weggelassen werden kann. Dies würde sich auch mit den Ergebnissen des Screeningversuchsplans (Abbildung 7.23, Seite 88) decken, bei dem Aktivierungszeiten über 30 min keinen signifikanten Einfluss zeigen. Während der Reaktion wird nur ein Bruchteil des Initiators aktiviert, da die Experimente bei deutlich tieferen als den mittels DSC ermittelten optimalen Aktivierungstemperaturen (Kapitel 7.1, Seite 57) durchgeführt wurden.

Für die Überprüfung dieser Hypothese wurden die TON von Reaktionen mit und ohne vorher aktiviertem Initiator verglichen. In Tabelle 7.10 sind die Steigerungen der TON nach erfolgter Aktivierung der Vorläuferverbindungen EMIM-OAC, 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc), 1,3-Dibutyl-imidazoliumacetat (BBIM-OAc), EMIM-CO<sub>2</sub> und EMIM-OH aufgelistet.

Struktur	EMIM-OAc	PPIM-OAc	BBIM-OAc	EMIM-CO <sub>2</sub>	EMIM-OH
TON	13 %	28 %	20 %	50 %	_/_

Tabelle 7.10: Steigerung der TON nach erfolgter Aktivierung in % für verschiedene Initiatoren.

Eine vorherige Aktivierung führt bei allen Initiatorstrukturen zu einer deutlichen Steigerung der TON von 13 % bis 50 %. Dabei zeigt die Aktivierung von EMIM-CO<sub>2</sub> den stärksten Anstieg. Bei einer vollständigen Aktivierung in mehr Glycerin (8.90 g, 98.8 mmol) wurde sogar eine Steigerung der TON um 130 % erreicht. Eine vollständige Aktivierung des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Initiators führt also zu einer sehr starken Verbesserung der TON.

Der Einfluss der Stickstoffsubstituenten wurde anhand der Acetatsalze bestimmt. Dabei zeigt das EMIM-OAc mit 13 % die niedrigste Steigerung. Dies entspricht den Erwartungen, da Stickstoffsubstituenten mit einem größeren induktiven Effekt zu einem höheren Aktivierungsgrad führen (Kapitel 7.1.1, Seite 57). Die anschließende Reaktion zeigt jedoch einen gegenläufigen Trend. So führt eine Aktivierung von PPIM-OAc zu einer TON-Steigerung von 28 %, während BBIM-OAc nur eine von 20 % aufweist. Die mit dem Kohlenstoffdioxid-Addukt verglichene, moderate Steigerung liegt daran, dass das Acetat als Starter reagiert und an der Reaktion teilnimmt. Dadurch stehen trotz geringerem Aktivierungsgrad gleich viele aktive Zentren zur Verfügung und die in Tabelle 7.9 gezeigten hohen TON werden erreicht. Allerdings werden unerwünschte, niedermolekulare Nebenprodukte gebildet, die sowohl die Funktionalität als auch die zahlenmittlere Molmasse des Produkts negativ beeinflussen. Mit einem hohen Aktivierungsgrad wird dieses Problem vermieden.

Eine Untersuchung der Aktivierung von EMIM-OH war nicht möglich, da der Initiator zur Stabilisierung in Wasser aufbewahrt werden muss. Ohne vorherige Aktivierung verbleibt dieses Wasser in der Reaktionsmischung und reagiert als Starter. Dadurch wird ohne vorherige Aktivierung sogar eine um 162 % höhere TON erhalten. Allerdings wird ein hoher Anteil wassergestartetes Nebenprodukt gebildet und die zahlenmittlere Molmasse liegt nur bei 20 % verglichen mit den übrigen Produkten. Ein Entfernen des Wassers ohne gleichzeitige Aktivierung ist nicht möglich, da sonst der Initiator zerfallen würde.

Die Hypothese, dass der Aktivierungsschritt gänzlich weggelassen werden kann, wurde also widerlegt. Generell führt eine vorherige Aktivierung zu höheren TON. Diese zeigt allerdings bei den Acetatsalzen und der NHC-Base entsprechend den Ergebnissen des Screeningversuchsplans (Abbildung 7.23, Seite 88) bei längeren Zeiten als 30 min keinen weiteren signifikanten Einfluss auf den Monomerumsatz. Trotzdem sind auch längere Aktivierungszeiten sehr vorteilhaft, da ein höherer Aktivierungsgrad zu einer Reduzierung des Nebenproduktanteils führt.

Die aussichtsreichste Initiatorstruktur ist dementsprechend die NHC-Base 1,3-Dipropylimidazolium Hydroxid. Mit ihr wird der höchste Aktivierungsgrad pro Zeit erreicht, während die Stickstoffsubstituenten die größte TON begünstigen.

# 7.4 Aufklärung des Reaktionsmechanismus

Die Prozessoptimierung der mittels *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) initiierten Polymerisation von Propylenoxid (PO) für breite industrielle Anwendungen ist noch nicht abgeschlossen. Eine Prozessoptimierung verursacht selbst bei wenigen zu untersuchenden Einflussgrößen viele Experimente. Mit einem mathematischen Modell ist eine schnelle und ökonomische Simulation der notwendigen Experimente möglich. Allerdings ist die genaue Kenntnis des Reaktionsmechannismus für die Erstellung des Computermodells Voraussetzung. Ein erster Reaktionsmechanismus der Polymerisation wurde 2010 von Raynaud<sup>[9]</sup> vorgeschlagen und ist in Abbildung 4.12 (Seite 27) schematisch dargestellt. In diesem greift das NHC nukleophil PO an und öffnet den Ring unter Bildung eines Zwitterions. Die dabei gebildete negative Ladung stellt das aktive Zentrum der anionischen Polymerisation dar, an dem PO in einem Kettenwachstumsmechanismus angelagert wird. Dabei kann das NHC-Fragment zu jedem Zeitpunkt der Reaktion durch ein anderes Nukleophil ausgetauscht werden.<sup>[9]</sup> Allerdings ist die genaue Aufklärung des Mechanismus noch nicht vollständig abgeschlossen.<sup>[11][12]</sup> Für die vorliegende Arbeit entscheidende, bisher aber noch ungeklärte Reaktionsschritte sind zum Beispiel die Aktivierung der Vorläuferverbindung und bei der Polymerisation ablaufende Deaktivierungsreaktionen.

## 7.4.1 Initiatoraktivierung

Die thermische Aktivierung der Vorläuferverbindungen ist in Kapitel 7.1 (Seite 57) untersucht. Das Kohlenstoffdioxid-Addukt 1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat (EMIM-CO<sub>2</sub>) und die NHC-Base 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) können quantitativ aktiviert werden. Dagegen wird eine vollständige Aktivierung der 1,3-Dialkylimidazoliumacetatsalze (RRIM-OAc) nicht erreicht. So ist zum Beispiel das 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) selbst nach 90 h nur zu 39 % aktiviert. Trotzdem zeigt der Initiator nach erfolgter Aktivierung eine 28 % höhere katalytische Aktivität (Kapitel 7.3.4, Seite 101). Mit Kenntnis des Reaktionsmechanismus der Aktivierung kann eine Erklärung gefunden werden, warum eine vollständige Aktivierung nicht möglich ist. Außerdem können Reaktionsbedingungen abgeleitet werden, bei denen ein höherer Aktivierungsgrad und damit eine verbesserte Aktivität der NHC erreicht werden.

Während der *in situ* Aktivierung von 1,3-Dialkylimidazolium (RRIM) wird das C-2 Proton vom Imidazoliumring entsprechend Abbildung 7.32 von einem ausreichend starken Nukleophil Nu<sup>-</sup> angegriffen.



Abbildung 7.32: Reaktionsgleichung der NHC-Bildung aus RRIM mittels eines Nukleophils Nu-.

Die Menge an vorliegendem NHC wird durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt, das durch die Gleichgewichtskonstante *K* beschrieben wird. Mit der Kenntnis von *K* kann die Lage des Aktivierungsgleichgewichts berechnet und für verschiedene Nukleophile miteinander verglichen werden. Anschließend kann die für einen hohen Aktivierungsgrad günstigste Struktur der Vorläuferverbindung bestimmt werden. Die Gleichgewichtskonstante *K* der Initiatoraktivierung wird mit dem Massenwirkungsgesetz entsprechend Gleichung 7.4 berechnet.

$$K = \frac{HNu \cdot NHC}{Nu^{-} \cdot ImH^{+}}$$
Gl. 7.4

Für die Bestimmung von K wurde die Initiatoraktivierung in zwei Reaktionsgleichungen mit Wasser aufgeteilt. Entsprechend Abbildung 7.33 liegen RRIM und Wasser unter  $K_1$  im Gleichgewicht mit dem NHC. Das Nukleophil Nu<sup>-</sup> und Wasser liegen unter  $K_2$  im Gleichgewicht mit NuH.

$$\begin{array}{c}
\stackrel{R}{\overset{}}_{N_{1}^{+}} \\
\stackrel{N}{\overset{}}_{N_{1}^{+}} \\
\stackrel{N}{\overset{}}_{R} \\
\stackrel{R}{\overset{}}_{R} \\
\stackrel{Nu^{-}}{\overset{}}_{H} + H_{2}O \xrightarrow{K_{2}} \\
\stackrel{Nu^{-}}{\overset{}}_{R} + H_{2} + H_{2}O \xrightarrow{K_{2}} \\
\stackrel{Nu^{-}}{\overset{}}_{R} + H_{2} +$$

Abbildung 7.33: Gleichgewichtsreaktionen von RRIM mit Wasser (oben) und einem Nukleophil Numit Wasser (unten).

Massenwirkungsgesetze mehrerer Reaktionsgleichungen können miteinander multipliziert werden.<sup>[156]</sup> Nach der Multiplikation der Massenwirkungsgesetze der Reaktionsgleichungen aus Abbildung 7.33 wird Gleichung 7.5 erhalten.

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{H_3 O^+ \cdot NHC}{ImH^+} \cdot \frac{OH^- \cdot HNu}{Nu^-}$$
Gl. 7.5

Gleichungen 7.4 und 7.5 stehen über das Ionenprodukt von Wasser miteinander in Verbindung. Mit einem Ionenprodukt von  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^{2^{[112]}}$  ergibt sich Gleichung 7.6, mit der die Gleichgewichtskonstante *K* aus *K*<sub>1</sub> und *K*<sub>2</sub> berechnet wird.

$$-logK_1 \cdot -logK_2 = -log10^{-14} \cdot -logK \qquad GI. 7.6$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_2$  der für die vorliegende Arbeit relevanten Nukleophile ist literaturbekannt. Die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  wurde mittels der Proton/Deuterium-Austauschreaktion bestimmt.

In wässrigem Medium wird bevorzugt das C-2 Proton von RRIM ausgetauscht. Dieser Austausch ist 30000-mal schneller, als der Austausch der C-4 und C-5 Protonen.<sup>[157]</sup> Somit kann der Initiator mit Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) selektiv an der C-2 Position deuteriert werden. Das zugehörige Reaktionsschema ist in Abbildung 7.34 dargestellt.



Abbildung 7.34: Reaktionsschema des Proton/Deuterium-Austauschs von RRIM und D<sub>2</sub>O.<sup>[158]</sup>

Die positive Ladung des Initiatorkations ist entsprechend den Strukturen **1a** und **1b** über die beiden Stickstoffatome delokalisiert. D<sub>2</sub>O liegt immer zu einem Teil dissoziiert in Deuteron (D<sup>+</sup>) und Deuteroxid (DO<sup>-</sup>) vor.<sup>[159]</sup> Das nukleophile DO<sup>-</sup> spaltet das C-2 Proton unter Bildung von Hydrodeuteriumoxid (HDO) ab. Das dabei entstehende Zwitterion **2** ist eine Grenzstruktur zu dem NHC **3**. Dieses starke Nukleophil lagert unter Bildung von Struktur **4** wieder ein Elektrophil an.<sup>[158]</sup> Das einzig verfügbare Elektrophil ist D<sup>+</sup>,<sup>[160]</sup> da die Konzentration des entstehenden HDO mit weniger als 0.45 mol/L deutlich geringer als die Konzentration von D<sub>2</sub>O mit 50 mol/L ist und somit vernachlässigt werden kann.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  wurde über die Geschwindigkeit dieser Proton/Deuterium-Austauschreaktion bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dazu wurden die Dialkylimidazoliumacetate 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM-OAc), 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) und 1,3-Dibutylimidazoliumacetat (BBIM-OAc) mittels der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, englisch: *nuclear magnetic resonance*) untersucht. Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Messungen in D<sub>2</sub>O zeigen in Abbildung 7.35 exemplarisch, dass mit fortschreitender Zeit das Integral des C-2 Proton Signals des EMIM-OAc bei 8.7 ppm abnimmt. In gleichem Maße nimmt dabei das Integral des Hydrodeuteriumoxidsignals bei 4.8 ppm zu. Dagegen ändern sich die Integrale der Signale der Protonen der Alkylgruppen nicht.



Abbildung 7.35: Zeitliche Änderung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von EMIM-OAc während der Messung bei 300 K. Signal bei 8.7 ppm: C2 Proton, Signal bei 4.8 ppm: HDO.

Nach vollständigem Verschwinden des Signals bei 8.7 ppm wurde ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Probe aufgenommen. Deuterium besitzt einen Kernspin von eins. Dadurch werden an Deuterium gebundene Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in 1-1-1 Triplets aufgespalten.<sup>[161]</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von EMIM-OAc nach vollständigem Proton/Deuterium-Austausch am C-2 Kohlenstoffatom ist in Abbildung 7.36 gezeigt.





Das Signal des C-2 Kohlenstoffs vom Imidazoliumring bei 135 ppm ist in ein 1-1-1 Triplet aufgespalten. Die übrigen Signale zeigen keine solche Aufspaltung. Dementsprechend hat der Proton/Deuterium-Austausch quantitativ und selektiv am C-2 stattgefunden.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion wurde aus der zeitlichen Änderung des C-2 Proton Integrals berechnet. Die Bestimmung des Integrals erfolgte relativ zu den Integralen der Alkylgruppen, da diese während der Austauschreaktion nicht beeinflusst werden. Dazu muss für Reaktionen erster Ordnung der natürliche Logarithmus und für Reaktionen zweiter Ordnung der Kehrwert der Integrale über die Zeit aufgetragen werden. Entsprechend der Reaktionsgleichung in Abbildung 7.32 (Seite 104) hängt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Konzentration von RRIM und der des Nukleophils Deuteroxid ab. Somit sollte eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegen. In Abbildung 7.37 sind beide Auftragungen für das Signal des C-2 Protons von EMIM-OAc bei 310 °C aufgetragen.



Abbildung 7.37: Logarithmische Auftragung (schwarz, linke Skala) und Auftragung des Kehrwerts (grau, rechte Skala) der zeitlichen Änderung des Integrals des C-2 Protons von EMIM-OAc in Deuteriumoxid bei 310 °C.

Die Auftragung nach einer Reaktion zweiter Ordnung führt jedoch zu keiner Geraden. Stattdessen zeigt eine Auftragung nach erster Ordnung eine eindeutige Gerade. Deuteroxid wird durch die Eigendissoziation von Deuteriumoxid in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet.<sup>[159]</sup> Dabei wurde Deuteriumoxid als Lösungsmittel für die NMR-Messung in ungefähr 1000-fachen molaren Überschuss bezogen auf das RRIM eingesetzt. Dadurch ändert sich die Konzentration von Deuteroxid während der Austauschreaktion nicht wesentlich. In einem solchen Fall kann die Konzentration mit in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante multipliziert werden und die Kinetik vereinfacht sich zu der einer Reaktion pseudo erster Ordnung.<sup>[116]</sup>

Die Geschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion wurde aus der Geradensteigung geteilt durch die Konzentration von Deuteroxid bestimmt, die aus dem Ionenprodukt von Deuteriumoxid nach Convington<sup>[159]</sup> berechnet wurde. Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten gelten für die Reaktion mit Deuteroxid. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante *K* wird jedoch entsprechend Abbildung 7.33 (Seite 104) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Hydroxid benötigt. Diese beiden Konstanten stehen über den sekundären Isotopeneffekt von Wasser miteinander in Verbindung. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit dem von Amyes<sup>[158]</sup> für den Protonentransfer vom C-2 Proton der Imidazoliumkationen vorgeschlagenen sekundären Isotopeneffekt von 2.4 korrigiert.

Aus den so korrigierten Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen wurden die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der präexponentielle Faktor  $A_0$  der Austauschreaktion bestimmt.

Durch Logarithmieren der Arrheniusgleichung 5.21 (Kapitel 5.2, Seite 36) wird ihre lineare Form in Gleichung 7.7 erhalten.

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_A}{RT}$$
Gl. 7.7

In Abbildung 7.38 ist der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $\ln k$  gegen den Kehrwert der Temperatur *T* für die drei Acetatsalze aufgetragen.



Abbildung 7.38: Auftragung der linearen Form der Arrheniusgleichung für die Protonenaustauschreaktion der drei Acetatsalze ■ = EMIM-OAC, ♦ = PPIM-OAc, ● = BBIM-OAc.

Die Steigung der Trendlinie multipliziert mit der universellen Gaskonstanten R entspricht der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Ordinatenachsenabschnitt dem präexponentiellen Faktor  $A_0$ . Sie sind in Tabelle 7.11 aufgelistet.

Während der Austauschreaktion wird ein Übergangszustand durchlaufen, der sehr nah an der Bildung des NHC liegt.<sup>[158]</sup> Mit der Eyring-Polanyi-Theorie kann die freie Enthalpie  $\Delta G^{\ddagger}$  des Übergangszustandes berechnet werden (Kapitel 5.2, Seite 36). Die lineare Form der Eyring-Gleichung 5.26 (Kapitel 5.2, Seite 36) ist in Gleichung 7.8 gezeigt.

$$\ln\frac{k}{T} = \ln\frac{k_B}{h} - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}$$
Gl. 7.8

In Abbildung 7.39 ist der natürliche Logarithmus des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geteilt durch die Temperatur  $\ln(k/T)$  gegen den Kehrwert der Temperatur *T* für die drei Acetatsalze aufgetragen.



Abbildung 7.39: Auftragung der linearen Form der Eyring-Gleichung für die Protonenaustauschreaktion der drei Acetatsalze ■ = EMIM-OAC, ♦ = PPIM-OAc, ● = BBIM-OAc.

Die Steigung der Trendlinie multipliziert mit der universellen Gaskonstanten R entspricht der freien Enthalpie  $\Delta G$  der Freisetzung des NHC aus dem jeweiligen Acetatsalz. Die Enthalpie  $\Delta H$  und die Entropie  $\Delta S$  stehen mit dieser über die in Gleichung 5.27 (Seite 37) gezeigten Legendre Transformation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung in Zusammenhang. Die freie Enthalpie  $\Delta G$ , die Enthalpie  $\Delta H$  und die Entropie  $\Delta S$  für die Bildung des NHC sind in Tabelle 7.11 aufgelistet.

Acetatsalz	$E_A$ $A_0$		$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
	[kJ/mol]	[1/s]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[J/(mol·K)]
EMIM-OAc	109	1.65E14	103	109	18.3
PPIM-OAc	108	1.90E14	99.4	106	19.6
BBIM-OAc	113	8.67E13	106	110	13.1

Tabelle 7.11: Berechnete Aktivierungsenergien  $E_A$ , präexponentielle Faktoren  $A_0$ , freie Enthalpien  $\Delta G$ , Enthalpien  $\Delta H$  und Entropien  $\Delta S$  für die Protonenaustauschreaktion der Acetatsalze EMIM-OAc, PPIM-OAc und BBIM-OAc.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  der Protonenaustauschreaktion wurde in Abhängigkeit der Temperatur über die Eyring-Gleichung 5.26 (Kapitel 5.2, Seite 36) aus den freien Enthalpien  $\Delta G$  berechnet. Die Werte für 25 °C und 105 °C sind in Tabelle 7.12 aufgeführt.

Vorläufer	$\Delta G$	$-\log K_1$	$K_1$	$-\log K_1$	$K_1$
	[kJ/mol]	(25 °C)	(25 °C)	(105 °C)	(105 °C)
EMIM-OAc	103	18.4	4.01E-19	14.2	6.45E-15
PPIM-OAc	99.4	17.8	1.60E-18	13.7	1.87E-14
BBIM-OAc	106	19.0	9.18E-20	14.7	2.18E-15

Tabelle 7.12: Gleichgewichtskonstanten  $K_I$  der Acetatsalze EMIM-OAc, PPIM-OAc und BBIM-OAc für die Temperaturen 25 °C und 105 °C.

Die freien Enthalpien der Carbenbildung der drei Acetatsalze EMIM-OAc, PPIM-OAc und BBIM-OAc unterscheiden sich mit weniger als 7 kJ/mol kaum voneinander. Daher liegen auch die Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  nah beieinander. PPIM-OAc zeigt mit einer freien Enthalpie von 99.4 kJ/mol die kleinste Barriere und ist somit in der Lage die größte Menge NHC freizusetzen. Das Gleichgewicht der Protonenaustauschreaktion liegt jedoch stark aufseiten der Edukte. Selbst bei 105 °C, einer typischen Aktivierungs- und Reaktionstemperatur, findet der Austausch mit einer berechneten Gleichgewichtskonstante  $K_1$  von  $1.87 \cdot 10^{-14}$  für PPIM-OAc kaum statt. Mit Kenntnis von  $K_2$  kann die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion der Bildung des NHC für verschiedene Nukleophile nach Gleichung 7.6 (Seite 104) berechnet werden. Die Werte für  $K_2$  sind für die hier relevanten Nukleophile literaturbekannt. In Tabelle 7.13 sind eine Liste der Nukleophile, die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C und 105 °C und die Gibbs-Energien für die Bildung des NHC aus PPIM-OAc aufgeführt.

			1		
Nukleophil	$-\log K_2$	-logK	$\Delta G$	<i>K</i> <sub>25 °C</sub>	<i>K</i> <sub>105 °C</sub>
Acetat	9.244 <sup>[162]</sup>	12.65	72.2 kJ/mol	2.23E-13	1.05E-10
Hydroxid	$0.005^{[162]}$	3.42	19.5 kJ/mol	3.84E-04	2.03E-03
POOAc	-0.28 <sup>[163]</sup>	3.13	17.9 kJ/mol	7.39E-04	3.40E-03
PO <sub>2</sub> OAc <sup>-</sup>	-0.35 <sup>[163]</sup>	3.06	17.5 kJ/mol	8.69E-04	3.86E-03

Tabelle 7.13: Berechnete Gibbs-Energien  $\Delta G$  und Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktion des NHC aus PPIM-OAc durch verschiedene Nukleophile bei 25 °C und 105 °C.

Bei der NHC-Base EMIM-OH liegt Hydroxid als Gegenion vor. Die Gibbs-Energie der Carbenbildung durch Hydroxid beträgt 19.5 kJ/mol. Mit der daraus folgenden Gleichgewichtskonstante von 2.03·10<sup>-3</sup> bei 105 °C liegt das Gleichgewicht zwar aufseiten der Vorläuferverbindung, dennoch wird NHC bereits in nennenswerten Mengen gebildet. Durch Entfernen des entstehenden Wassers kann das Gleichgewicht dann quantitativ zum NHC verschoben werden.

Dagegen ist Acetat eine schwache Base. Die Gibbs-Energie für die Bildung des NHC aus den RRIM-OAc Vorläuferverbindungen beträgt 72.2 kJ/mol. Selbst bei einer Aktivierungstemperatur von 105 °C folgt daraus eine Gleichgewichtskonstante von 1.05 ·10<sup>-10</sup>, sodass das Gleichgewicht

stark aufseiten der Dialkylimidazolium-Verbindung **1** liegt. Allerdings ist das Acetat **2** in der Lage PO zu öffnen und selber als Starter der anionischen Polymerisation zu agieren. Das dabei entstehende Anion des 1-Propandiolacetats (POOAc) **3** ist deutlich basischer. Die Gibbs-Energie für die Bildung des NHC beträgt 17.9 kJ/mol. Daraus folgt eine Gleichgewichtskonstante von  $3.40 \cdot 10^{-3}$  bei 105 °C, sodass nennenswerte Mengen NHC **5** gebildet werden. Die Anlagerung einer weiteren PO-Einheit zum 2-(2-Hydroxypropoxy)-propylacetat (PO<sub>2</sub>OAc) **4** führt nur zu der kleinen Änderung der Gibbs-Energie auf 17.5 kJ/mol. Der Einfluss weiterer PO-Einheiten ist also vernachlässigbar gering. Das resultierende Reaktionsschema für die Aktivierung von RRIM-OAc durch das Nukleophil Acetat in Gegenwart von PO zum NHC ist in Abbildung 7.40 zusammengefasst.



Abbildung 7.40: Reaktionsschema der Aktivierung von RRIM-OAc in Gegenwart von PO.

Auf diesem Weg kann auch bei unvollständiger thermischer Aktivierung die gesamte eingesetzte Menge RRIM-OAc zum NHC umgesetzt werden. Dadurch wird auch die in Kapitel 7.1.1 (Seite 101) bestimmte, nur geringe Aktivitätssteigerung durch die thermische Aktivierung erklärt.

## 7.4.2 Starteraktivierung

Bei der Synthese von Polypropylenglycolen (PPG) werden mehrfunktionelle Starter eingesetzt, an die das Monomer PO addieren soll. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich die difunktionellen Starter Diethylenglycol und Polyol A und der trifunktionelle Starter Glycerin verwendet. Dazu muss das aktive Zentrum vom Initiator auf den Starter übertragen werden. Für diese Starteraktivierung werden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen diskutiert.

Raynaud schlug 2010 einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem das aktive Zentrum erst nach erfolgter Propagation des NHC auf ein Nukleophil übertragen wird.<sup>[9]</sup> Das Reaktionsschema ist in Kapitel 4.3 (Seite 27)detailliert beschrieben.

Als zweiter Mechanismus wird die Starteraktivierung direkt durch das NHC durch eine Protonentransferreaktion diskutiert. In Abbildung 7.41 ist die Reaktionsgleichung dieser Starteraktivierung exemplarisch für Glycerin gezeigt.



Abbildung 7.41: Reaktionsgleichung der Aktivierung von Glycerin direkt durch ein NHC.

Die Gleichgewichtskonstante dieser Säure/Base-Reaktion wurde entsprechend der der Aktivierung des NHC nach Gleichung 7.6 (Seite 104) berechnet. Die Gibbs-Energien und die daraus berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante *K* bei 105 °C für die Aktivierung der Starter Glycerin, Diethylenglycol und Polyol A durch die drei NHC 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden (EMIM), 1,3-Dipropylimidazolium-2-yliden (PPIM) und 1,3-Dibutylimidazolium-2-yliden (BBIM) sind in Tabelle 7.14 aufgelistet.

Starter Dietnylengiycol, Polyol A und Giycerin durch die NHC EMIM, PPIM und BBIM.								
	EMIM		PP	IM	BBIM			
Nukleophil	ΔG [kJ/mol]	<i>K</i> <sub>105 °C</sub>	ΔG [kJ/mol]	<i>K</i> <sub>105 °C</sub>	ΔG [kJ/mol]	<i>K</i> <sub>105 °C</sub>		
Glycerin	-22.0	1.08E+3	-18.6	3.73E+2	-25.4	3.21E+3		
Diethylenglycol	-22.7	1.34E+3	-19.3	4.63E+2	-26.1	3.99E+3		
Polyol A	-20.8	7.52E+2	-17.5	2.59E+2	-24.2	2.23E+3		

Tabelle 7.14: Berechnete Gibbs-Energien  $\Delta G$  und Gleichgewichtskonstanten für die Aktivierung der Starter Diethylenglycol, Polyol A und Glycerin durch die NHC EMIM, PPIM und BBIM.

Für die Gibbs-Energie der Starteraktivierung wurden Werte zwischen -26.1 kJ/mol und -17.5 kJ/mol gefunden. Dabei ist die Aktivierung von Diethylenglycol am schnellsten und die von Polyol A am langsamsten. Allerdings sind die Abweichungen mit unter 2 kJ/mol vernachlässigbar gering, sodass die folgende Diskussion auf den in der vorliegenden Arbeit am häufigsten verwendeten Starter Glycerin beschränkt wird. BBIM zeigt mit -25.2 kJ/mol  $\pm$  1.0 kJ/mol die kleinste, EMIM mit -21.8 kJ/mol  $\pm$  1.0 kJ/mol eine mittlere und PPIM mit -18.5 kJ/mol  $\pm$ 0.9 kJ/mol die größte Gibbs-Energie. Diese Abweichungen sind mit 6.7 kJ/mol einflussstärker. Dies stimmt auch mit den in Tabelle 7.11 (Seite 109) diskutierten Ergebnissen überein, bei denen das C-2 Proton vom PPIM am leichtesten abgespalten wird. Die aus den Gibbs-Energien berechneten Gleichgewichtskonstanten *K* haben bei 105 °C ungefähr einen Wert von 1000. Somit wird während der *in situ* Aktivierung gebildetes NHC den Starter durch die Säure/Base-Aktivierung in relevanten Mengen aktivieren. Bei einer unvollständigen Aktivierung des Initiators oder dem Vorliegen des Starters während der Aktivierung liegen auch Gleichgewichtsreaktionen zwischen dem Anion des Initiators und dem Starter entsprechend Abbildung 7.42 vor.

$$RO^{-} + HO \longrightarrow OH \xrightarrow{K} ROH + O \longrightarrow OH OH OH$$

Abbildung 7.42: Reaktionsmechanismus der Aktivierung von Glycerin durch ein Anion.

Bei dem Einsatz der NHC-Base liegen für diese Gleichgewichtsreaktion eine Gibbs-Energie von 0.2 kJ/mol und eine Gleichgewichtskonstante *K* von 0.9 bei 105 °C vor. Das dabei entstehende Wasser wird bei der Aktivierung vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt (Kapitel 7.1.3, Seite 63). Dieser Aktivierungsweg entspricht der Initiierung bei der KOH-Synthese mit dem entscheidenden Unterschied, dass kein metallenes Kation K<sup>+</sup> in der Reaktionsmischung vorliegt. Die Kaliumkationen müssen vor der Polyurethansynthese quantitativ entfernt werden, da sie eine unerwünschte katalytische Wirkung zeigen und eine Trimerisierung der Isocyanate zu Isocyanuratringen bewirken.<sup>[4]</sup> Stattdessen liegt ein metallfreies Kation vor, das selber in eine initiierende Spezies, dem NHC, überführt werden kann.

Bei der Verwendung von Dialkylimidazoliumacetaten liegt die Gleichgewichtsreaktion mit einer Gibbs-Energie von 53.6 kJ/mol und einer Gleichgewichtskonstanten *K* von  $3.92 \cdot 10^{-8}$  bei 105 °C stark aufseiten der Edukte. Also erfolgt keine weitere Aktivierung durch das Anion. In der zusätzlichen Gegenwart von PO wird Acetat propoxyliert (Kapitel 7.2.3, Seite 76). Das dabei gebildete Anion des POOAc ist eine deutlich stärkere Base und in der Lage ein Proton vom Starter zu abstrahieren. Die Gleichgewichtsreaktion hat eine Gibbs-Energie von -0.74 kJ/mol und eine Gleichgewichtskonstante K von 1.27 bei 105 °C.

Auch bei dem Einsatz von Dialkylimidazoliumcarboxylaten liegt das Abbildung 7.42 gezeigte Gleichgewicht mit einer Gibbs-Energie von 76.1 kJ/mol und einer Gleichgewichtskonstanten K von  $3.09 \cdot 10^{-11}$  bei 105 °C stark aufseiten der Edukte. Damit ist eine Aktivierung des Starters durch nicht aktivierte Dialkylimidazoliumcarboxylate ausgeschlossen. Das Reaktionsschema der Säure/Base-Reaktionen der Starteraktivierung wurde in Abbildung 7.43 zusammengefasst.



Abbildung 7.43: Reaktionsschema der Säure/Base-Reaktionen der Starteraktivierung bei der Verwendung von NHC Initiatoren am Beispiel von Glycerin.

Der Starter 1 wird von dem NHC 2 oder dem Hydroxid 3 deprotoniert und zum aktivierten Starter 6 umgesetzt. Dagegen ist die schwache Base Acetat 4 nicht in der Lage das Proton zu abstrahieren. In Gegenwart von PO wird Acetat propoxyliert und die starke Base POOAc 5 gebildet, die den Starter deprotonieren und somit aktivieren kann. Für den weiteren Verlauf des Reaktionsmechanismus hat es keinen Einfluss, ob der Starter durch das NHC, durch Hydroxid oder eine andere starke Base wie POOAc aktiviert wurde.

# 7.4.3 Propagationsreaktionen

Die mittels *N*-heterocyclischer Carbene (NHC) initiierte Polymerisation von PO verläuft nach einem anionischen Kettenwachstumsmechanismus, bei dem die Monomereinheiten an ein aktives Zentrum addieren.<sup>[32]</sup> Dabei wird zwischen dem Kettenstart, bei dem die erste Monomereinheit unter Bildung einer Polymerspezies angelagert wird, und dem Kettenwachstum, bei dem die Polymerspezies unter Anlagerung weiterer Monomereinheiten wächst, unterschieden.

## Kettenstart

Die vorliegenden Polymerspezies sind in Kapitel 7.2.1 (Seite 78) mittels der Massenspektrometrie identifiziert. Sie unterscheiden sich anhand des aktiven Zentrums, von dem die Kette gestartet wurde. Als aktive Zentren liegen je nach Aktivierungsbedingungen der aktivierte Initiator NHC, das Anion des Initiators und der aktivierte Starter vor. Als Anion wurde entweder Acetat oder Hydroxid und als Starter Glycerin, Diethylenglycol oder Polyol A eingesetzt. Die Reaktionsgleichungen der aktiven Zentren mit PO sind in Abbildung 7.44 gezeigt.



Abbildung 7.44: Reaktionsgleichungen des Kettenstarts ausgehend von NHC (oben), Acetat (mitte) und Alkoholat (unten). Die unterschiedlichen Reste der Alkoholate entsprechen von links nach rechts Wasser, Glycerin, Diethylenglycol und Polyol A.

Unabhängig von der Art des aktiven Zentrums greift dieses PO an einem Ringkohlenstoffatom an. Dabei wird der Ring geöffnet und ein Alkoholat gebildet. Bei der Synthese von PPG wird das sterisch günstigere, unsubstituierte Kohlenstoffatom unter Bildung einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung bevorzugt angegriffen und ein sekundäres Alkoholat gebildet. Zusätzlich wurden bis zu 30 % Kopf-Kopf-Verknüpfungen, bei denen ein primäres Alkoholat entsteht, gefunden.<sup>[35]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde nicht zwischen den beiden Verknüpfungsmethoden unterschieden und eine gemittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde angenommen. Dagegen wurde für die Geschwindigkeitskonstante des Kettenstarts unterschiedliche Werte in Abhängigkeit des aktiven Zentrums angenommen, da diese sich deutlich in ihrer Nukleophilie unterscheiden.

### Kettenwachstum

In allen Fällen stellt das entstehende Alkoholat selber wieder ein aktives Zentrum dar, an das weitere Monomereinheiten addieren können. Dabei ist nur die Addition der ersten Monomereinheit langsamer als die Folgenden (Kapitel 7.4.1, Seite 111). Daher gilt ab der Addition der zweiten Monomereinheit die Reaktionsgleichung der Propagation, deren allgemeiner Fall in Abbildung 7.45 gezeigt ist.



Abbildung 7.45: Reaktionsgleichung der Propagation. Der ursprüngliche Kettenstarter ist allgemein durch den Rest R dargestellt. Transferreaktionen

#### Protonentransferreaktionen

In Kapitel 7.2.1 (Seite 78) ist gezeigt, dass alle Startermoleküle während der Reaktion propoxyliert wurden, obwohl der Initiator in vierunddreißigfachem Unterschuss bezogen auf den Starter eingesetzt wurde. Diese Beobachtung ist nur durch eine Protonentransferreaktion zu erklären, bei der das aktive Zentrum stochastisch weitergereicht wird und somit jede funktionelle Gruppe zeitweise als aktives Zentrum reagieren kann. Diese Gleichgewichtsreaktion ist in Abbildung 7.46 gezeigt.



Abbildung 7.46: Allgemeine Reaktionsgleichung des Protonentransfers. Der ursprüngliche Kettenstarter ist durch den Rest R dargestellt.

Dabei abstrahiert ein Alkoholat ein Alkohol-Proton unter Bildung eines neuen Alkohols und Alkoholats.<sup>[37]</sup> Das neu entstandene Alkoholat ist selber ein aktives Zentrum und kann weitere Monomereinheiten addieren. Der Protonentransfer ist eine der schnellsten Reaktionen im gesamten Reaktionsmechanismus.<sup>[36]</sup>

### Umesterungsreaktionen

Zusätzlich sind in Kapitel 7.2.1 (Seite 78) auch Polymerspezies identifiziert wurden, die nicht alleine durch den bisher diskutierten Propagationsmechanismus entstehen können. Lineare PPG, die beiderseitig durch eine Hydroxygruppe terminiert sind, können nach dem bisher diskutierten Mechanismus ausgehend von als Starter agierenden Hydroxidionen gebildet werden. Allerdings wurde diese Polymerspezies auch bei Versuchen mit 1,3-Dialkylimidazoliumacetaten (RRIM-OAc) unter strengem Wasserausschluss detektiert, sodass sie auch über einen anderen Reaktionsmechanismus gebildet werden muss. Zusätzlich liegen bei der Verwendung von RRIM-OAc auch Polymere in der Reaktionslösung vor, die teilweise von Acetatgruppen terminiert sind.

In Kapitel 7.1.1 (Seite 57) ist gezeigt, dass eine vollständige Aktivierung von RRIM-OAc selbst nach 90 h nicht möglich ist. Daher liegen in der Reaktionsmischung Acetationen vor, die als Starter agieren. Das entstehende lineare Produkt ist durch eine Acetatgruppe und eine Hydroxy-gruppe terminiert. Anschließend kann durch die in Abbildung 7.47 gezeigte Umesterung die Acetatgruppe auf ein anderes Molekül übertragen werden.



Abbildung 7.47: Übertragung der terminalen Acetatgruppe während einer Umesterungsreaktion.

Als Nukleophil wurde exemplarisch auch ein acetatgestartetes Produkt gewählt, bei dessen Reaktion ein doppelt acetat-terminiertes Produkt erhalten wird. Praktisch kann die Reaktion jedoch von einem beliebigen Nukleophil ausgehen. Dabei ist die Verteilung der Acetatgruppen rein stochastisch und unabhängig von der Propagation. Dieser Mechanismus erklärt die Anwesenheit von sowohl dem doppelt hydroxid-terminierten als auch der zusätzlich acetat-terminierten Produkten.

# 7.4.4 Deaktivierungsreaktionen

### **Gezielte Abbruchreaktion**

Die gezielte Abbruchreaktion der anionischen Polymerisation von PO erfolgt in der Industrie oft durch die Zugabe von Wasser.<sup>[106]</sup> Dabei greift in Abbildung 7.48 das Alkoholat nukleophil ein Proton vom Wasser unter Bildung des Alkohols und Hydroxid an. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit einer Säure neutralisiert.



Abbildung 7.48: Reaktionsgleichung der Abbruchreaktion der Polymerisation von PO mit Wasser.

### Allylbildung

Bei der KOH katalysierten Polymerisation von PO wurde von Pierre die Bildung von Allyl- und Propenylethern beobachtet.<sup>[3]</sup> Diese reagieren während der Polymerisation als monofunktionelles aktives Zentrum. Der genaue Mechanismus ist in Kapitel 4.1.2 (Seite 15) beschrieben. Das dabei gebildete Polymer ist mit den in Kapitel 7.2.1 (Seite 78) gezeigten Untersuchungen nicht detektiert worden. Dementsprechend treten diese Deaktivierungsreaktionen bei dem Einsatz von NHC nicht auf.

#### **Hofmann-Eliminierung**

Eine naheliegende Deaktivierungsreaktion der NHC ist die Abspaltung der Stickstoffsubstituenten. In Kapitel 7.1 (Seite 59) ist die Abspaltung durch thermische Belastung beschrieben. Für PPIM-OAc liegt diese Zersetzungstemperatur mit 245 °C deutlich höher als die notwendige Aktivierungstemperatur von 118 °C, sodass die rein thermische Abspaltung der Stickstoffsubstituenten unter industriell relevanten Reaktionsbedingungen keine Rolle spielt. In Gegenwart von Basen ist jedoch eine Abspaltung bereits bei geringeren Temperaturen möglich. Hofmann beschrieb 1851 eine Eliminierungsreaktion<sup>[164]</sup> bei der ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin zunächst mit einem Alkylierungsmittel zu einem quartären Ammoniumsalz umgesetzt wird. Anschließend wird das Produkt mit Silberhydroxid<sup>[165]</sup> oder einem Ionentauscher<sup>[166]</sup> in ein Ammoniumhydroxid überführt. Die eigentliche Eliminierung erfolgt anschließend bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C. Sie verläuft nach einem bimolekularen Mechanismus, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Base der quartären Ammoniumverbindung abhängt.<sup>[165]</sup> Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Vorläuferverbindungen der NHC sind quartäre Ammoniumverbindungen und dementsprechend mögliche Ausgangsverbindungen für die in Abbildung 7.49 gezeigte Hofmann-Eliminierung.



Abbildung 7.49: Reaktionsgleichung der Hofmann-Eliminierung von ausgehend von PPIM gestarteten Polymeren. P und P<sub>2</sub> sind die Polymerketten.

Die während der Polymerisation auftretenden aktiven Zentren greifen ein  $\beta$ -Proton der Ringstickstoffsubstituenten an. Bei Anwesenheit mehrerer  $\beta$ -Protonen verläuft die Reaktion nach der Hofmann-Regel und es entsteht ein Alken mit einer terminalen Doppelbindung.<sup>[165]</sup> Das Auftreten der Hofmann-Eliminierung während der Polymerisation von PO wurde von Maksimović untersucht.<sup>[85]</sup>

Die von Maksimović<sup>[85]</sup> gewählten Reaktionsbedingungen sind mit den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit vergleichbar. Der Starter Glycerin und die Vorläuferverbindung wurden in dem Reaktor vorgelegt und *in situ* bei 140 °C für eine Stunde im Vakuum aktiviert. Dabei wurden die Acetatsalze 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc), 1,3-Diisopropylimidazoliumacetat (*i*P*i*PIM-OAc) und 1,3-Dibutylimidazoliumacetat (BBIM-OAc) untersucht. Die anschließende Reaktion erfolgte bei 105 °C, 130 °C oder 155 °C Außenmanteltemperatur unter einer 10.0 bar Argonatmosphäre. Jeweils 41.5 g (715 mmol) PO wurden in Abständen von 2 h dosiert. Die Reaktion wurde durch Abkühlen des Reaktors beendet. Dabei wurden Monomerumsätze von 40 g/100g  $\pm$  13 g/100g erreicht. Nach abgeschlossener Reaktion wurde die Gasphase mittels einer aufwendigen Apparatur mit mehreren Kühlfallen aufgefangen und Argon von weiteren, während der Reaktion entstandenen Gasen, abgetrennt. Die Gase wurden mit mittels der Gaschromatografie (GC) und GC-MS analysiert. Dabei konnten zweifelsfrei die Abbauprodukte der Hofmann-Eliminierung nachgewiesen werden. Bei Verwendung von PPIM-OAc und *¡P<sub>i</sub>*PIM-OAc wurde Propen und bei BBIM-OAc wurde Buten gefunden. Zusätzlich wurden PO und Argon detektiert.<sup>[85]</sup>

Nach diesen Ergebnissen sollten auch NHC mit Ethylsubstituenten von der Hofmann-Eliminierung betroffen sein. In der Literatur wird berichtet, dass Ethen eine bevorzugte Abgangsgruppe ist, da drei  $\beta$ -Protonen vorliegen.<sup>[165]</sup> Methylsubstituenten weisen dagegen keine  $\beta$ -Protonen auf, sodass die Hofmann-Eliminierung nicht stattfinden kann. Stattdessen würde wahrscheinlich eine Substitution ablaufen, die die Konkurrenzreaktion zu der Eliminierung darstellt.<sup>[85]</sup>

Zusätzlich wurden von Maksimović Untersuchungen zur Klärung, ob die Hofmann-Eliminierung während des Aktivierungsschritts oder der eigentlichen Polymerisation stattfindet, durchgeführt. Während der Aktivierung konnte die Hofmann-Eliminierung nicht nachgewiesen werden, obwohl eine größere Aktivierungstemperatur als Reaktionstemperatur gewählt wurde. Dementsprechend ist das Acetation nicht basisch genug und eine während der Polymerisation gebildete Spezies reagiert als entscheidende Base.<sup>[85]</sup> Dies steht im Einklang mit den in Kapitel 7.4.1 (Seite 103) gezeigten Ergebnissen, die zeigen, dass Acetat erst nach der Addition von PO eine ausreichende Basenstärke erreicht.

Eine quantitative Bestimmung der durch die Hofmann-Eliminierung entstehenden Gase ist Maksimović nicht gelungen. Dadurch konnten keine Rückschlüsse auf Abhängigkeiten mit der Temperatur, der Initiatorkonzentration oder anderer Einflussfaktoren gezogen werden.<sup>[85]</sup>

# 7.5 Kinetische Modellierung des Reaktionsmechanismus

Für eine breite industrielle Anwendung der *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) für die Polymerisation von Polypropylenglycolen (PPG) ist eine Optimierung der Reaktionsbedingungen notwendig. Die dafür notwendige Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist in Kapitel 7.4 (Seite 103) beschrieben. Dieser Mechanismus soll in ein mathematisches Modell implementiert und so auf seine Plausibilität überprüft werden. Anschließend kann mit dem Modell eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für den industriellen Einsatz erfolgen.

Für die mathematische Modellierung und dynamische Simulation von Polymerisationen hat sich die Computersoftware Predici<sup>®</sup> etabliert. Die integrierte Galerkin h-p-Methode ermöglicht eine ressourcenschonende Berechnung kompletter Molmassenverteilungen. In Predici<sup>®</sup> wird zwischen niedermolekulare Substanzen und Polymerspezies unterschieden. Dabei ermöglicht Predici<sup>®</sup> das Simulieren der genauen Verteilung der Polymerspezies (Verteilungsmodus) oder nur der Momente der Verteilungen (Momentmodus). Der Verteilungsmodus gibt Informationen über die Konzentration in Abhängigkeit der Kettenlänge jeder Polymerspezies und somit die genaue Form der jeweiligen Polymerverteilung. Aus den Momenten der Verteilung können dagegen nur Durchschnittsgrößen wie die zahlenmittlere Molmasse, die gewichtsmittlere Molmasse und der Polydispersitätsindex (PDI) berechnet werden. Allerdings bietet der Momentmodus den Vorteil, dass die Simulation bei dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellten Modell mehr als viermal so schnell abläuft. Dies ist besonders bei Parameterschätzungen, bei denen sehr viele Berechnungen durchgeführt werden, von Vorteil.

## Modellannahmen

Chemische Reaktionen sind sehr komplex und für eine exakte Abbildung wird ein ebenso komplexes Computermodell benötigt. Dies verursacht auch bei modernen Computern lange Rechenzeiten. Stattdessen werden vereinfachte Approximationsmodelle verwendet, die die Reaktion noch ausreichend gut beschreiben, aber nur minimale Ressourcen verbrauchen.<sup>[131]</sup>

Bei der Modellentwicklung zur Beschreibung der mittels NHC initiierten Polymerisation von Propylenoxid (PO) wurden folgende Annahmen getroffen.

- Eine ideale Durchmischung des Reaktionsmediums liegt vor.
- Die Gasphase wird nicht berücksichtigt. PO ist vollständig in der flüssigen Phase gelöst.
- Die Reaktionsführung ist isotherm. Bei dem Vergleich mit experimentellen Daten wurde der experimentell bestimmte Temperaturverlauf eingesetzt.
- Es liegen keine Kettenlängen- und Umsatzabhängigkeiten der Propagationsreaktion vor.
- Polaritätsänderungen während der Reaktion haben keinen Einfluss.
- Es gibt keine Terminierungsreaktionen (lebende Polymerisation).

- Protonenaustauschreaktionen können über eine komplexe Propagationsgeschwindigkeitskonstante dargestellt werden.
- Umesterungsreaktionen verursachen eine statistische Verteilung der Acetatgruppe.

## 7.5.1 Implementierung des Reaktionsmechanismus in Predici

Der Reaktionsmechanismus wird in Predici<sup>©</sup> in Form von Modulen implementiert, die jeweils einen einzelnen Reaktionsschritt abbilden.<sup>[167]</sup> Dabei wird zwischen niedermolekularen Substanzen und Polymerverteilungen unterschieden. Im Folgenden sind Polymerverteilungen durch einen Index gekennzeichnet, der die Kettenlänge angibt. Der Index n symbolisiert eine beliebige Kettenlänge. Damit das Computermodell das Experiment in ausreichender Genauigkeit wiedergibt, ist eine vollständige Kenntnis des Reaktionsmechanismus mit allen auftretenden Reaktionsschritten Voraussetzung. Ein erster Reaktionsmechanismus der durch NHC initiierten Polymerisation von Epoxiden wurde von Raynaud vorgeschlagen.<sup>[9]</sup> Allerdings ist dessen Aufklärung nicht gänzlich abgeschlossen.<sup>[11]</sup> In Kapitel 7.4 (Seite 103) erfolgt die Aufklärung des Mechanismus in einzelne Reaktionsschritte unterteilt. Der Mechanismus kann in die fünf Kategorien Initiation, Protonentransfer, Propagation, Umesterung und Deaktivierung eingeteilt werden. Dabei wird die Initiation in zwei Abschnitte unterteilt. Im Ersten werden die aktiven Zentren für das Kettenwachstum und im Zweiten die Ketten selber gebildet (Kapitel 4.1.2, Seite 13).

### **Initiation (Aktivierung)**

Die als Initiator eingesetzten NHC agieren als aktive Zentren bei der Polymerisation. Die Anzahl der aktiven Zentren wird direkt durch die eingesetzte Initiatormenge bestimmt. Die NHC werden *in situ* vor der Reaktion aus Vorläuferverbindungen gebildet. Eine praktikable Möglichkeit dafür ist das Erhitzen von NHC-Basen oder Acetatsalzen. Das dabei entstehende Nebenprodukt Wasser beziehungsweise Essigsäure wird destillativ aus dem System entfernt. Der Mechanismus der Initiatoraktivierung ist in Kapitel 7.4.1 (Seite 103) detailliert untersucht. Diese Gleichgewichtsreaktion ist in Tabelle 7.15 gezeigt.

Tabelle 7.15: Reaktionsgleichung und Geschwindigkeitskonstante der NHC-Aktivierung. Die aktiven Zentren sind mit einem \* markiert.

Aktivierung	Reaktionsgleichung	Konstante		
NHC	Imidazolium + Anion*	⇒ NHC*	+ Säure	k <sub>d</sub>

Aufgrund der unterschiedlichen Basenstärke von Hydroxid und Acetat verschiebt sich das Gleichgewicht der Aktivierungsreaktion in Abhängigkeit der eingesetzten Vorläuferverbindung. Bei der Verwendung der NHC-Base wird eine vollständige Aktivierung erreicht und sowohl das Anion als auch die entstehende Säure Wasser komplett aus dem System entfernt. In diesem Fall kann in Predici<sup>©</sup> der aktivierte Initiator direkt eingesetzt werden. Dies hat den Vorteil, dass in

dem mathematischen Modell die Modellierung der NHC-Bildung und somit die experimentell schwer zugängliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k<sub>d</sub> entfällt.

Bei der Verwendung der Acetatsalze als Initiator wird keine vollständige Aktivierung der Vorläuferverbindung erreicht. Zwar findet diese auch während der Polymerisation statt, jedoch ist sie im direkten Vergleich zu den anderen Reaktionen deutlich langsamer, sodass sie vernachlässigt werden kann. Aufgrund der Protonentransferreaktionen wird das übrige Imidazolium trotzdem aktiviert. Statt einer Modellierung des Aktivierungsschritts können verschiedene Aktivierungsgrade direkt in dem Modell abgebildet werden. Im direkten Vergleich zeigen die mathematischen Modelle mit und ohne modellierten Aktivierungsschritt gleiche Ergebnisse. Dadurch kann auch in diesem Fall auf eine Modellierung der NHC-Bildung verzichtet werden.

Es wurden zwei verschiedene Reaktionswege der Starteraktivierung untersucht. Raynaud schlug eine vorgelagerte Reaktion des NHC mit PO vor.<sup>[9]</sup> Dieser Reaktionsschritt entspricht einem Kettenstart und ist im nächsten Abschnitt diskutiert. Das propoxylierte NHC CP<sub>n</sub> reagiert mit dem Starter unter Bildung einer formal vom Starter gestarteten Polymerspezies SP<sub>n</sub> und dem Imidazolium. Beim zweiten Reaktionsweg liegt zwischen dem NHC und dem Starter ein Säure/Base-Gleichgewicht vor. Die zu erwartenden Gleichgewichtskonstanten sind in Kapitel 7.4.3 (Seite 114) berechnet. Die Aktivierung des NHC kann in Gegenwart des Starters durchgeführt werden. In dem Fall stellt sich das Gleichgewicht bereits während der Aktivierung ein. Die Reaktionsschritte der beiden Aktivierungswege sind in Tabelle 7.16 gezeigt.

Starterakt.	Reaktionsgleichung		Konstante
Säure/Base	NHC* + Starter → Imidazoliu	m + Starter*	$k_{aC} \bullet f(S)$
	Anion <sup>∗</sup> + Starter → Säure	+ Starter*	$k_{aA} \bullet f(S)$
Raynaud <sup>[9]</sup>	$CP_n^*$ + Starter $\longrightarrow$ Imidazoliu	$m + SP_n^*$	$k_{aR} \bullet f(S)$

Tabelle 7.16: Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitskonstanten der Starteraktivierung. Die aktiven Zentren sind mit einem \* markiert.

Als Starter werden bei der Synthese von PPG mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt. Für das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz ist die Konzentration der Hydroxygruppen relevant. Im mathematischen Modell wird stattdessen die Konzentration des Starters eingesetzt. Um diesen Unterschied zu korrigieren, wird bei allen den Starter betreffenden Reaktionsschritten die Geschwindigkeitskonstante mit der Alkoholfunktionalität des Starters f(S) multipliziert.

### **Initiation (Kettenstart)**

Im zweiten Abschnitt der Initiation werden die Ketten gebildet. Als Kettenstarter können der Starter, das NHC und das Anion agieren. Dabei reagiert eines der in Tabelle 7.17 aufgelisteten

aktiven Zentren mit dem Monomer PO unter Bildung einer Polymerspezies, auf die das aktive Zentrum übertragen wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von dem jeweiligen aktiven Zentrum ab (Kapitel 7.4.1, Seite 103). Die Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitskonstanten der Kettenstartreaktionen sind in Tabelle 7.17 aufgelistet.

Kettenstart	Reaktionsgleichung		Konstante
Starter	Starter* + PO	$\rightarrow$ SP <sub>1</sub> * + SF	$k_{S} \bullet [-OH] \bullet f(S)$
NHC	NHC* + PO	$\rightarrow$ CP <sub>1</sub> * + CF	$k_{C} \bullet [-OH]$
Anion	Anion* + PO	$\rightarrow$ PA <sub>1</sub> * + AF	$k_A \bullet [-OH]$

Tabelle 7.17: Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitskonstanten der Kettenstartreaktionen.

Neben der aktiven Kette wird in dem mathematischen Modell eine niedermolekulare Substanz gebildet. Dieses Fragment nimmt an keiner weiteren Reaktion teil, bietet aber zwei Vorteile. Zum einen kann über die Konzentration berechnet werden, wie oft der Reaktionsschritt stattgefunden hat. Zum anderen wird eine ausgeglichene Massenbilanz gewährleistet. In Predici<sup>©</sup> wird die Molmasse der Polymerspezies über die Summe der Monomermolmassen multipliziert mit der Kettenlänge berechnet. Dies berücksichtigt jedoch nicht die Molmasse des Starters, der mit in der Kette eingebaut ist. Das Fragment trägt diese Molmasse und gleicht so die Massenbilanz aus.

Der Kettenstart und die Propagation erfolgen nur in Anwesendheit eines Alkohols (Kapitel 4.1.2, Seite 13). Der Alkohol ist allerdings in der Reaktionsgleichung des Modells nicht enthalten. Für die Berücksichtigung der Alkoholkonzentration wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante jeweils mit der Konzentration der Hydroygruppen multipliziert.

### Protonentransferreaktionen

Der bisher implementierte Reaktionsmechanismus ermöglicht nur eine Bildung von Ketten ausgehend von den aktiven Zentren. Dabei wird die Anzahl der aktiven Zentren durch die eingesetzte Initiatormenge festgelegt und pro Initiatormolekül genau ein aktives Zentrum gebildet. Bei der Polymerisation wird jedoch beobachtet, dass ausgehend von allen möglichen Startern eine Kette gebildet wird. Dazu wird durch eine Protonentransferreaktion das aktive Zentrum übertragen. Diese Gleichgewichtsreaktion erfolgt rein statistisch, ist unabhängig von der Art des Startermoleküls oder der Kettenlänge des Polymers, ist eine der schnellsten im gesamten Reaktionsmechanismus<sup>[36]</sup> und führt zu einer engen poissonschen Molmassenverteilung.<sup>[16]</sup>

Die Implementation aller Protonentransferreaktionen in das mathematische Modell führt zu sehr vielen Modulen. Dadurch wird das Modell deutlich unflexibler, weniger robust und benötigt eine über dreißigfach längere Rechenzeit. Um das Differenzialgleichungssystem zu reduzieren, wurde stattdessen mit einer komplexen Propagationsgeschwindigkeitskonstante gerechnet, die durch die Gleichgewichtskonstante der Protonentransferreaktionen beschrieben ist (Kapitel 5.1, Gleichung 5.16, Seite 33). Damit diese für Arrheniusbedingungen gültig ist, muss das Gleichgewicht der Protonentransferreaktion stark auf einer Seite liegen und eine Spezies deutlich schneller reagieren als die andere. Bei dem vorliegenden System liegt das Gleichgewicht deutlich aufseiten der inaktiven Spezies, die im Gegensatz zu den aktiven Zentren keine Propagationsreaktionen eingehen. Somit sind beide Bedingungen erfüllt.

Da die aktive Spezies in deutlich geringerer Konzentration vorliegt, wird für die komplexe Propagationsgeschwindigkeitskonstante *k* der Ausdruck  $k = k_{prop} \cdot K$  erhalten. Die Gleichgewichtskonstante *K* ist durch das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 5.17, Seite 34) beschrieben. Sie wird aus der Konzentration aller aktiven Kettenenden geteilt durch die Konzentration aller inaktiven Kettenenden berechnet. Dazu wurden die einzelnen aktiven beziehungsweise inaktiven Spezies in Predici<sup>©</sup> aufsummiert. Dabei bleibt die Anzahl der Spezies jeweils konstant und die Konzentration ändert sich nur durch die Volumenänderung aufgrund der Monomerdosierung und der Polymerisationsreaktion.

Dieser Weg der Berechnung der Gleichgewichtskonstante *K* hat allerdings den Nachteil, dass bereits zu Start der Simulation die maximale Anzahl der aktiven Kettenenden vorliegt. Dadurch entstehen Probleme bei der Berechnung der Starterinitiation. Während der Aktivierung wird zwischen aktiviertem und nicht aktiviertem Starter unterschieden. Diese Unterscheidung ist für die Implementierung der Aktivierungsreaktion und die Abbildung verschiedener Aktivierungsgrade wichtig. Bei der anschließenden Kettenstartreaktion reagiert der aktivierte Starter mit einer Propagationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{prop}$  und der nicht aktivierte Starter unter Berücksichtigung der Protonentransferreaktion mit der komplexen Propagationsgeschwindigkeitskonstante k $= k_{prop} \cdot K$ . Wenn nun alle aktiven Zentren zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K berücksichtigt werden, wird der aktivierte Starter doppelt berücksichtigt und der Starter reagiert insgesamt zu schnell. Das Gleiche gilt für die beiden Paare Anion/Säure und NHC/Imidazolium.

Stattdessen wird für die Berechnung der Konzentration der aktiven Zentren nur die Polymerspezies berücksichtigt, die beim Kettenstart ausgehend von einem aktiven Zentrum nach den in Tabelle 7.17 gezeigten Reaktionsgleichungen gebildet wird. Allerdings trägt im Modell dadurch nicht mehr die Polymerspezies, sondern das entstehende Fragment das aktive Zentrum. Die resultierenden Reaktionsgleichungen für den Kettenstart sind in Tabelle 7.18 gezeigt.

Kettenstart	Reaktion	nsgleichun	g		Konstante
Starter	Starter*	+ PO	$\rightarrow$ SP <sub>1</sub>	+ SF*	$k_S \bullet [\text{-OH}] \bullet f(S)$
NHC	NHC*	+ PO	$\rightarrow$ CP <sub>1</sub>	+ CF*	$k_{C} \bullet [-OH]$
Anion	Anion*	+ PO	$\rightarrow$ PA <sub>1</sub>	$+ AF^*$	$k_A \bullet [-OH]$
Starter	Starter	+ PO	$\rightarrow$ SP <sub>1</sub>	+ SF	$k_{S}\bullet [\text{-OH}]\bullet f(S)\bullet K$
NHC	NHC	+ PO	$\rightarrow$ CP <sub>1</sub>	+ CF	$k_C \bullet [\text{-OH}] \bullet K$
Anion	Anion	+ PO	$\rightarrow$ PA <sub>1</sub>	+ AF	$k_A \bullet [-OH] \bullet K$

Tabelle 7.18: Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitskonstanten der Kettenstartreaktionen nach erfolgter Implementierung der Protonentransferreaktionen.

Die drei Reaktionsgleichungen in der oberen Hälfte der Tabelle beschreiben den Kettenstart ausgehend von einem aktiven Zentrum und ersetzen die Gleichungen aus Tabelle 7.17. Das aktive Zentrum wird dabei im Modell auf die gebildeten Fragmente übertragen, die für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K verwendet werden. Die drei unteren Reaktionsgleichungen repräsentieren die Protonentransferreaktionen, die zu der Bildung weiterer Kettenstarter durch Übertragung des aktiven Zentrums führen. Zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration der Fragmente null. Dadurch hat auch K einen Wert von null und somit ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit der drei unteren Reaktionsgleichungen null. Erst mit erfolgtem Kettenstart ändert sich der Wert von K, bis er bei vollständigem Verbrauch der aktiven Zentren maximalen Wert erreicht. Bei diesem Grenzwert finden die den drei oberen Reaktionsgleichungen nicht mehr statt.

Die Herkunft der Polymerspezies hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Propagation. Daher führt unabhängig davon, ob die Polymerspezies von einem Starter mit aktivem oder inaktivem Zentrum gestartet wurde, der Kettenstart im mathematischen Modell zu der gleichen Polymerspezies. Auch der Einfluss der Art des Starters auf die Propagationsgeschwindigkeit ist vernachlässigbar, da er bereits nach Addition der ersten Monomereinheit stark abnimmt (Kapitel 7.4.1, Seite 111). Trotzdem wurde in dem mathematischen Modell zwischen Polymerspezies in Abhängigkeit ihres Starters unterschieden. Dadurch können unterschiedliche Starterfunktionalitäten berücksichtigt werden und eine Verfolgung des Starters ist möglich. Im Experiment wurde gezeigt, dass die Molmassenverteilung der Polymerspezies von der Funktionalität des Starters vorgegeben wird (Kapitel 7.2.3, Seite 76). Diese wurde berücksichtigt, indem die Geschwindigkeitskonstanten der Propagationsreaktionsschritte mit der Starterfunktionalität multipliziert wurden.

### **Propagation**

Bei der Propagation findet das Wachstum der aktiven Ketten statt. Dabei reagiert das Monomer mit einer Polymerspezies zu der gleichen Polymerspezies, die um eine Monomereinheit verlängert ist. Die Reaktionsgleichungen des Kettenwachstums der in Tabelle 7.17 gebildeten Ketten sind in Tabelle 7.19 gezeigt.

Propagation	Reakti	Reaktionsgleichung				Konstante
Starter	SP <sub>n</sub>	+ PO	$\rightarrow$	SP <sub>n+1</sub>	+ PF	$k_{prop} \bullet [\text{-OH}] \bullet f(S) \bullet K$
NHC	CP <sub>n</sub>	+ PO	$\rightarrow$ (	CP <sub>n+1</sub>	+ PF	$k_{prop} \bullet [-OH] \bullet K$
Anion	$PA_n$	+ PO	→ ]	$PA_{n+1}$	+ PF	$k_{prop} \bullet [-OH] \bullet K$

Tabelle 7.19: Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitskonstanten der Propagationsreaktionen.

Der Einfluss des Starters auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Propagation nimmt nach Addition der ersten Monomereinheit stark ab (Kapitel 7.4.1, Seite 111). Im weiteren Reaktionsverlauf ist die Geschwindigkeit im Wesentlichen unabhängig von der Kettenlänge.<sup>[63]</sup> Darum wird für die Propagation unabhängig von dem Starter der Polymerspezies die gleiche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verwendet. Dabei wird nicht zwischen aktiven und inaktiven Polymerspezies unterschieden. Stattdessen werden nur die inaktiven Spezies unter Verwendung der komplexen Propagationsgeschwindigkeitskonstante eingesetzt, um die Protonentransferreaktion zu berücksichtigen. Zusätzlich werden die Alkoholkonzentration und die Starterfunktionalität berücksichtigt.

Neben der um eine Monomereinheit verlängerten Polymerspezies wird in dem mathematischen Modell ein Polymerfragment gebildet. Diese Fragmente haben eine Molmasse von null, nehmen an keinem Reaktionsschritt teil und haben allgemein keinen Einfluss auf die Simulation. Sie werden einzig für die Berechnung, wie oft der jeweilige Propagationsschritt stattgefunden hat, genutzt.

### Umesterung

Neben den in Tabelle 7.19 gebildeten Polymeren wurden bei dem Einsatz von Acetatsalzen weitere Polymerverteilungen detektiert, die durch Umesterungen gebildet werden. Der genaue Mechanismus und die Reaktionsgleichung sind in Kapitel 7.4 (Seite 116) diskutiert. Die Umsetzung in Predici<sup>©</sup> führt zu neun Reaktionsgleichungen. Dabei reagiert jeweils eine Verteilung mit einer Acetatendgruppe mit einer ohne einer Acetatendgruppe. Die dabei beteiligten Reaktionsspezies sind in Tabelle 7.20 aufgelistet. Die Geschwindigkeitskonstante der Umesterung  $k_{trans}$  ist unabhängig von dem ursprünglichen Startertyp der Verteilungen gleich groß.

Umesterung	Ohne Acetat	Mit Acetat	Konstante
Starter	SP <sub>n</sub>	SPA <sub>n</sub>	
NHC	CP <sub>n</sub>	CPA <sub>n</sub>	$k_{trans} \bullet f(S)$
Anion	P <sub>n</sub>	PA <sub>n</sub>	

Tabelle 7.20: Reaktionspartner der Umesterung. Eine Verteilung ohne Acetatendgruppe reagiert jeweils mit einer mit Acetatendgruppe, sodass insgesamt neun Reaktionsgleichungen vorliegen.

Starter mit einer größeren Alkoholfunktionalität als eins können auch mehr als eine Acetatendgruppe tragen. In dem Modell werden allerdings nur Verteilungen mit keiner oder einer Acetatendgruppe beschrieben. Stattdessen wird die Geschwindigkeitskonstante mit der Alkoholfunktionalität des Starters f(S) multipliziert. Dadurch wird nicht die Konzentration der jeweiligen Polymerspezies, sondern die Konzentration der Endgruppen berechnet. Die Verteilung der Acetatendgruppen verläuft dabei rein statistisch, sodass die Konzentrationen der jeweiligen Polymerspezies durch die Rezeptur festgelegt sind.

#### Geschwindigkeitskonstanten

Nicht nur ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der NHC initiierten Polymerisation von PO nicht abgeschlossen,<sup>[11]</sup> sondern auch über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist wenig Literatur verfügbar. Meisel hat 2016 belastbare Geschwindigkeitskonstanten für die Propagation nach pseudo erster Ordnung und für eine Deaktivierung nach erster Ordnung bestimmt.<sup>[137]</sup> Dafür wurden Semibatch-Versuche durchgeführt, bei denen PO über einen Zeitraum von bis zu 4 h dosiert wurde. Über eine Inline-Reaktionsverfolgung mittels der IR-Spektroskopie wurde der Verlauf der PO-Konzentration über die gesamte Reaktionszeit ermittelt. Mit einer aus der Stoffbilanz für Semibatch-Reaktionen entwickelten Methode wurden die Geschwindigkeitskonstanten für Temperaturen zwischen 93 °C und 119 °C für den Bereich ab 5000 Sekunden nach Reaktionsstart bis Reaktionsende ermittelt. Für die Bruttopropagationsgeschwindigkeit wurde eine Aktivierungsenergie von 43.9 kJ/mol und ein präexponentieller Faktor A<sub>0</sub> von 14.8 · 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> und für die Deaktivierungsgeschwindigkeit eine Aktivierungsenergie von  $3.00 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup> bestimmt.<sup>[137]</sup> Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden für die folgenden Berechnungen angenommen.

Der Aktivierungsgrad der Vorläuferverbindung wurde im Modell vorgegeben. Dadurch entfällt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_d$  aus dem Modell. Für die Aktivierung des Starters wurden zwei Reaktionsmechanismen implementiert. Die Säure/Base-Aktivierung wurde über die in über die in Kapitel 7.4.2 (Seite 111) berechneten Gleichgewichtskonstanten abgebildet. Für die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden sehr hohe Werte angenommen, sodass sich das Gleichgewicht andauernd sofort einstellt. Die von Raynaud<sup>[9]</sup> vorgeschlagene

Starteraktivierung führt zu einer vom Starter gestarteten Polymerspezies und dem Imidazolium. Im mathematischen Modell wird die Vereinfachung angenommen, dass stattdessen die Kette auf dem NHC verbleibt. Dadurch ist diese Starteraktivierung formal eine Protonentransferreaktion und es wird kein zusätzlicher Reaktionsschritt mit der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante benötigt. Durch diese Vereinfachung haben die NHC gestarteten Polymerspezies eine zu große Kettenlänge. Allerdings wird durch die Protonentransferreaktion die Kettenlänge wieder angepasst und der Fehler liegt selbst bei kurzen Reaktionszeiten bei unter einer Monomereinheit pro Kette. Bei langen Reaktionszeiten führt die Vereinfachung zu keinem signifikanten Unterschied.

Durch die geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen wurden Reaktionsschritte mit weiteren unbekannten Geschwindigkeitskonstanten eliminiert. Bei Einsatz der NHC-Base 1-Ethyl-3methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) wird eine vollständige Aktivierung erreicht. Dadurch liegen in der Reaktionsmischung keine Anionen der Vorläuferverbindung vor und die Reaktionsschritte des durch Anionen initiierten Kettenstarts und die der Umesterungen entfallen.

Die übrigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden mit dem mathematischen Modell gefittet. Für die folgenden Berechnungen sind nur die beiden Geschwindigkeitskonstanten des durch das NHC und durch den Starter initiierten Kettenstarts relevant. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden anhand des zeitabhängigen Konzentrationsverlaufs von PO angepasst. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels der IR-Spektroskopie mit dem in Kapitel 7.2.2 (Seite 70) beschriebenen Modell.

### 7.5.2 Validierung des Reaktionsmechanismus

Die Validierung des Reaktionsmechanismus erfolgte durch den Vergleich der Modellergebnisse mit experimentell bestimmten Versuchsdaten. Mit der IR-Spektroskopie (Kapitel 7.2.2, Seite 70), der GPC (Kapitel 7.2.3, Seite 77) und der MALDI-ToF-MS (Kapitel 7.2.3, Seite 79) sind drei Methoden zur verlässlichen Generierung experimenteller Daten etabliert. Dabei ist das Modell der IR-Spektroskopie besonders gut geeignet, da es einen Abgleich über den gesamten Reaktionsverlauf ermöglicht. Ein Vergleich mit GPC- und MS-Daten ist dagegen nur am Reaktionsende oder nach erfolgter Probenahme möglich. Letztere stellt jedoch immer einen Eingriff in die Reaktion da, der auch im mathematischen Modell zusätzlich implementiert werden müsste, und darum vermieden wurde.

Für die Validierung wurde eine mittels EMIM-OH initiierte Reaktion gewählt, bei der eine vollständige Aktivierung des Initiators erreicht wurde. Dadurch entfallen der vom Anion initiierte Kettenstart und die Umesterungsreaktionen und das mathematische Modell wird vereinfacht. Für die Reaktion wurden 1.55 g (12.1 mmol) EMIM-OH, 183 g (407 mmol) Polyol A und 190 g (3.28 mol) PO eingesetzt. Das Monomer wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.864 g/min dosiert und die Reaktion bei einer Temperatur von 107 °C durchgeführt.

#### Diskussion der Starteraktivierung

Für die Aktivierung des Starters wurden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen postuliert. Die beiden zugehörigen Mechanismen sind in Kapitel 7.4.2 (Seite 111) diskutiert. Von Raynaud wurde eine nukleophile Starteraktivierung durch propoxyliertes NHC vorgeschlagen.<sup>[9]</sup> Dabei reagiert das NHC in einer vorgelagerten Reaktion mit PO und wird so propoxyliert. Alternativ wurde eine Säure/Base-Aktivierung vorgeschlagen. Dabei liegen das NHC und der aktivierte Starter in einem Gleichgewicht vor, sodass der aktivierte Starter bereits zu Reaktionsbeginn mit PO reagieren kann. Beide Aktivierungsmechanismen wurden in das Modell implementiert und in Abbildung 7.50 anhand des von den Modellen berechneten und dem experimentell bestimmten Verlauf des Monomeranteils miteinander verglichen.



Abbildung 7.50: Vergleich des experimentell bestimmten Monomeranteils (graue Linie) mit dem mathematischen Modell (Aktivierung nach Raynaud: schwarze, durchgezogene Linie; Säure/Base-Aktivierung: schwarze, gestrichelte Linie)

Beide Modelle bilden den Verlauf des Monomeranteils während der Initiation in den ersten 90 min der Reaktion sehr gut ab. Anschließend weichen die Modelle jedoch von dem Experiment deutlich ab. Im Experiment sinkt die Bruttopropagationsgeschwindigkeit, wodurch der Monomeranteil steigt. Dagegen bleibt er in den Modellen nahezu konstant. In den Modellen wird die Propagationsgeschwindigkeit nur durch die Alkoholkonzentration beeinflusst. Durch die Volumenzunahme während der Dosierung sinkt die Alkoholkonzentration und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Verlangsamung ist aber nicht ausreichend, um den deutlichen Anstieg des Monomeranteils im Experiment abzubilden. Erst durch zusätzliche Deaktivierungsreaktionen kann der beobachtete Verlauf erklärt werden.

Der gleiche Verlauf des Monomeranteils in beiden Modellen würde bedeuten, dass das Säure/Base-Gleichgewicht auf die Reaktion keinen Einfluss hat. Allerdings liegen bei den Konzentrationen der einzelnen Spezies deutliche Unterschiede vor. Die Masse des Starters über die Reaktionszeit und die kettenlängenabhängige Konzentration des Zielprodukts der beiden Modelle sind in Abbildung 7.51 miteinander verglichen.



Abbildung 7.51: Links: Verlauf der Startermasse über die Zeit. Rechts: Kettenlängenabhängige Konzentration des Zielprodukts. Schwarze Linien: Nukleophile Starteraktivierung. Graue Linien: Säure/Base Aktivierung des Starters.

In dem Modell mit implementierter Säure/Base-Aktivierung des Starters ändert sich die Startermasse kaum. Dagegen wird der Starter in dem Modell mit nukleophiler Aktivierung in nennenswerten Mengen verbraucht. In beiden Modellen ist nach 6 h das Monomer vollständig verbraucht und es wird kein weiterer Starter umgesetzt. Dies wirkt sich direkt auf die Konzentration und Form der Zielproduktverteilung aus. Wenn kein Starter verbraucht wird, stehen für die Propagation nur sehr wenige Ketten zur Verfügung. Dadurch werden Kettenlängen von bis zu 300 Monomereinheiten und eine sehr breite Verteilung erhalten. Dagegen wird bei dem Modell mit der nukleophilen Aktivierung eine deutlich engere Zielproduktverteilung mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von nur 10.6 Monomereinheiten erhalten. Allerdings wird auch in diesem Modell die Startermasse nicht vollständig verbraucht. Im Experiment wird ein vollständiger Starterverbrauch beobachtet, sodass bei vollständigem Monomerverbrauch eine Kettenlänge von 8 Monomereinheiten erwartet wird.

Für eine bessere Übereinstimmung der beiden Modelle mit dem Experiment wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktionen so angepasst, dass der Starter während der Reaktion vollständig verbraucht wird. Die Monomeranteile der optimierten Modelle sind in Abbildung 7.52 miteinander verglichen.



Abbildung 7.52: Vergleich des von den Modellen (nukleophile Aktivierung: schwarze, durchgezogene Linie; Säure/Base-Aktivierung: schwarze gestrichelte Linie) vorhergesagten und experimentell bestimmten (graue Linie) Monomeranteils.

Mit implementierter Säure/Base-Aktivierung kann das erste Maximum nicht mehr abgebildet werden. Stattdessen ist die Aktivierung so schnell, dass das Monomer erst nach vollständigem Verbrauch des Starters akkumuliert. Dagegen zeigt das Modell mit einer nukleophilen Aktivierung weiterhin das erste Maximum. Allerdings ist es nicht so deutlich ausgeprägt, wie bei dem experimentell bestimmten Verlauf des Monomeranteils.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Aktivierung nach einem nukleophilen Mechanismus abläuft. Zu Beginn der Reaktion steht nur wenig NHC zur Verfügung, das erst propoxyliert werden muss, bevor es den Starter aktivieren kann. Dadurch ist die Dosierrate des Monomers schneller als der Verbrauch und das erste Maximum bildet sich. Währenddessen werden im Modell die aktiven Zentren gebildet und die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der kombinierten Starteraktivierungs- und der Propagationsreaktionen wird schneller, bis der Initiator kurz nach dem ersten Maximum vollständig umgesetzt ist. Dadurch ist der Monomerverbrauch schneller als die Dosierrate und der Monomeranteil sinkt wieder. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit sinkt durch die Änderung der Alkoholkonzentration. Der resultierende Anstieg des Monomeranteils ist aber deutlich schwächer ausgeprägt als der der experimentellen Daten. Für eine genauere Abbildung ist die Implementierung von Deaktivierungsreaktionen notwendig, die zu einer zeitlichen Änderung die Bruttopropagationsgeschwindigkeit führen. Durch diese wird auch das erste Maximum wieder in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten abgebildet.

### Deaktivierungsreaktionen

Die zeitliche Änderung der Bruttopropagationsgeschwindigkeit kann durch ablaufende Deaktivierungsreaktionen erklärt werden. In dem mathematischen Modell wurde die Deaktivierung nicht in Form einzelner Reaktionsschritte implementiert, sondern ihre Wirkung auf die Propagationsgeschwindigkeit durch eine mathematische Funktion dargestellt. Dadurch ergibt sich für die Propagationsgeschwindigkeit der in Gleichung 7.9 gezeigte Zusammenhang.

Propagationsgeschwindigkeit = 
$$k_{prop} \cdot [OH] \cdot f(S) \cdot K \cdot f_{Deaktivierung}$$
 Gl. 7.9

Für die Funktion der Deaktivierung wurde das integrierte Geschwindigkeitsgesetz aufgelöst nach der Konzentration der aktiven Zentren eingesetzt. So können mit dem mathematischen Modell verschiedene Deaktivierungsreaktionen miteinander verglichen und auf ihre Plausibilität überprüft werden.

Meisel hat eine logarithmische Änderung der Bruttopropagationsgeschwindigkeit ab einer Reaktionszeit von 5000 s festgestellt.<sup>[137]</sup> Dies entspricht einem Reaktionsmechanismus erster Ordnung. Geschwindigkeitskonstanten der Deaktivierung wurden für verschiedene Temperaturen zwischen 93 °C und 119 °C bestimmt und daraus die Arrhenius Parameter berechnet. Es wurde ein präexponentieller Faktor von  $3.00 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup> und eine Aktivierungsenergie von 76.3 kJ/mol erhalten.<sup>[137]</sup> Eine Deaktivierung nach einem Mechanismus erster Ordnung ist nur von der Konzentration der aktiven Kettenenden A<sup>\*</sup> abhängig. Das zugehörige integrierte Geschwindigkeitsgesetz entspricht Gleichung 7.10.

$$f_{Deaktivierung} = \frac{[A]_t^*}{[A]_0^*} = \frac{[A]_0^*}{[A]_0^*} \cdot e^{-k_{D_1} \cdot t}$$
Gl. 7.10

Dabei wurde für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{DI}$  die von Meisel bestimmten Arrheniusparameter angenommen. Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz wurde durch den Normierungsfaktor  $[A]_0^*$  geteilt, damit die Funktion den Wert eins annimmt, solange keine Deaktivierung stattgefunden hat. Dieser entspricht der Konzentration der bis zum Zeitpunkt *t* gebildeten aktiven Zentren. Also wird die Propagationsgeschwindigkeit nicht mit der Konzentration der aktiven Zentren, sondern stattdessen mit dem Verhältnis der durch die Deaktivierung bedingten, reduzierten Konzentration der aktiven Zentren geteilt durch die bis zum Zeitpunkt *t* gebildeten aktiven Zentren, multipliziert. In Abbildung 7.53 wird der von dem mathematischen Modell mit implementierter Deaktivierung nach erster Ordnung berechnete mit dem experimentell bestimmten Monomeranteil verglichen. Die Geschwindigkeitskonstante der Starteraktivierung wurde angepasst, sodass die experimentellen Daten in dem Bereich bis 5 h von dem Modell möglichst gut abgebildet werden.



Abbildung 7.53: Vergleich des vom mathematischen Modell vorhergesagten (schwarze Linie) und experimentell bestimmten (graue Linie) Monomeranteils mit implementierter Deaktivierung nach erster Ordnung.

Nach implementierter Deaktivierung gibt das Modell den experimentell bestimmten Verlauf des Monomeranteils deutlich besser wieder. Vor allem der Bereich zwischen 3 h und 10 h wird sehr gut abgebildet. Danach ist die Deaktivierung im Modell stärker als im Experiment und es wird kein Monomer mehr umgesetzt.

Das erste Maximum bei 90 min wird nur näherungsweise wiedergegeben. Zu Beginn steigen sowohl der experimentell bestimmte, als auch der von dem Modell berechnete Monomeranteil gleichsam an. Allerdings wird das Monomer in dem mathematischen Modell deutlich eher verbraucht und daher das Maximum nicht ganz erreicht. Auch wird die maximale Propagationsgeschwindigkeit, die im Experiment zu einem starken Abfall des Monomeranteils führt, nicht abgebildet. Dieser Unterschied wird dadurch erklärt, dass die Bestimmung der Propagations- und Deaktivierungsgeschwindigkeit von Meisel erst nach dem ersten Maximum durchgeführt und somit das Maximum nicht berücksichtigt wurde.<sup>[137]</sup>

Ein alternativer Deaktivierungsmechanismus ist die Hofmann-Eliminierung. Sie wurde bei der mittels NHC initiierten Polymerisation von PO von Maksimović untersucht und qualitativ nachgewiesen (Kapitel 7.4.4, Seite 117).<sup>[85]</sup> Die Hofmann-Eliminierung verläuft nach einem Reaktionsmechanismus zweiter Ordnung. Sie hängt von den Konzentrationen der als Base agierenden aktiven Zentren A und der Ammoniumverbindung B ab. Die Rolle der Ammoniumverbindung übernimmt bei dem vorliegenden Stoffsystem der Imidazolring des Initiators. Das zugehörige integrierte Geschwindigkeitsgesetz ist in Gleichung 7.11 gezeigt.

$$f_{Deaktivierung} = \frac{[A]_t^*}{[A]_0^*} = \frac{[A]_0^*}{[A]_0^*} \cdot \frac{([A]_0^* - [B]_0^*) \cdot e^{([A]_0^* - [B]_0^*) \cdot k_{DH} \cdot t}}{[A]_0^* \cdot e^{([A]_0^* - [B]_0^*) \cdot k_{DH} \cdot t} - [B]_0^*}$$
Gl. 7.11

Analog zu der Deaktivierung nach erster Ordnung wurde die Funktion durch den Normierungsfaktor  $[A]_0$  geteilt. Die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung  $k_{DH}$  wurde mit Predici<sup>®</sup> gefittet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Propagation und der Starteraktivierung wurden angepasst, sodass die experimentellen Daten in dem Bereich bis 5 h optimal von dem Modell abgebildet werden. Der von diesem Modell berechnete Monomeranteil wird in Abbildung 7.54 für zwei Deaktivierungsgeschwindigkeiten mit dem mittels der IR-Spektroskopie experimentell bestimmten Monomeranteil verglichen.



Abbildung 7.54: Vergleich des vom mathematischen Modell vorhergesagten (schwarze Linien) und experimentell bestimmten (graue Linie) Monomeranteils mit implementierter Hofmann-Eliminierung bei verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k<sub>DH</sub>.

Die Implementierung der Hofmann-Eliminierung führt ähnlich den Ergebnissen einer Deaktivierung nach erster Ordnung zu einer guten Anpassung. Dabei wird bei einer schnellen Deaktivierung zwar das erste Maximum sehr gut wiedergegeben, aber bereits nach 7 h kein Monomer mehr verbraucht. Bei einer langsameren Deaktivierung weicht der berechnete Verlauf erst nach 9 h von dem experimentellen Verlauf ab, aber dafür wird das erste Maximum nur näherungsweise wiedergegeben.

Allgemein wird das erste Maximum bis 2 h mit implementierter Hofmann-Eliminierung und der Bereich nach Ende der Monomerzugabe ab 5 h durch eine Deaktivierung nach erster Ordnung besser wiedergegeben. Der Bereich zwischen 3 h und 5 h wird von beiden Deaktivierungsmechanismen gleich gut abgebildet. Daher wurde eine Kombination von beiden Deaktivierungsmechanismen in das Modell implementiert. Dies wurde durch Multiplizieren der beiden integrierten Geschwindigkeitsgesetze miteinander (Gleichungen 7.10, Seite 132 und 7.11, Seite 133) erreicht. Der nach erneuter Parameterschätzung der Geschwindigkeitskontanten der Propagation, Starteraktivierung und der beiden Deaktivierungsreaktionen von dem Modell berechnete Verlauf des Monomeranteils wird in Abbildung 7.55 mit dem experimentell bestimmten verglichen.



Abbildung 7.55: Vergleich des experimentell bestimmten Verlaufs des Monomeranteils (graue Linie) mit dem von dem mathematischen Modell bestimmten Verlauf (schwarze Linie).

Die Kombination der beiden Deaktivierungsmechanismen bildet den experimentell bestimmten Verlauf des Monomeranteils sehr gut ab. Zu jedem Zeitpunkt der Reaktion liegen die vom Modell berechneten Werte innerhalb des Konfidenzintervalls zum Niveau 95 % der experimentellen Daten. Erst zum Ende der Reaktion weichen die beiden Verläufe voneinander ab. Also ist die Deaktivierung noch zu schnell. Dieser Fehler hat aber keine Auswirkungen auf den experimentell untersuchten Bereich. Eine genauere Abbildung des Experiments würde zu einem deutlich komplizierten Modell mit unwirtschaftlich langen Rechenzeiten führen. Mit dem vorliegenden Modell wird die mittels NHC initiierte Reaktion von PO in sehr guter Genauigkeit abgebildet. Dementsprechend sind alle signifikanten Reaktionsschritte des Reaktionsmechanismus in dem Modell enthalten.

### 7.5.3 Schätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Bestimmung der unbekannten, in dem mathematischen Modell enthaltenden Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mittels einer Parameterschätzung anhand des zeitabhängigen Konzentrationsverlaufs des Monomers PO. Die Konzentration wurde mittels der IR-Spektroskopie mit dem in Kapitel 7.2.2 (Seite 70) beschriebenen Modell bestimmt. Dafür wurden neben eigenen auch von Meisel<sup>[137]</sup> zur Verfügung gestellte experimentelle Daten verwendet.

In dem mathematischen Modell sind acht Geschwindigkeitskonstanten enthalten. Das gleichzeitige Fitten vieler Konstanten führt oft zu mehreren möglichen Lösungen. Deshalb wurde durch eine geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen das Modell vereinfacht. Bei Verwendung der NHC-Base EMIM-OH kann eine vollständige Aktivierung erreicht werden (Kapitel 7.1.3, Seite 63), bei der das Anion vollständig umgesetzt und quantitativ aus dem System entfernt wird. Dadurch entfallen die Geschwindigkeitskonstanten des vom Anion initiierten Kettenstarts und der Umesterung. Nach Bestimmung der übrigen Geschwindigkeitskonstanten wurden diese gesondert angepasst. Der Aktivierungsgrad der Vorläuferverbindung wurde in dem Modell vorgegeben. Bei vollständiger Aktivierung finden auch während der Polymerisation keine Aktivierungsreaktionen statt, sodass dieser Reaktionsschritt entfällt. Für die Bruttopropagationsgeschwindigkeit und für die Deaktivierung nach erster Ordnung wurden von Meisel<sup>[137]</sup> belastbare Arrheniusparameter bestimmt, die als Ausgangswerte der Parameterbestimmung verwendet wurden.

Zuerst wurden die übrigen vier Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit dem mathematischen Modell gefittet. Diese beinhalten die vom NHC und vom Starter initiierten Kettenstart- und die beiden Deaktivierungsreaktionen. Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Semibatch-Versuche im 2000 mL Reaktor durchgeführt. Es wurden 1.55 g – 2.24 g (12.1 mmol – 17.5 mmol) EMIM-OH, 179 g – 183 g (399 mmol – 407 mmol) Polyol A und 117 g – 190 g (2.01 mol – 3.28 mol) PO eingesetzt. Die PO-Dosierung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 0.49 g/min über einen Zeitraum von 4 h – 5 h. Für die Bestimmung der Arrheniusparameter wurden die Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es wurde ein Temperaturfenster von 93 °C – 117 °C gewählt.

In Abbildung 7.56 sind exemplarisch für die Temperaturen 107 °C und 117 °C die von dem Modell berechneten mit den experimentell bestimmten Verläufen des Monomeranteils miteinander verglichen.



Abbildung 7.56: Vergleich des vom Modell berechneten Monomeranteils mit den experimentellen Daten bei 107 °C (durchgezogene Linie) und 117 °C (gestrichelte Linie). Die experimentellen Daten wurden von Meisel<sup>[137]</sup> zur Verfügung gestellt.

Der Verlauf des Monomeranteils wird bei beiden Temperaturen sehr gut von dem Modell beschrieben. Über den gesamten Reaktionsverlauf liegen die berechneten Werte innerhalb des Konfidenzintervalls zum Niveau 95 % der experimentellen Daten. Die mit der Parameterschät-
zung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, ihre Aktivierungsenergie  $E_A$  und ihr präexponentieller Faktor  $A_0$  sind in Tabelle 7.21 aufgelistet.

Kategorie	Bezeichnung	Konstante	$A_{0}$	$E_A$
Kettenstart	Starter	k <sub>S</sub>	$1.12 \cdot 10^8  \text{L·mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	65.1 kJ/mol
	NHC	k <sub>C</sub>	$7.68 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	71.6 kJ/mol
Propagation	Propagation	[137] k <sub>prop</sub>	$4.38 \cdot 10^9 \mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$	43.9 kJ/mol
Deaktivierung	Hofmann	k <sub>DH</sub>	5.31 · 108 L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	80.6 kJ/mol
	Erste Ordnung	k <sub>D1</sub> <sup>[137]</sup>	$3.00 \cdot 10^6  \mathrm{s}^{-1}$	76.3 kJ/mol
		$k_{D1}^{Predici©}$	$5.24 \cdot 10^5  \mathrm{s}^{-1}$	76.3 kJ/mol

Tabelle 7.21: Präexponentieller Faktor  $A_0$  und Aktivierungsenergie  $E_A$  der in dem Modell enthaltenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Der Kettenstart des NHC ist gegenüber dem des Starters besonders bei höheren Temperaturen bevorzugt. Sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenergie weisen höhere Werte auf. Genauso zeigt auch die Hofmann-Eliminierung eine höhere Aktivierungsenergie als die Deaktivierung nach erster Ordnung. Die Deaktivierung nach erster Ordnung wurde von Meisel<sup>[137]</sup> erst ab Reaktionszeiten von 5000 s bestimmt und es wurde keine zusätzlich stattfindende Hofmann-Eliminierung berücksichtigt. Deshalb wurde der präexponentielle Faktor mittels der Parameterschätzung angepasst. In dem mathematischen Modell wird die Geschwindigkeits-konstante der Propagation mit der Alkoholkonzentration, der Starterfunktionalität und den Konzentrationen der aktiven und inaktiven Polymerspezies verrechnet. Der von Meisel angegebene präexponentielle Faktor wurde in Tabelle 7.21 entsprechend umgerechnet.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die NHC-Aktivierung und des vom Acetat ausgehenden Kettenstarts wurde bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen unter Einsatz von 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) statt EMIM-OH durchgeführt. Dabei wurden die in Tabelle 7.21 aufgelisteten Parameter nicht verändert. Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Semibatch-Versuche im 2000 mL Reaktor durchgeführt. Es wurden 2.30 g – 12.7 g (10.8 mmol – 59.8 mmol) PPIM-AOc, 173 g – 225 g (385 mmol – 499 mmol) Polyol A und 149 g – 1077 g (2.56 mol – 18.5 mol) PO eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 107 °C – 110 °C. In Abbildung 7.57 ist exemplarisch der von dem Modell berechnete mit dem experimentell bestimmten Verlauf des Monomeranteils einer repräsentativen Reaktion verglichen.



Abbildung 7.57: Verlauf des Monomeranteils einer durch PPIM-OAc initiierten Reaktion. Schwarz: mathematisches Modell, grau: experimentelle Daten.

Auch nach Implementierung des vom Acetat ausgehenden Kettenstarts wird das Experiment sehr gut durch das Modell beschrieben. Der vom Modell hervorgesagte Verlauf des Monomeranteils liegt über den gesamten Reaktionsverlauf innerhalb des Konfidenzintervalls zum Niveau 95 % der experimentellen Daten. Die mittels der Parameterschätzung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Acetat betreffenden Reaktionen sind für 108 °C in Tabelle 7.22 aufgelistet.

Kategorie	Bezeichnung	Konstante	k <sub>108 °C</sub>
Aktivierung	NHC	k <sub>d</sub>	$1.58 \cdot 10^{0} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Kettenstart	Acetat	k <sub>A</sub>	$2.30 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Umesterung	Umesterung	k <sub>trans</sub>	$1.00 \cdot 10^{6} \text{ L·mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Tabelle 7.22: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Acetat betreffenden Reaktionen bei 108 °C.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des vom Acetat initiierten Kettenstarts liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Propagation. Damit ist sie gegenüber den anderen Initiationsreaktionen bevorzugt. Die Aktivierungsgeschwindigkeit des NHC hat nur einen Einfluss auf die Höhe des ersten Maximums. Sie wurde so angepasst, dass das Modell das erste Maximum gut wiedergibt und ist ungefähr drei Größenordnungen langsamer als die restlichen Reaktionen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der *in situ* Generierung der NHC aus den Acetatsalzen (Kapitel 7.1.1, Seite 57), bei denen selbst nach 90 h keine vollständige Aktivierung erreicht wurde. Für die Umesterungsreaktionen wurde eine sehr schnelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante angenommen. Die Umesterung beschreibt eine statistische Verteilung der Acetate als Endgruppe auf alle Polymere. Durch eine um drei Größenordnungen schnellere Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die nächstschnellste Reaktion stellt sich das statistische Gleichgewicht ein, ohne einen unerwünschten Einfluss auf die übrigen Reaktionsschritte zu zeigen.

#### Sensitivitätsanalyse

Mit einer Sensitivitätsanalyse ist es möglich, den Einfluss der kinetischen Parameter auf das Simulationsergebnis besser zu verstehen.<sup>[168]</sup> Der Einfluss der im vorherigem Kapitel bestimmten Parameter wurde in Predici<sup>®</sup> nach der *sigma-point*-Methode untersucht. Dazu wurden die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten jeweils um 0.1 Sigma variiert. Die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte anhand des prozentualen Monomeranteils. Die Stärke des Einflusses der einzelnen Konstanten auf den gesamten Verlauf des Monomeranteils ist in dem Paretodiagramm Abbildung 7.58 gezeigt.



Abbildung 7.58: Paretodiagramm der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung der Stärke des Einflusses der Geschwindigkeitskonstanten auf den Verlauf des prozentualen Monomeranteils.

Den mit Abstand stärksten Einfluss zeigt die Geschwindigkeitskonstante der Hofmann-Eliminierung  $k_{DH}$ . Der Einfluss einer Änderung dieser um jeweils den Faktor 0.1 Sigma ist in Abbildung 7.59 verdeutlicht.



Abbildung 7.59: Verlauf des Monomeranteils in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hofmann-Eliminierung. Schwarz: Beste Anpassung; lila: schneller; blau: langsamer; grau: experimentelle Daten.

Eine schnellere Geschwindigkeitskonstante führt zu einem höheren Monomeranteil. Dabei nimmt die Stärke ihres Einflusses auf den prozentualen Monomeranteil mit fortschreitendem Reaktionsverlauf zu. In Abbildung 7.60 ist diese zeitliche Änderung anhand des Sigmas des Mittelwerts dargestellt.



Abbildung 7.60: Sigma des Mittelwerts bezogen auf den prozentualen Monomeranteil mit fortschreitendem Reaktionsverlauf für die Geschwindigkeitskonstanten der Hofmann-Eliminierung (lila), der Propagation (blau) und der Initiatorinitiation (schwarz).

Die Hofmann-Eliminierung zeigt mit fortschreitendem Reaktionsverlauf einen zunehmenden Einfluss auf den Monomeranteil. Eine Änderung von 0.1 Sigma hat nur eine geringe Auswirkung auf das erste Maximum. Anschließend steigt das Sigma des Mittelwerts bis direkt nach dem zweiten Maximum des Monomeranteils kontinuierlich an, bevor es wieder langsam sinkt.

Die Propagationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{prop}$  zeigt den zweitgrößten Einfluss auf den prozentualen Monomeranteil. Dieser ist über den gesamten Reaktionsverlauf auf einem ähnlichen Niveau. Verglichen mit der Geschwindigkeitskonstante der Hofmann-Eliminierung wirkt sie sich deutlich stärker auf das erste Maximum aus. Den größten Einfluss auf das erste Maximum zeigt jedoch die Geschwindigkeitskonstante der Initiatorinitiation  $k_c$ . Ihr Einfluss nimmt über den weiteren Reaktionsverlauf deutlich ab, sodass über die Änderung von  $k_c$  gezielt das erste Maximum angepasst werden kann. Diese Einflussabnahme ist auch zu erwarten, da nach dem Verbrauch des Initiators dieser Reaktionsschritt entfällt.

Den geringsten Einfluss auf den prozentualen Monomeranteil zeigt die Geschwindigkeitskonstante der Umesterung  $k_{trans}$ . Der Einfluss der Änderung dieser um jeweils den Faktor 0.1 Sigma ist in Abbildung 7.61 verdeutlicht.



Abbildung 7.61: Verlauf des Monomeranteils in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umesterung. Schwarz: Beste Anpassung; lila: schneller; blau: langsamer; grau: experimentelle Daten.

Die drei Verläufe des Monomeranteils liegen exakt übereinander. Somit ist sichergestellt, dass die Umesterungsreaktionen keinen Einfluss auf die Propagation haben und nur die statistische Verteilung der Acetatgruppe bewirken.

## 7.5.4 Prozessoptimierung auf Basis des kinetischen Modells

Eine Prozessoptimierung verursacht selbst bei wenigen zu untersuchenden Einflussgrößen viele Experimente. Mit dem mathematischen Modell ist eine schnelle und ökonomische Simulation der notwendigen Experimente möglich. Die Optimierung der Prozessparameter mit einem Computermodell ist ein iterativer Prozess, der durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung (DoE, englisch: *design of experiment*) gezielt gesteuert werden kann. Als Versuchsplan wurde der *Latin Hypercube* Versuchsplan (Kapitel 5.3, Seite 46) gewählt, der für Computerexperimente optimiert ist. Er hat eine Auflösung von V, sodass bei einem quadratischen Modell keine Vermengungen der Wechselwirkungen auftreten. Abschließend müssen die so gefundenen Einstellungen durch praktische Experimente überprüft werden.<sup>[131]</sup>

Die Optimierung der Batch-Prozessführung ist in Kapitel 7.3.3 (Seite 97) beschrieben. Mit dem mathematischen Modell soll nun die Semibatch-Prozessführung optimiert werden. Bei dieser liegt nur eine geringe PO-Konzentration während der Polymerisation vor, wodurch sie aus drei Gründen vorteilhaft ist. Bei einer geringen Konzentration ist gewährleistet, dass das PO vollständig in dem Polymer gelöst ist und keine Phasentrennung auftritt. Außerdem verläuft die Polymerisation von PO stark exotherm. Bei einer Anreicherung des Monomers besteht die Gefahr, dass es in kurzer Zeit abreagiert und die dabei entstehende Wärme nicht schnell genug abgeführt wird. Dadurch laufen die Deaktivierungsreaktionen begünstigt ab, es werden verstärkt unerwünschte Nebenprodukte gebildet und die Propagation wird insgesamt langsamer. Darüber hinaus birgt der resultierende Druckanstieg ein hohes Sicherheitsrisiko.

Darum wurde neben dem prozentualen Monomerumsatz auch der maximal auftretende Monomeranteil als Zielgröße untersucht. Als Einflussgrößen wurden die bei der Optimierung der Batch-Prozessführung signifikante Reaktionstemperatur A und Initiatormenge B untersucht. Ihre Grenzen im *Latin Hypercube* Versuchsplan sind in Tabelle 7.23 aufgelistet.

FaktorUntere GrenzeObere GrenzeReaktionstemperatur A81 °C129 °CInitiatormenge B1.0 mmol17 mmol

Tabelle 7.23: Einflussgrößen des Latin Hypercube Versuchsplans und ihre Grenzen.

Innerhalb der Grenzen wurden die Faktoreinstellungen auf weiteren sieben äquidistanten Einstellungen variiert. Als Vorläuferbindung wurde 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) gewählt.

### **Prozentualer Monomerumsatz**

Der Box-Cox Plot der Auswertung des prozentualen Monomerumsatzes zeigt ein Optimum bei 2.46, sodass eine quadratische Transformation der Zielgröße durchgeführt wurde. Die ANOVA des quadratischen Modells ist im Anhang in Tabelle 10.5 (Seite 187) gezeigt. Die Stärken der Effekte wurden mathematisch miteinander verglichen. Dazu wurden die Temperatur A und die Initiatorkonzentration B kodiert und ihr Einfluss in Gleichung 7.12 angegeben. Die Zahl vor den Faktoren beschreibt die relativen Stärken der Effekte untereinander. Dabei führt eine Erhöhung der Summanden mit einem positiven Vorzeichen zu einer Steigerung des prozentualen Monomerumsatzes.

 $Umsatz^{2} = 9670 - 4740 \cdot A + 2232 \cdot B + 1670 \cdot AB - 4044 \cdot A^{2} - 3301 \cdot B^{2} \qquad Gl. \ 7.12$ 

Den größten Einfluss haben die beiden Terme der Temperatur. Bei der Initiatormenge überwiegt der quadratische Term. Die Zweifachwechselwirkung spielt im direkten Vergleich nur eine un-

tergeordnete Rolle. Der Einfluss der Temperatur und der der Initiatorkonzentration auf den prozentualen Monomerumsatz sind in Abbildung 7.62 gezeigt. Der Bereich bei hohen Reaktionstemperaturen und niedrigen Initiatormengen wird von dem Modell nicht beschrieben.



Abbildung 7.62: Einfluss der Reaktionstemperatur und der Initiatormenge auf den prozentualen Monomerumsatz. Die dunkelroten Ellipsen zeigen die Lage der Designpunkte.

Eine Erhöhung der Temperatur von 80 °C auf 105 °C zeigt nur einen geringen Einfluss auf den Monomerumsatz. Anschließend liegt ein starker Abfall vor. Dieser ergibt sich aus der starken Temperaturabhängigkeit der Deaktivierungsreaktionen. Erst ab Temperaturen von über 105 °C sind die Deaktivierungsreaktionen so schnell, dass sie die Propagation signifikant verlangsamen. Mit einer Steigerung der Initiatormenge wird ein höherer Monomerumsatz erhalten. Aufgrund des stark ausgeprägten quadratischen Effekts liegt ein Maximum bei ungefähr 11 mmol vor. Eine geringe Initiatormenge verursacht eine langsame Propagationsgeschwindigkeit, da nur wenige aktive Zentren zur Verfügung stehen. Bei einer hohen Initiatormenge finden dagegen die Nebenreaktionen verstärkt statt.

Daraus folgt eine Kombination von Temperatur und Initiatormenge, bei der ein maximaler Umsatz erhalten wird. Mit Gleichung 7.13 der nicht kodierten Faktoren kann für jede beliebige Einstellung der Temperatur A und der Initiatorkonzentration B der zu erwartende Umsatz berechnet und so die Reaktionsbedingungen dahin gehend optimiert werden.

$$Umsatz^{2} = -406 \cdot 10^{2} + 109 \cdot 10 \cdot A + 331 \cdot B + 8.35 \cdot AB - 6.47 \cdot A^{2} - 51.6 \cdot B^{2} \quad Gl. 7.13$$

#### **Maximaler Monomeranteil**

Während der Semibatch-Prozessführung treten zwei charakteristische Maxima im Verlauf des Monomeranteils auf. Eine geringe Monomerkonzentration ist vorteilhaft, da selbst bei spontanem kompletten Abreagieren des Monomers gewährleistet ist, dass die entstehende Wärme abgeführt werden kann. Somit werden die stark temperaturabhängigen Deaktivierungstemperaturen unterdrückt und das Sicherheitsrisiko eines unkontrollierbaren Druckanstiegs verhindert. Allerdings wurden mit dem mathematischen Modell Reaktionsbedingungen aufgezeigt, bei denen zeitweise während der Polymerisation ein hoher Monomeranteil vorliegt. In Abbildung 7.63 sind die vom Modell berechneten Verläufe des Monomeranteils für zwei Grenzfälle gezeigt.



Abbildung 7.63: Verlauf des Monomeranteils für zwei Grenzfallreaktionen. Simulationsbedingungen: Schwarz: 81 °C, 3.5 mmol Initiator; Grau: 129 °C, 17 mmol Initiator.

Bei hohen Reaktionstemperaturen zeigen die Deaktivierungsreaktionen einen stärkeren Einfluss und es findet schon vor dem Ende der Monomerdosierung keine Propagationsreaktion mehr statt. Dadurch ist das zweite Maximum zum Ende der Monomerdosierung stark ausgeprägt. Dabei wird trotz einer hohen Initiatormenge von 17 mmol nur ein Monomerumsatz von 50 g/100g erreicht. Allerdings wird auch bei niedrigen Temperaturen und geringen Initiatormengen trotz Umsätzen von über 98 g/100g ein hoher Monomeranteil erreicht. In diesem Fall laufen die Deaktivierungstemperaturen nur sehr langsam ab und das Monomer wird nach der Dosierung vollständig umgesetzt. Allerdings stehen aufgrund der geringen Initiatorkonzentration nur wenige aktive Zentren für die Polymerisation zur Verfügung. Dadurch wird beim ersten Maximum ein sehr hoher Monomeranteil erreicht und der anschließende, ansonsten typische schnelle Abfall des Monomeranteils tritt nicht auf. Erst nach Dosierende reagiert das Monomer nahezu vollständig ab.

Für die Auswertung der Zielgröße maximaler Monomeranteil zeigt der Box-Cox Plot ein Optimum bei 0.26. Es wurde eine logarithmische Transformation der Zielgröße durchgeführt, die einem Wert von 0 entspricht. Die ANOVA des quadratischen Modells ist im Anhang in Tabelle 10.6 (Seite 188) gezeigt. Der Einfluss der Temperatur und der der Initiatormenge auf den maximalen Monomeranteil sind in Abbildung 7.64 verdeutlicht.



Abbildung 7.64: Einfluss der Reaktionstemperatur und der Initiatormenge auf den maximalen Monomeranteil. Die dunkelroten Ellipsen zeigen die Lage der Designpunkte.

Eine höhere Initiatormenge führt zu einem kleineren Maximum des Monomeranteils. Dies ergibt sich direkt aus der Anzahl der aktiven Zentren, die durch den Initiator in das System gebracht werden. Bei wenigen aktiven Zentren läuft die Polymerisation deutlich langsamer als die Monomerdosierung ab und das Monomer wird akkumuliert. Dagegen zeigt die Temperatur das geringste Maximum bei 100 °C. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Aktivierungsreaktionen so langsam, dass das erste Maximum einen hohen Wert annimmt, während bei höheren Temperaturen die Deaktivierung so stark ist, dass bereits vor dem Ende der Monomerdosierung keine Reaktion mehr stattfindet und somit das zweite Maximum einen hohen Wert annimmt.

Dies wird auch in den Stärken der Effekte widergespiegelt. In Gleichung 7.14 zeigt zwar die Initiatormenge B einen höheren Einfluss als die Temperatur A, jedoch hat der quadratische Einfluss der Temperatur den stärksten Einfluss. Die Zweifachwechselwirkung hat nur einen vernachlässigbar geringen Einfluss.

$$\ln(\max) = 2.24 + 0.41 \cdot A - 0.64 \cdot B + 0.056 \cdot AB + 0.91 \cdot A^2 + 0.43 \cdot B^2 \qquad \text{Gl. 7.14}$$

Mit Gleichung 7.15 der nicht kodierten Faktoren kann für jede beliebige Einstellung der Temperatur A und der Initiatormenge B der maximale Monomeranteil berechnet werden. Somit können die Einstellungen gefunden werden, bei denen der Monomeranteil über den gesamten Reaktionsverlauf auf dem geringsten Niveau ist.  $\ln(\max) = 18 - 0.29 \cdot A - 0.23 \cdot B + 2.8 \cdot 10^{-4} \cdot AB + 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 6.7 \cdot 10^{-3} \cdot B^2 \quad \text{Gl. 7.15}$ 

### Optimierung der Reaktionsbedingungen

Mit den Gleichungen aus dem *Latin Hypercube* Versuchsplan wurden die Reaktionsbedingungen gleichzeitig nach beiden Zielgrößen optimiert. Dabei wurden ein möglichst hoher prozentualer Monomerumsatz und ein möglichst geringer maximaler Monomeranteil angestrebt. Als Maß wie gut diese Zielsetzung erfüllt ist, wurde für die verschiedenen Einstellungen jeweils eine Erwünschtheit berechnet.

Bei einer Reaktionstemperatur von 108 °C und einer Initiatormenge von 10.8 mmol  $(1.89 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})$  wird eine Erwünschtheit von 0.952 erreicht. Zur experimentellen Überprüfung der Modellvorhersage wurden 2.30 g (10.8 mmol) PPIM-OAc als Initiator und 184 g (410 mmol) Polyol A vorgelegt und 2 h bei 105 °C aktiviert. Die Dosierung von 149 g (2.56 mol) PO erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 0.67 g/min über einen Zeitraum von 5.0 h. Der von dem mathematischen Modell vorhergesagte Verlauf des Monomeranteils ist mit den experimentellen Daten in Abbildung 7.65 verglichen.



Abbildung 7.65: Vergleich des von dem Modell vorhergesagten Monomeranteilverlaufs mit den experimentellen Daten der mittels der Prozessoptimierung bestimmten Idealreaktion.

Von dem Modell wird ein Monomeranteil von 5.35 g/100g beim ersten Maximum und ein maximaler Monomeranteil von 9.32 g/100g vorhergesagt. Nach Ablauf der Reaktion liegt ein Restmonomeranteil von 2.14 g/100g vor. Dies entspricht einem Monomerumsatz von 96 g/100g. Die experimentellen Daten stimmen sehr gut mit dem Modell überein. Beim ersten Maximum wurde ein Monomeranteil von 6.32 g/100g  $\pm$  2.3 g/100g erhalten. Das zweite Maximum zeigt im Experiment nur einen geringfügig höheren Monomeranteil von 10.8 g/100g  $\pm$ 1.0 g/100g. Nach 10 h unterschreitet der Monomeranteil im Experiment den des mathematischen Modells wieder. Nach Reaktionsende liegt ein Monomeranteil von  $0.87 \text{ g}/100 \pm 1.1 \text{ g}/100 \text{g}$  vor. Dies entspricht einem Monomerumsatz von 98 g/100g.

Die Molmasse des Produkts wurde mittels der Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) (Kapitel 6.4, Seite 52) bestimmt. Für die vorliegende Reaktion wurden eine zahlenmittlere Molmasse von 1380 g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von 1600 g/mol erhalten. Die mit dem mathematischen Modell berechneten Molmassen zeigen mit 1290 g/mol und 1440 g/mol eine Abweichung von 7 %, die deutlich unter den von Meisel<sup>[137]</sup> bestimmten Fehler der GPC-Methode von 15 % liegt.

Dementsprechend ist mit dem mathematischen Modell eine ökonomische Optimierung der Prozessbedingungen für die Synthese von PPG zugänglich. Mit dem Modell wurde gezeigt, dass bei Reaktionstemperaturen von unter 110 °C die Deaktivierungsreaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Mit einer Initiatorkonzentration von ungefähr  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L wird eine gleichbleibend hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet, sodass keine übermäßige Anreicherung von PO auftritt.

# 7.6 Einfluss der Carbene auf die Polyurethansynthese

Polypropylenglycole (PPG) werden überwiegend als Weichkomponente in der Polyurethansynthese (PUR-Synthese) eingesetzt.<sup>[1]</sup> Die chemischen Eigenschaften der PPG beeinflussen direkt die chemische und physikalische Struktur und die Performance der PUR.<sup>[35]</sup> Dazu zählen neben der Funktionalität, der Molmasse, der Hydrophilie und dem chemischen Charakter der terminalen Hydroxygruppen auch im PPG befindliche Verunreinigungen wie zum Beispiel Katalysatorrestmengen.

Kaliumhydroxid (KOH) ist der industriell am häufigsten eingesetzte Katalysator.<sup>[2]</sup> Allerdings müssen die Kaliumkationen vor der PUR-Synthese vollständig entfernt werden, da sie eine unerwünschte katalytische Wirkung zeigen und eine Trimerisierung der Isocyanate zu Isocyanuratringen bewirken.<sup>[4]</sup> Die großtechnisch etablierte Alternative sind die Doppelmetallcyanide (DMC).<sup>[6]</sup> Diese Katalysatorklasse ist inzwischen so weit optimiert, dass sie in Mengenanteilen von nur 25 ppm bei der PPG-Synthese eingesetzt werden und somit keinen negativen Einfluss auf die Synthese von PUR zeigen.<sup>[59]</sup> Allerdings ist die Polymerisation eines abschließenden Ethylenoxidblocks zur Reaktivitätssteigerung der PPG mit DMC-Katalysatoren nicht möglich.<sup>[4]</sup>

*N*-heterocyclische Carbene (NHC) sind gänzlich organische und somit metallfreie Verbindungen. Damit sollten sie die negativen Eigenschaften von KOH bei der PUR-Synthese nicht zeigen. Darüber hinaus ist die Polymerisation eines abschließenden Ethylenoxidblocks im Gegensatz zu den DMC-Katalysatoren problemlos möglich.<sup>[8]</sup> Allerdings haben sie einen stark nukleophilen Charakter, dessen Einfluss auf die PUR-Synthese ungeklärt ist.

Um die Produkteigenschaften der PUR gezielt zu steuern, werden bei ihrer Synthese nukleophile oder elektrophile Katalysatoren eingesetzt.<sup>[2]</sup> Daher ist es naheliegend, dass NHC auch in katalytischen Mengen einen Einfluss auf die PUR-Synthese und die Produkteigenschaften der PUR haben könnten. Der thermische Einfluss wurde über den Temperaturanstieg bei der Synthese von PUR-Schäumen untersucht. Ein Einfluss auf die Produkteigenschaften der Elastomere wurde anhand der mechanischen Eigenschaften bestimmt.

## 7.6.1 Thermischer Einfluss

Die Synthese von PUR verläuft aufgrund des hohen Energiegehalts der Isocyanatgruppe stark exotherm.<sup>[2]</sup> Daher hängt die freigesetzte Gesamtwärmemenge maßgeblich von der Menge des Isocyanats ab. Durch den Einsatz von Katalysatoren läuft die Reaktion schneller ab, sodass diese Wärmemenge in kürzerer Zeit freigesetzt wird. Anhand der Steigung des Temperaturverlaufs kann der Einfluss verschiedener katalytisch wirkender Substanzen auf die Geschwindigkeit der PUR-Synthese verglichen werden. Voraussetzung dafür ist, dass jeweils die gleiche Menge Isocyanat eingesetzt wird.

Die Isocyanatmenge wird von der Menge und der chemischen Struktur der verwendeten Polyole bestimmt. Bei der PUR-Reaktion reagiert genau eine Hydroxygruppe mit einer Isocyanatgruppe. Um einen vollständigen Umsatz der Hydroxygruppen zu erreichen, muss also das Isocyanat in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden. Bei einem Überschuss an Isocyanatgruppen treten unerwünschte Nebenreaktionen auf.<sup>[2]</sup>

Das stöchiometrische Verhältnis wird aus der Anzahl der Hydroxygruppen und Isocyanatgruppen berechnet. Dabei wird die Anzahl der Hydroxygruppen durch die Hydroxyzahl (OH-Zahl) ausgedrückt. Diese lässt sich direkt aus der zahlenmittleren Molmasse und der Funktionalität des PPG entsprechend Gleichung 7.16 berechnen. Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgte mittels Titration nach DIN 53240-2<sup>[138]</sup> (Kapitel 6.4, Seite 52). Nach dem gleichen Prinzip wird die Anzahl der Isocyanatgruppen über die Isocyanatzahl (NCO-Zahl) ausgedrückt. Es wurden jeweils die vom Hersteller angegebenen NCO-Zahlen verwendet.

$$OH - Zahl = \frac{56.11 \frac{g}{mol} \cdot 1000 \frac{mg}{g} \cdot Funktionalität}{zahlenmittlere Molmasse} Gl. 7.16$$

Für die Herstellung der PUR-Schäume wurde als Hartkomponente polymerisiertes Methylendiphenylisocyanat (PMDI) mit einer NCO-Zahl von 31.5 g/100g verwendet, das weniger reaktiv als nicht polymerisiertes Methylendiphenylisocyanat (MDI) reagiert. Dadurch verläuft die Reaktion langsamer und der Temperaturanstieg fällt flacher aus. Dies ist aus sicherheitstechnischen Gründen wichtig, da der Einfluss von NHC auf die Temperaturentwicklung der PUR-Synthese unbekannt ist und somit eine potenziell unkontrollierbare Reaktion vermieden wird.

Die Referenzpolyole Polyol B aus der KOH-Synthese und Polyol C aus der DMC-Synthese sind jeweils lineare PPG mit einer OH-Zahl von 55.0 mg/g, einer zahlenmittleren Molmasse von 2000 g/mol und einer Funktionalität von zwei. Bei der PUR-Synthese zeigen sie keine zusätzliche intrinsische Aktivität, sodass nur ein Temperaturanstieg von 2.0 °C beziehungsweise 1.0 °C in den ersten 150 Sekunden der Reaktion bestimmt wurde. Der zusätzliche Einsatz des Katalysators Jeffcat ZR 70 führt zu einer Steigerung des Temperaturanstiegs auf 11.8 °C beziehungsweise se 9.8 °C. Diese Werte werden im Folgenden als Referenz genutzt, um die katalytische Wirkung von NHC auf die PUR-Synthese zu bestimmen.

Dazu wurden jeweils 1 g der NHC-Vorläuferverbindungen 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) und 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) und der NHC 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden (EMIM) und 1,3-Dipropylimidazolium-2-yliden (PPIM) in 100 g Polyol B gelöst und anschließend zu PUR umgesetzt. Zusätzlich wurde PPIM-OAc in einem höheren Massenanteil von 4.86 g/100g untersucht, um den Einfluss auf den Temperaturanstieg zu verdeutlichen. Die genauen Konzentrationen und die in den ersten 150 Sekunden der Reaktion bestimmten Temperaturanstiege sind in Abhängigkeit der zusätzlichen Zugabe von Jeffcat ZR 70 in Tabelle 7.24 gezeigt.

Tabelle 7.24: Temperaturanstieg der ersten 150 Sekunden der PUR-Synthese der Referenzpolyole Polyol B und Polyol C in Abhängigkeit des Einsatzes von Jeffcat ZR 70 und zusätzlicher Zugabe der NHC EMIM und PPIM sowie deren Vorläuferverbindungen EMIM-OH und PPIM-OAc.

	Massenanteil	Molanteil	ΔΤ	$\Delta T$ + Jeffcat
Polyol (Verfahren)	g/100g	mmol/100g		
Polyol B (KOH)	_	_	2.0 °C	11.8 °C
Polyol C (DMC)	_	_	1.0 °C	9.8 °C
Polyol B + EMIM-OH	1.00	7.5	9.4 °C	26.2 °C
Polyol B + EMIM	1.03	9.2	2.0 °C	12.4 °C
Polyol B + PPIM-OAc	1.01	5.2	13.4 °C	29.0 °C
Polyol B + PPIM-OAc	4.86	23	29.2 °C	36.8 °C
Polyol B + PPIM	1.02	6.7	9.6 °C	20.6 °C

Der Einsatz der Vorläuferverbindungen EMIM-OH und PPIM-OAc führt zu einer deutlichen Erhöhung des Temperaturanstiegs in den ersten 150 Sekunden von 9.4 °C beziehungsweise 13.4 °C. Dies wird durch den zusätzlichen Einsatz von Jeffcat RZ 70 weiter verstärkt. Dabei verursacht eine höhere NHC-Konzentration einen höheren Temperaturanstieg. Nach dem Freisetzen des NHC aus der Vorläuferverbindung wurde ein deutlich geringerer Temperanstieg gemessen, obwohl ein höherer molarer Anteil an NHC eingesetzt wurde, um den Massenanteil gleich zu halten. Dementsprechend zeigen NHC eine geringere katalytische Wirkung als die Vorläuferverbindungen. Beim Einsatz von PPIM lag der Temperaturanstieg mit 9.6 °C um ein Drittel geringer verglichen mit PPIM-OAc und 13.4 °C. Bei Verwendung von EMIM wurde mit 2.0 °C im Rahmen der Messgenauigkeit sogar kein höherer Temperaturanstieg als bei der Referenzmessung gemessen. Dementsprechend reagieren die im Vergleich zu ihrer Vorläuferverbindung deutlich reaktivieren NHC bereits mit dem Polyol und stehen für die PUR-Synthese als Katalysator dann nur eingeschränkt zur Verfügung.

In Kapitel 7.4.3 (Seite 114) ist gezeigt, dass NHC bei der PPG-Synthese auch als Starter reagiert und mit in das PPG eingebaut wird. Entsprechend der in Tabelle 7.24 diskutierten Ergebnisse ist ein katalytischer Einfluss auf die PUR-Synthese zu erwarten. Für die Untersuchung des Einflusses wurden lineare PPG mit einer zahlenmittleren Molmasse von 2000 g/mol mittels NHC synthetisiert und zu PUR umgesetzt. Als Initiator wurden EMIM-OH und PPIM-OAc und als Starter Diethylenglycol verwendet. Eine Möglichkeit die Reaktivität auf die PUR-Synthese zusätzlich zu beeinflussen ist das Neutralisieren des Polyols. Dieser Schritt wird bei der KOH-Synthese

standardmäßig angewandt.<sup>[46]</sup> In Tabelle 7.25 sind die NHC-Anteile der PPG und die Temperaturanstiege während der PUR-Synthese in den ersten 150 Sekunden in Abhängigkeit der zusätzlichen Zugabe von Jeffcat ZR 70 aufgelistet.

	Massenanteil	Molanteil	ΔΤ	$\Delta T$ + Jeffcat
Polyol (Verfahren)	g/100g	mmol/100g		
Polyol B (KOH)	—	_	2.0 °C	11.8 °C
Polyol C (DMC)	_	_	1.0 °C	9.8 °C
PPG (EMIM)	0.73	6.6	2.2 °C	12.4 °C
PPG (EMIM) <sub>neutral</sub>	0.73	6.6	4.6 °C	12.2 °C
PPG (EMIM)	9.92	84	10.8 °C	25.2 °C
PPG (PPIM)	1.06	7.0	2.2 °C	11.4 °C
PPG (PPIM) <sub>neutral</sub>	1.06	7.0	6.2 °C	10.2 °C

Tabelle 7.25: Temperaturanstieg der ersten 150 Sekunden der PUR-Synthese der mittels NHC synthetisierten PPG in Abhängigkeit des Einsatzes von Jeffcat ZR 70.

Die Verwendung mittels NHC synthetisierter PPG führt zu einer stärkeren Temperaturentwicklung als die der Referenzpolyole. Bei einem NHC-Massenanteil von 9.92 g/100g EMIM wurde eine deutliche Temperaturerhöhung von 10.8 °C bzw. bei dem zusätzlichen Einsatz von Jeffcat ZR 70 von 25.2 °C gemessen. Diese hängt direkt von der Konzentration des im PPG enthaltenden NHC ab. Bei einem niedrigeren NHC-Massenanteil von unter 1 g/100g ist die Temperaturerhöhung nur 0.2 °C höher als die der Referenzpolyole. Auch der zusätzliche Einsatz von Jeffcat ZR 70 führt zu einem nur geringfügig stärkeren Temperaturanstieg verglichen mit den Referenzpolyolen. In Kapitel 7.3.3 (Seite 97) ist gezeigt, dass schon der Einsatz eines NHC-Massenanteils von 0.35 g/100g ausreicht, um das PPG in gewünschter Ausbeute und Molmasse zu synthetisieren. Ein Anteil von mehr als 0.83 g/100g führt sogar zu keiner weiteren Steigerung der Molmasse. Dementsprechend ist der thermische Einfluss in den PPG enthaltenden NHC unter industriell relevanten Bedingungen auf die PUR-Synthese vernachlässigbar gering.

Ein vorheriges Neutralisieren der PPG mit Phosphorsäure führt zu einem geringfügig stärkeren Temperaturanstieg von ungefähr 4 °C. Dies zeigt eine katalytische Wirkung der Phosphorsäure bei der PUR-Synthese. Der Vorteil von Phosphorsäure als Neutralisationsmittel ist, dass bei einem pH Wert von 7.4 ein Phosphatpuffer gebildet wird und so leicht ein neutrales Medium eingestellt werden kann.<sup>[169]</sup> Durch den Einfluss auf die PUR-Synthese ist diese Säure jedoch nicht geeignet und stattdessen wird im Folgenden Milchsäure als Neutralisationsmittel eingesetzt.

## 7.6.2 Synthese und Bewertung von Elastomeren

Neben dem thermischen Einfluss haben tertiäre Amine oft auch einen Einfluss auf die Produkteigenschaften der PUR.<sup>[2]</sup> Für die Untersuchung der Produkteigenschaften wurden Elastomere aus Polyolen aus der KOH-, der DMC- und der NHC-Synthese hergestellt. Die optischen Eigenschaften und offenen Zeiten sind in Tabelle 7.26 aufgelistet. Die offene Zeit beschreibt den für die Vernetzung des Polymers durch die NCO-Gruppen benötigten Zeitraum.<sup>[170]</sup>

	Massenanteil	Molanteil	Optische	Offene Zeit
Polyol (Verfahren)	g/100g	mmol/100g	Eigenschaft	
Polyol B (KOH)	_	_	Elastomer	< 5 min
Polyol C (DMC)	_	_	Elastomer	< 5 min
Polyol B + NHC	1.03	6.8	Flüssig	_
Polyol B + NHC	0.30	2.2	Quark	_
PPG (EMIM)	0.73	6.6	Flüssig	_
PPG <sub>neutral</sub> (EMIM)	0.73	6.6	Flüssig	_
PPG (PPIM)	1.06	7.0	Fest	< 3 min
<b>PPG</b> <sub>neutral</sub> ( <b>PPIM</b> )	1.06	7.0	Elastomer	< 9 min

Tabelle 7.26: Optische Eigenschaften und offene Zeiten der PUR in Abhängigkeit des eingesetzten PPG. NHC-Massen- und -Molanteile der eingesetzten PPG.

Als Referenz wurden Polyol B aus der KOH-Synthese und Polyol C aus der DMC-Synthese verwendet, die zu farblosen Elastomeren mit einer offenen Zeit von unter 5 min führen. Bei dem zusätzlichen Einsatz von NHC wird jedoch kein Elastomer erhalten. Bei einem NHC-Massenanteil von 1.0 g/100g bleibt das Produkt auch nach 2 h noch flüssig und es findet keine Vernetzung statt. Auch bei einem geringeren Massenanteil von 0.3 g/100g wird statt eines festen Elastomers nur eine quarkähnliche Substanz erhalten. Die Verwendung von linearen PPG aus der EMIM-Synthese führt nur zu flüssigen Produkten. Ein vorheriges Neutralisieren des PPG mit Milchsäure zeigt das gleiche Ergebnis. Dagegen werden lineare PPG aus der PPIM-Synthese zu festen PUR umgesetzt. Ohne vorherigem Neutralisieren wird eine feste Platte mit einer offenen Zeit von unter 3 min erhalten, diese zeigt jedoch nicht die notwendigen elastischen Eigenschaften und bricht schon bei geringer Krafteinwirkung. Ein vorheriges Neutralisieren mit Milchsäure führt zu einem Elastomer mit einer offenen Zeit von unter 9 min.

Die Erklärung für das Auftreten der flüssigen und quarkartigen Produkte ist eine bei der PUR-Synthese stattfindende Phasenseparation. Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist als Methode zur Untersuchung von Phasenseparation bei PUR etabliert.<sup>[171]</sup> PUR zeigen die in Tabelle 7.27 aufgelisteten vier charakteristischen Banden im IR-Spektrum.

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Fragment		
3320	N–H	Urethangruppe	
1740 - 1723	C=O	freie Urethangruppe	
1711 – 1685	C=O	hydrogengebundene Urethangruppe	
1079	-COC-	Ethergruppe	

Tabelle 7.27: Lage und zugeordnetes Fragment der für PUR charakteristischen IR-Banden.

Bei 3320 cm<sup>-1</sup> liegt die N–H-Valenzschwingung der Urethangruppe<sup>[172]</sup> und bei 1079 cm<sup>-1</sup> die antisymmetrische C–O–C-Valenzschwingung der Ethergruppe.<sup>[173]</sup> Die C=O-Valenzschwingung der Urethangruppe ist eine Doppelbande. Die freie Urethangruppe zeigt eine Bande bei 1740 cm<sup>-1</sup> bis 1723 cm<sup>-1</sup>, während die hydrogengebundene Urethangruppe eine Bande bei 1711 cm<sup>-1</sup> bis 1685 cm<sup>-1</sup> zeigt.<sup>[174]</sup> Ein repräsentatives IR-Spektrum mit den vier charakteristischen Banden ist in Abbildung 7.66 gezeigt.



Abbildung 7.66: IR-Spektrums eines PUR-Elastomers mit seinen vier charakteristischen Banden. Der vergrößerte Ausschnitt zwischen 1850 cm<sup>-1</sup> und 1600 cm<sup>-1</sup> zeigt die Flächenbestimmung der hydrogengebundenen und freien Urethangruppe mit einem Gaussfit.

Die Phasenseparation wird anhand der beiden C=O Valenzschwingungen der Urethangruppe untersucht. Je größer der Anteil  $X_H$  der hydrogengebundenen Urethangruppe ist, desto stärker ist die Phasenseparation ausgeprägt. Er lässt sich nach Gleichung 7.17 aus den Flächen der hydrogengebundenen Urethangruppe  $A_H$  und freien Urethangruppe  $A_f$  unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Absorptionskoeffizienten *k* berechnen. Bei der Berechnung wurde für *k* der von Spencer<sup>[171]</sup> bestimmte Wert von 1.2 verwendet.

$$X_H = \frac{A_H}{k \cdot A_f + A_H}$$
Gl. 7.17

Da sich die Banden der freien und der hydrogengebundenen Urethangruppen überlagern, ist eine Quantifizierung über die Bandenintensität nicht möglich. Stattdessen wurden die Flächen der jeweiligen Banden mittels Kurvenanpassung ermittelt. Dazu wurden beide Banden mit einem Gaussfit<sup>[175]</sup> modelliert. In Tabelle 7.28 sind die bestimmten Flächen  $A_H$  und  $A_f$  und der Anteil der hydrogengebundenen Urethangruppe  $X_H$  aufgelistet.

		0		
Polyol (Verfahren)	Elastomer	$A_H$	$A_f$	$X_H$
Polyol B (KOH)	Ja	59.14	40.86	0.55
Polyol C (DMC)	Ja	63.16	36.84	0.59
Polyol B + NHC <sub>(1.03)</sub>	Flüssig	76.69	23.31	0.73
Polyol B + NHC <sub>(0.30)</sub>	Quark	68.86	31.14	0.65
PPG (EMIM)	Flüssig	75.22	24.78	0.72
<b>PPG</b> <sub>neutral</sub> (EMIM)	Flüssig	78.71	21.29	0.75
PPG (PPIM)	Fest	70.83	29.17	0.67
<b>PPG</b> <sub>neutral</sub> ( <b>PPIM</b> )	Ja	57.79	42.21	0.53

Tabelle 7.28: Aus den IR-Spektren mittels Gaussfit bestimmte Flächen  $A_H$  und  $A_f$  und der daraus mit Gleichung 7.17 berechnete Anteil der hydrogengebundenen Urethangruppe  $X_H$ .

Die Elastomere unterscheiden sich von den flüssigen und quarkähnlichen Produkten anhand ihres Anteils der hydrogengebundenen Urethangruppe  $X_H$ . Bis zu einem Anteil von 0.6 wird noch ein Elastomer erhalten, während bei höheren Werten eine zu starke Phasenseparation auftritt, sodass kein festes PUR gebildet wird.

## Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Elastomere wurden nach der DIN EN ISO 527-1<sup>[141]</sup> (Kapitel 6.4, Seite 52) untersucht. Dabei wurden die Zugdehnung, die Zugspannung und der Elastizitätsmodul (E-Modul) bestimmt. Die Zugspannung wird aus dem Quotienten der aktuell anliegenden Kraft und der Querschnittsfläche des Prüfkörperstegs und die Zugdehnung aus dem Verhältnis der Länge beim Bruch und der Anfangslänge berechnet. In Abbildung 7.67 sind exemplarisch für drei Elastomere die Zugspannungs-Zugdehnungs-Verläufe gezeigt.



Abbildung 7.67: Repräsentative Zugspannungs-Zugdehnungs-Verläufe von drei Elastomeren. Polyol: NHC-Synthese (schwarz); Polyol B (dunkelgrau); Polyol C (hellgrau).

Aus den Zugspannungs-Zugdehnungs-Verläufen können Rückschlüsse auf das Deformationsverhalten der Probe gezogen werden. Alle drei Elastomere zeigen die Eigenschaften zäher Werkstoffe ohne Streckpunkt.<sup>[141]</sup> Dabei gibt es einen Bereich von unter 150 % Zugdehnung, bei dem Zugspannung und Zugdehnung proportional zueinander sind. Bei höheren Zugdehnungen zeigen die Elastomere auf Basis der Referenzpolyole ein überproportionales Ansteigen der Zugspannung, das bleibende Formveränderungen verursacht. Bei dem Elastomer, das auf Basis von mittels NHC initiierten PPG synthetisiert wurde, wird ein gegenteiliger Verlauf beobachtet. Eine zunehmende Zugdehnung führt zu einem unterproportionalen Anstieg der Zugspannung, der auf ein Reißen der Hartsegmente zurückzuführen ist.

Die Proportionalitätskonstante zwischen der Zugdehnung und Zugspannung ist der E-Modul. Je mehr Widerstand das Material gegen Verformungen zeigt, desto größer ist der resultierende E-Modul. Somit spricht ein großer E-Modul für ein steifes und ein kleiner E-Modul für ein weiches Material. Der E-Modul wird nach DIN EN ISO 527-1 in einem Zugdehnungsbereich zwischen 0.0005 % und 0.0025 % aus der Steigung des Zugspannungs-Zugdehnungs-Verlaufs bestimmt.<sup>[141]</sup> Bedingt durch den experimentellen Aufbau wird auf diese Weise jedoch ein negativer E-Modul erhalten, der physikalisch keine Bedeutung hat. Daher wurden die in der vorliegenden Arbeit angegebenen E-Moduln aus der Steigung des linearen Bereichs zwischen 5 % und 10 % bestimmt. In Tabelle 7.29 sind die Mittelwerte der Zugdehnung, der Zugspannung und des E-Moduls der Elastomere aufgelistet.

Polyol (Verfahren)	Zugdehnung [%]	Zugspannung [MPa]	E-Modul [MPa]
Polyol B (KOH)	$58\cdot 10^1\pm 23$	$13.0\pm0.7$	5.07
Polyol C (DMC)	$57\cdot 10^1\pm 30$	$14.6\pm0.6$	6.12
PPG (PPIM)	$25\cdot 10^1 \pm 15$	$1.80\pm0.05$	2.27

Tabelle 7.29: Nach DIN EN ISO 527-1<sup>[141]</sup> gemessene Zugdehnung und Zugspannung der Elastomere. Der E-Modul wurde zwischen einer Zugdehnung von 5 % und 10 % bestimmt.

Die Elastomere auf Basis der Referenzpolyole zeigen durchschnittlich eine Zugdehnung von 580 %  $\pm$  27 %, eine Zugspannung von 13.8 MPa und einen E-Modul von 5.60 MPa. Dagegen weisen die auf Basis mittels NHC initiierter PPG hergestellten Elastomere deutlich geringere Werte für die Zugdehnung von 250 %  $\pm$  15 %, die Zugspannung 1.80 MPa  $\pm$  0.05 MPa und den E-Modul von 2.27 MPa auf. Dies weist auf ein weicheres Material hin. Die Härte der Elastomere wurde nach der Shore A Härteprüfung nach DIN ISO 7619-1<sup>[140]</sup> gemessen. Dazu wurden drei Lagen des Elastomers mit einer Gesamtdicke zwischen 5.1 mm und 6.3 mm geprüft. Die PUR auf Basis der Referenzpolyole zeigen eine Härte von 61.3  $\pm$  2.4 Shore A, während das NHC enthaltende PUR eine Härte von 41.0  $\pm$  1.4 Shore A hat.

Die weicheren Materialeigenschaften der Elastomere auf Basis von mittels NHC initiierten PPG lassen sich auf den hohen Nebenproduktanteil des PPG zurückführen. Für die Untersuchungen wurden PPG mit einem sehr hohen NHC-Massenanteil von 1.06 g/100g verwendet, um einen möglichst starken Effekt zu erzeugen. Entsprechend dem in Kapitel 7.4.3 (Seite 114) gezeigten Reaktionsmechanismus wird der Initiator mit ins PPG eingebaut. Die dadurch entstehende Menge monofunktioneller Nebenprodukte wird direkt durch die eingesetzte Initiatormenge bestimmt und beträgt in diesem Fall 12 mol/100mol. Die Nebenprodukte haben mit 1.0 eine geringere Funktionalität als das Zielpolymer. Dies führt zu einer geringeren Gesamtfunktionalität von 1.88. Dagegen beträgt die Funktionalität der Referenzpolyole 2.

Dementsprechend wurde gezeigt, dass mittels PPIM synthetisierte PPG als Weichkomponente für die PUR-Synthese gut geeignet sind. Für zukünftige Forschungsarbeiten ist eine Untersuchung des Einflusses des Nebenproduktanteils auf die Materialeigenschaften der Elastomere interessant. Eine Reduzierung des Nebenproduktanteils wird durch den Einsatz geringerer Initiatormengen während der PPG-Synthese erreicht. In Kapitel 7.3.3 (Seite 97) ist beschrieben, dass schon der Einsatz eines Massenanteils von 0.35 g/100g ausreicht, um das PPG in gewünschter Ausbeute und Molmasse zu synthetisieren. Dies entspricht einem molaren Nebenproduktanteil von unter 0.1 mol/100mol. Daraus ergibt sich eine Funktionalität von 1.96, die deutlich näher an der idealen Funktionalität von 2 liegt.

# 8 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die mittels *N*-heterocyclischer Carbene (NHC) initiierte Polymerisation von Propylenoxid (PO) zu Polypropylenglycolen (PPG) untersucht und für industrielle Anwendungen optimiert. Dafür wurde ein mathematisches Modell der Reaktion in der Computersoftware Predici<sup>©</sup> erstellt. Durch Erweiterungen des Modells kann eine noch genauere Abbildung der Reaktion erreicht und so der Optimierungsprozess weiter vorangetrieben werden. Am effektivsten sind Untersuchungen des Deaktivierungsprozesses und eine Implementierung der thermodynamischen Daten und der *in situ* Aktivierung.

Davon ist die Implementierung der thermodynamischen Daten die effizienteste Ergänzung. In dem vorliegenden Modell wird eine isotherme Reaktionsführung angenommen. Eine solche Temperaturführung ist aufgrund der stark exothermischen Reaktion im industriellen Maßstab sehr anspruchsvoll. Allerdings sind Temperaturschwankungen unerwünscht, da bei hohen Temperaturen begünstigt Deaktivierungsreaktionen stattfinden. Mit einer Modellierung des Temperaturverlaufs kann das Monomerdosierungsprofil mit dem Ziel eines isothermen Reaktionsverlaufs angepasst werden. Als Folge ist eine höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit über den gesamten Reaktionsverlauf zu erwarten. Darüber hinaus ermöglicht die Implementierung der thermodynamischen Daten eine thermische Reaktorauslegung, die ein wesentliches Element der sicherheitstechnischen Prozessauslegung darstellt.

Der Deaktivierungsprozess kann nicht alleine mit einem Mechanismus nach erster Ordnung oder der Hofmann-Eliminierung beschrieben werden. Erst die Kombination beider Deaktivierungsmechanismen bildet den Reaktionsverlauf ab. Dennoch weichen gegen Reaktionsende der von dem Modell vorhergesagte und der experimentell bestimmte Verlauf des Monomeranteils weiterhin voneinander ab. Dies deutet auf weitere, bisher unberücksichtigte Deaktivierungsschritte hin. Untersuchungen des Einflusses der Kettenlänge, der Viskosität, der Polarität und des freien Volumens auf die Propagationsgeschwindigkeit sind vielversprechende Ansätze um tiefere Einblicke in den Deaktivierungsmechanismus zu erhalten.

Der Aktivierungsprozess der Carben-Vorläuferverbindungen wurde in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmt und in dem mathematischen Modell über die Rezeptur abgebildet. Durch Implementierung der Aktivierung in das Modell ist eine mathematische Optimierung der Prozessbedingungen zugänglich. Auf diese Weise kann die erforderliche Initiatormenge und damit auch der entstehende Nebenproduktanteil weiter reduziert werden.

Die Synthese von Polyurethanen (PUR) aus mittels NHC synthetisierten PPG bietet ebenfalls noch Ansätze für eine Optimierung. Zugdehnungsversuche zeigten, dass aus mittels 1,3-Dipropylimidazoliumacetat (PPIM-OAc) synthetisierten PPG weiche Elastomere erhalten werden. Bei der Verwendung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIM-OH) wurde dagegen das Problem einer auftretenden Phasenseparation während der PUR-Synthese identifiziert. Mit einer Aufklärung des Mechanismus der Phasenseparation kann die PUR-Synthese so angepasst werden, dass ein Auftreten der Phasenseparation unterdrückt wird. Somit könnten auch aus mittels EMIM-OH synthetisierten PPG Elastomere erhalten werden.

Weiterhin sind Untersuchungen zum Einfluss der Carbenkonzentration auf die PUR-Synthese interessant. Der Einsatz der Carbene für die PPG-Synthese verursacht monofunktionelle Nebenprodukte, die endständig einen stickstoffheterocyclischen Ring aufweisen. Solch tertiäre Amine werden auch als Katalysator für die PUR-Synthese eingesetzt, um Materialeigenschaften der Elastomere gezielt einzustellen.<sup>[2]</sup> In der vorliegenden Arbeit konnte zwar über den Temperatureinfluss nachgewiesen werden, dass keine signifikante katalytische Wirkung der NHC vorliegt, allerdings ist ihr Einfluss auf die Materialeigenschaften noch nicht vollständig aufgeklärt. Ein erster Ansatz ist der Einsatz höherfunktionellerer Starter oder von Startergemischen, um die geringere Funktionalität zu kompensieren und die Gesamtfunktionalität unter Berücksichtigung des Nebenproduktanteils der PPG gezielt einzustellen. Weiterhin können über die Art der bei der PUR-Synthese verwendeten Katalysatoren und Schaumstabilisatoren die Materialeigenschaften der PUR beeinflusst werden. Anschließend kann die Prozessführung der PUR-Synthese optimiert werden, um die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses vom PO zum PUR zu steigern.

# 9 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Klesczewski, D. Koch, R. J. Kumpf, H. Orzesek, H. G. Pirkl, C. Six, C. Steinlein, M. Weisbeck, *Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry*, Appl. Catal. A Gen., vol. 221, no. 1–2, 303–335, 2001.
- [2] G. Oertel, *Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane*, 3rd ed. Carl Hanser Verlag, **1993**.
- [3] L. E. St. Pierre, C. C. Price, *The Room Temperature Polymerization of Propylene Oxide*, J. Am. Chem. Soc., vol. 78, no. 14, 3432–3436, **1956**.
- [4] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, **2005**.
- [5] Y. Satoshi, Y. Hara, T. Kunihiro, F. Yamazaki, M. Matsufuji, A. Nishikawa, S. Matsumoto, T. Izukawa, M. Isobe, K. Ohkubo, K. Ueno, *Processes for Producing Polyoxyalkylene Polyol and Producing Derivative Thereof*, EP 1041100 A1, **2000**.
- [6] K. Wiss, S. Zarbakhsh, A. Loeffler, P. Deglmann, L. Riebel, M. Limbach, R. Lindner, M. L. Lejkowski, J. F. Grosse, *Process for Organocatalytic Ring-Opening Polymerization*, US 0253164 A1, 2013.
- [7] R. J. Herold, R. E. Bingham, *Method for treating Polypropylene Ether and Poly-1,2-Butylene Ether Polyols*, US 4355188, **1982**.
- [8] J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, N-heterocyclic carbene-induced zwitterionic ring-opening polymerization of ethylene oxide and direct synthesis of α,ωdifunctionalized poly(ethylene oxide)s and poly(ethylene oxide)-b-poly(ε-caprolactone) block copolymers, J. Am. Chem. Soc., vol. 131, no. 9, 3201–3209, 2009.
- [9] J. Raynaud, W. N. Ottou, Y. Gnanou, D. Taton, *Metal-free and solvent-free access to*  $\alpha, \omega$ *heterodifunctionalized poly(propylene oxide)s by N-heterocyclic carbene-induced ring opening polymerization*, Chem. Commun., vol. 46, no. 18, 3203, **2010**.
- [10] K. Wiss, S. Zarbakhsh, P. Deglmann, A. Löffler, Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen, WO 141492 A1, 2011.
- [11] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *An overview of N-heterocyclic carbenes*, Nature, vol. 510, no. 7506, 485–496, **2014**.
- [12] R. Lindner, M. L. Lejkowski, S. Lavy, P. Deglmann, K. T. Wiss, S. Zarbakhsh, L. Meyer, M. Limbach, *Ring-opening polymerization and copolymerization of propylene oxide catalyzed by N-heterocyclic carbenes*, ChemCatChem, vol. 6, no. 2, 618–625, **2014**.
- [13] H. Kricheldorf, *Polycondensation: History and new Results*, Springer Verlag, **2014**.
- [14] A. Wurtz, Synthèse du glycol avec l'oxyde d'éthylène et l'eau; par, Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci. Série B, vol. 275, no. 49, 813–815, 1859.
- [15] H. Staudinger, H. Lohmann, Über eukolloides Polyäthylenoxyd, Mitteilung, vol. 81, 41– 51, **1933**.
- [16] J. Flory, Molecular Size Distribution, J. Am. Chem. Soc., vol. 62, no. 6, 1561–1565, 1940.
- [17] S. Perry, H. Hibbert, *The Mechanism of Polymerization of Ethylene Oxide*, J. Am. Chem. Soc., vol. 62, 2599–2604, **1940**.
- [18] P. A. Levene, A. Walti, On Condensation Products of Propylene Oxide and Glycidol, J. Biol. Chem., no. 75, 325–336, 1927.

- [19] F. Webel, Production of Polymerization Products from Alkylene Oxides, US 1921378, 1933.
- [20] M. Wittwer, *Production of Polymerization Products*, US 1976678, **1934**.
- [21] S. Patai, *The Chemistry of the Ether Linkage*, Interscience Publishers, **1967**.
- [22] J. E. Tyre, S. A. W. V. Willeboordse, *Stabilization of Polyoxyalkylene Compounds*, US 3388169, **1968**.
- [23] M. L. Hallensleben, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [24] C. P. Smith, J. W. Reisch, J. M. O'Connor, *Thermoplastic Polyurethane Elastomers Made from High Molecular Weight POLY-L Polyols*, J. Elastomers Plast., vol. 24, 306, **1992**.
- [25] O. W. Webster, *Living polymerization methods*, Science, vol. 251, no. 4996, 887–893, **1991**.
- [26] J. Falbe, Surfactants in Consumer Products. Springer Verlag, 1987.
- [27] W. Caseri, *Römpp*, Georg Thieme Verlag KG, 2017.
- [28] B. Le-Khac, Double Metal Cyanide Complex Catalysts, US 5470813, 1995.
- [29] T. Ostrowski, K. Harre, G. H. Grosch, G. Höppner, P. De Vocht, D. Leys, J. Winkler, S. Bauer, *Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen*, WO 62825 A1, **2001**.
- [30] O. Rexin, Neuartige Phosphoniumkatalysatoren für die Anionisch Ringöffnende Polymerisation von Propylenoxid, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2002**.
- [31] H. Mark, B. Bikales, C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Encycl. Polym. Sci. Technol., vol. 6, 273–370, **1986**.
- [32] H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*, 3rd ed. Pearson Education Inc., **2003**.
- [33] F. E. Bailey, J. V. Koleske, *Alkylene oxides and their polymers*. Marcel Dekker Inc, 266, **1991**.
- [34] K.-D. Hungenberg, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [35] T. Miyajima, K. Nishiyama, M. Satake, T. Tsuji, *Synthesis and process development of polyether polyol with high primary hydroxyl content using a new propoxylation catalyst*, Polym. J., vol. 47, May, 1–8, **2015**.
- [36] F. Patat, E. Cremer, O. Bobleter, *Frage der Anionpolymerisation, Die Addition von Äthylenoxyd and Phenol*, J. Polym. Sci., vol. 12, 489–496, **1954**.
- [37] F. Patat, B. Wojtech, *Die Kondensation von Äthylenoxyd an Phenol*, Makromol. Chem. Phys., vol. 37, no. 1, 1–18, **1960**.
- [38] B. Wojtech, Zur Darstellung hochmolekularer Polyäthylenoxyde, Makromol. Chem. Phys., vol. 66, no. 1, 180–195, **1963**.
- [39] F. Patat, E. Wittmann, *Zur basenkatalysierten Epoxydspaltung*, Z. Naturforschg., vol. 18a, 169–178, **1963**.
- [40] F. Patat, *Elementarprozess der Polyreaktionen*, Pure appl. Chem., vol. 4, 333–346, **1962**.
- [41] D. M. Simons, J. J. Verbance, *The Polymerization of Propylene Oxide*, J. Polym. Sci., vol. 44, 303–311, **1960**.

- [42] G. E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, Anionic polymerization of propylene oxide: Isomerization of allyl ether to propenyl ether end groups, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., vol. 32, no. 6, 1131–1135, 1994.
- [43] A. Stolarzewicz, A new chain transfer reaction in the anionic polymerization of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and other oxiranes, Makromol. Chem., vol. 187, 745–752, 1986.
- [44] G. Gee, W. C. E. Higginson, K. J. Taylor, M. W. Trenhome, *The Polymerization of Propylene Oxide by Sodium Alkoxides*, J. Chem. Soc., 4298–4303, **1961**.
- [45] J. E. Figueruelo, D. J. Worsfold, *The anionic polymerization of ethylene oxide in hexamethyl phosphoramide*, Eur. Polym. J., vol. 4, no. 4, 439–444, **1968**.
- [46] B. Kaushiva, Single Reactor Synthesis of KOH-Capped Polyols based on DMC-Synthesized Intermediates, US 7005552 B2, 2006.
- [47] R. Gehm, L. Hutchison, J. J. Hutchison, *Manufacture of Polyalkylene Ethers*, US 3833669, **1974**.
- [48] I. Tsukuru, A. Seiji, *Production of Polyoxyalkylenepolyol*, JP 05-163341, **1993**.
- [49] M. E. Pruitt, L. Jackson, J. M. Bagett, *Catalysts for the Polymerization of Olefin Oxides*, US 2706181, **1955**.
- [50] P. E. Ebert, C. C. Price, *Polyethers. VI. Aluminum alkyls as catalysts for polymerization of propylene oxide*, J. Polym. Sci., vol. 34, no. 127, 157–160, **1959**.
- [51] M. Osgan, C. C. Price, *Polyethers V. New catalysts for the preparation of isotactic polypropylene oxide*, J. Polym. Sci., vol. 34, no. 127, 153–156, **1959**.
- [52] T. Aida, S. Inoue, *Living polymerization of epoxides with metalloporphyrin and synthesis of block copolymers with controlled chain lengths*, Macromolecules, vol. 14, no. 5, 1162–1166, **1981**.
- [53] S. Inoue, *Immortal Anionic Ring-Opening Polymerization by Metalloporphyrin Catalyst*, Makromol. Chem., Macromol. Symp., vol. 3, 295–300, **1986**.
- [54] M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue, High-Speed 'Immortal' Polymerization of Epoxides Initiated with Aluminum Porphyrin. Acceleration of Propagation and Chain-Transfer Reactions by a Lewis Acid, Macromolecules, vol. 27, 2820–2825, 1994.
- [55] N. Takeda, S. Inoue, Polymerization of 1,2-Epoxypropane and copolymerization with carbon dioxide catalyzed by metalloporphyrins, Macromol. Chem., vol. 179, 1377–1381, 1978.
- [56] T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue, *Polymerization of epoxides catalysed by metalloporphine*, Die Makromol. Chemie, vol. 182, no. 4, 1073–1079, **1981**.
- [57] H. Uno, K. Takata, Y. Mizutani, *Polymerization of propylene oxide catalyzed by fixed aluminum porphyrin*, React. Polym., vol. 15, C, 121–129, **1991**.
- [58] J. Milgrom, Method of making a Polyether using a double metal cyanide complex compound, US 3278457, **1966**.
- [59] J. Hofmann, W. Schafer, P. Gupta, P. Ooms, *Double metal cyanide catalysts for the preparation of polyether polyols*, CA 2338657 A1, **1999**.
- [60] M. M. Dharman, J.-Y. Ahn, M.-K. Lee, H.-L. Shim, K.-H. Kim, I. Kim, D.-W. Park, Moderate route for the utilization of CO<sub>2</sub>-microwave induced copolymerization with

cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on  $Zn_3[Co(CN)_6]$ , Green Chem., vol. 10, no. 6, 678, **2008**.

- [61] R. J. Belner, *Double Metal Cyanides Complexed with an Alcohol Aldehyde or Ketone to increase Catalytic Activity*, US 3427334, **1969**.
- [62] J. Pazos, Continuous preparation of low unsaturation Polyoxyalkylene Polyether Polyols with continuous addition of Starter, WO 03571, **1998**.
- [63] J. Pazos, Preparation of Double Metal Cyanide-Catalyzed Polyols by Continuous Addition of Starter," WO 29146, **1997**.
- [64] B. Le-Khac, *Highly active double metal cyanide catalysts*, WO 400086, **1997**.
- [65] S. D. Harper, S. H. Harris, *Purification of Polyols prepared using Double Metal Cyanide Complex Catalysts*, US 4721818, **1988**.
- [66] S. D. Harper, *Purification of Polyols Prepared using Double Metal Cyanide Complex Catalysts*, US 4877906, **1989**.
- [67] T. V. Grinevich, G. V. Korovina, S. G. Entelis, *Polymerziation of Epoxides Catalysed by Lewis Acids*," Vysokomol.soyed., vol. A21, no. 6, 1244–1251, **1979**.
- [68] J. M. Hammond, J. F. Hooper, W. G. P. Robertson, *Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran with Epoxides. Part I.*, J. Polym. Sci., vol. 9, no. 2, 265–279, **1971**.
- [69] W. Münster, Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenoxyden, 821349, **1951**.
- [70] B. Y. Matsui, *Polymerization of Alkylene Oxide by Alumina*, vol. 93, 180–190, **1966**.
- [71] J. M. Ulyatt, *Oxyalkylation of solid polyols*, US 3357970, **1967**.
- [72] P. Dix, G. Pogany, T. Sangha, *Polyether Polyol Process*, US 4446313, 1984.
- [73] R. K. Whitmire, *Process for Preparing Polyether Polyols and Polyols Prepared therewith*, WO 47581, **1999**.
- [74] F. Ricciardi, W. A. Romanchick, M. M. Joullie, 1,3-Dialkylimidazolium Salts as Latent Catalysts in the Curing of Epoxy Resins, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., vol. 21, 633– 638, 1983.
- [75] H. Nefzger, E. Bauer, J. Hofmann, K. Lorenz, B. Klesczewski, Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen mit sekundären OH Gruppen, WO 127823 A2, **2010**.
- [76] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Peralkylierte Polyaminophosphazene extrem starke neutrale Stickstoffbasen*," Angew. Chemie, vol. 99, no. 11, 1212–1214, **1987**.
- [77] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Peralkylated Polyaminophosphazenes Extremely Strong, Neutral Nitrogen Bases*," Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 26, no. 11, 1167–1169, **1987**.
- [78] K. Masahiro, K. Mizutani, T. Nobori, U. Takaki, *Alkylene oxide polymerisation catalysts*, EP 0763555 A2, **1996**.
- [79] B. Eßwein, M. Möller, *Polymerisation von Ethylenoxid mit Alkyllithiumverbindungen und der Phosphazenbase*, Angew. Chemie, vol. 108, no. 6, 703–705, **1996**.
- [80] B. Eßwein, N. Steidl, M. Möller, *Anionic polymerization of oxirane in the presence of the polyiminophosphazene base*, Macromol. Rapid Commun., vol. 17, 143–148, **1996**.
- [81] R. M. Wehmeyer, *Method for preparing and using supported Phosphazenium Catalysts*, WO 90220 A2, **2001**.

- [82] O. Bayer, H. Rinke, W. Stiefken, L. Orthner, L. Schild, Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen, DRP 728981, **1942**.
- [83] O. Bayer, *Das Di-lsocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)*, Angew. Chemie, vol. 59, no. 9, 257–288, **1947**.
- [84] C. Fiorentini, M. Volpato, M. Taverna, *Developments in Processing Equipment and Techniques*, Cannon Group, **2012**.
- [85] B. Maksimović, *Untersuchungen zur Hofmann-Eliminierung bei der metallfreien Katalyse von Polypropylenglykol*, Universität Hamburg, **2015**.
- [86] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Auf der Suche nach stabilen Carbenen*, Chemie unserer Zeit, vol. 32, no. 1, 6–14, **1998**.
- [87] J. Dumas, E. Péligot, *Mémoire sur l'Esprit de Bois et sur les divers Composés Ethérés qui en proviennent*, Ann. Chim. Phys., vol. 58, **1835**.
- [88] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, Analogous α,α'-Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ3-Phosphinocarbene-λ5-Phosphaacetylene, J. Am. Chem. Soc., no. 110, 6463–6466, **1988**.
- [89] A. J. Arduengo, M. Kline, R. L. Harlow, A Stable Crystalline Carbene, J. Am. Chem. Soc., vol. 113, no. 1, 361–363, 1991.
- [90] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, On the Question of Stability, Conjugation, and 'Aromaticity' in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs, J. Am. Chem. Soc., vol. 118, no. 8, 2023–2038, 1996.
- [91] M. K. Denk, M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, Synthesis and reactivity of subvalent compounds Part 11. Oxidation, hydrogenation and hydrolysis of stable diamino carbenes, J. Organomet. Chem., vol. 617–618, no. 1–2, 242–253, 2001.
- [92] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *The Wanzlick Equilibrium*, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 39, no. 22, 4036–4038, 2000.
- [93] G. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *In situ* generation of carbenes: A general and vesatile plattform for organocatalytic living polymerization, J. Am. Chem. Soc., vol. 125, no. 5, 3046–3056, **2003**.
- [94] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands*, Org. Lett., vol. 1, no. 6, 953–956, **1999**.
- [95] T. Ukai, R. Tanaka, T. Dokawa, *A new catalyst for acyloin codensation*, J. Pharm. Soc. Jpn, vol. 63, no. 6, 296–300, **1943**.
- [96] R. Breslow, On the Mechanism of Thiamine Action. IV. 1 Evidence from Studies on Model Systems, J. Am. Chem. Soc., vol. 80, no. 14, 3719–3726, 1958.
- [97] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes*, Chem. Rev., vol. 107, no. 12, 5606–5655, **2007**.
- [98] H. Stetter, *Catalyzed Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 15, no. 11, 639–647, **1976**.
- [99] C. Bakhtiar, E. H. Smith, *Transfer of Alkoxycarbonyl from Alkyl Imidazolium-2-carboxylates to Benzyl Alcohol, a Cyclohexanone Enamine and Diethylamine*, J. Chem. Soc. Perin Trans. 1, no. 3, 239–243, **1994**.

- [100] G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, N-Heterocyclic Carbenes as Versatile Nucleophilic Catalysts for Transesterification / Acylation Reactions, Org. Lett., vol. 4, no. 211, 3583–3586, 2002.
- [101] G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Expanding the catalytic activity of nucleophilic N-heterocyclic carbenes for transesterification reactions*, Org. Lett., vol. 4, no. 21, 3587–3590, 2002.
- [102] A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Culkin, E. C. Hagberg, G. W. Nyce, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *N-Heterocyclic carbenes: Effective organic catalysts for living polymerization*, Polymer, vol. 47, no. 11, 4018–4025, **2006**.
- [103] W. Sun, J. Wu, X. Sun, S. Ye, N-Heterocyclic carbene: a highly efficient catalyst in the reactions of aziridines with silylated nucleophiles, Tetrahedron Lett., vol. 47, no. 28, 4813–4816, 2006.
- [104] X. Sun, S. Ye, J. Wu, N-heterocyclic carbene: An efficient catalyst for the ring-opening reaction of aziridine with acid anhydride, European J. Org. Chem., no. 21, 4787–4790, 2006.
- [105] H. Zhou, E. J. Campbell, S. T. Nguyen, Imidazolinium salts as catalysts for the ringopening alkylation of meso epoxides by alkylaluminum complexes, Org. Lett., vol. 3, no. 14, 2229–2231, 2001.
- [106] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Verlag, 606, **2014**.
- [107] V. H. Hostalka, R. V. Figini, G. V. Schulz, *Zur anionischen Polymerisation des Styrols in Tetrahydrofuran*, Die Makromol. Chemie, vol. 71, no. 1, 198–203, **1964**.
- [108] S. W. Benson, *The foundations of chemical kinetics*, J. Franklin Inst., vol. 269, no. 3, 248, **1960**.
- [109] B. O. Peirce, A Short Table of Integrals, Ginn and Company, 1914.
- [110] S. Logan, Grundlagen der chemischen Kinetik, WILEY-VCH, 1997.
- [111] P. Allen, D. Jordan, M. Naim, *Polymerization of methyl methacrylate by Anions*, Trans. Faraday Soc, vol. 63, 234–239, **1967**.
- [112] N. Wiberg, A. F. Holleman E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101st ed., Gruyter, **1995**.
- [113] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, WILEY-VCH, **2012**.
- [114] P. Zimakov, V. A. Sokolova, *Physical properties of propylene oxide*, Zhurnal Fiz. Khimii, vol. 27, 1079–1080, **1953**.
- [115] C. F. Brooks, A. M. Grillet, J. A. Emerson, *Experimental investigation of the spontaneous* wetting of polymers and polymer blends, Langmuir, vol. 22, no. 24, 9928–9941, **2006**.
- [116] H.-J. Bittrich, D. Haberland, G. Just, *Leitfaden der chemischen Kinetik*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1986**.
- [117] L. Wilhelmy, Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet, Pogg. Ann., vol. 81, 499–526, **1850**.
- [118] K. J. Laidler, M. C. King, *The Development of Transition-State Theory*, J. Phys. Chem., vol. 87, no. 15, 2657–2664, **1983**.

- [119] S. Arrhenius, Über die Reaktiongsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, Zeitschrift der Phys. Chemie, vol. 4, 226–248, **1889**.
- [120] M. Trautz, *Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen*, Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 96, no. 1, 1–28, **1916**.
- [121] W. C. M. Lewis, Studies in Catalysis Part IX, J. Chem. Soc., vol. 113, 471–492, 1918.
- [122] H. Eyring, *The Activated Complex in Chemical Reactions*, J. Chem. Phys., vol. 445, no. 1932, 107 – 115, **1935**.
- [123] M. G. Evans, M. Polanyi, Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution, Trans. Faraday Soc., vol. 31, 875, 1935.
- [124] G. M. Barrow, G. W. Herzog, *Physikalische Prinzipien und ihre Anwendung in der Chemie*, Friedr. Vieweg & Sohn, **1979**.
- [125] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. de Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Organische Chemie*, Walter de Gruyter, **1980**.
- [126] H. Latscha, H. Klein, Organische Chemie, Springer Verlag, 1982.
- [127] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, 642, **1991**.
- [128] H. M. Smallwood, Design of Experiments in Industrial Research, Anal. Chem., vol. 19, no. 12, 950–952, 1947.
- [129] P. J. Oles, *Fractional Factorial Experimental Design as a Teaching Tool for Quantitative Analysis*, J. Chem. Educ., vol. 75, no. 3, 357, **1998**.
- [130] G. E. P. Box, *Statistical Design in the Study of Analytical Methods*, Int. Congr. Anal. Chem., vol. 77, 879–891, **1952**.
- [131] K. Sieberts, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*, Springer Verlag, **2010**.
- [132] W. Kleppmann, Versuchsplanung Produkte und Prozesse optimieren, 8th ed., Carl Hanser Verlag, **2013**.
- [133] S. Wold, *Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?*, Chemom. Intell. Lab. Syst., vol. 30, no. 1, 109–115, **1995**.
- [134] Inc Stat-Ease, Design Expert 9.0.5.1., 2015.
- [135] R. S. Strange, *Introduction to experiment design for chemists*, J. Chem. Educ., vol. 67, no. 2, 113, **1990**.
- [136] C. A. Heimbuck, N. W. Bower, Teaching Experimental Design Using a GC-MS Analysis of Cocaine on Money: A Cross-Disciplinary Laboratory, J. Chem. Educ., vol. 79, no. 10, 1254, 2002.
- [137] N. Meisel, Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die NHCkatalysierte Polymerisation von Propylenoxid, Universität Hamburg, **2016**.
- [138] DIN 53240-2, Determination of hydroxyl value, 2007.
- [139] DIN 12634, Determination of the total acid number in petroleum products, 1999.
- [140] DIN ISO 7619-1, Elastomere oder thermoplastische Elastomere Bestimmung der Eindringhärte, **2012**.
- [141] DIN EN ISO 527-1, Bestimmung der Zugeigenschaften, 1996.

- [142] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: A reinvestigation, Tetrahedron Lett., vol. 40, no. 11, 2057–2060, 1999.
- [143] P. W. Atkins, J. Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed., WILEY-VCH, 2013.
- [144] R. W. Kessler, *Prozessanalalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [145] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., **2004**.
- [146] M. C. Tobin, *The infrared spectrum of propylene oxide*, Spectrochim. Acta, vol. 16, no. 9, 1108–1110, **1960**.
- [147] V. Knopfova-Büchel, Neue Segmentierte Blockpolymere mit Hartblöcken auf Basis der Criss-Cross-Cycloaddition, Herbert Urz Verlag, 2002.
- [148] H. G. Barth, S. Mori, Size Exklusion Chromatography, Springer Laboratory, 1999.
- [149] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., **1999**.
- [150] N. Bornholdt, Projekttreffen UHH BASF SE, Universität Hamburg, Juni, 13, 2015.
- [151] L. Li, MALDI Mass Spectrometry for synthetic Polymer analysis, John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [152] J. Gross, Massenspektrometrie Ein Lehrbuch, Springer Verlag, 2012.
- [153] H. Pasch, W. Schrepp, MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthethic Polymers, Springer Laboratory, 2003.
- [154] M. Anderson, P. Whitcomb, *DOE Simplified*, CRC Press, 2015.
- [155] B. Peifer, M. Bruce Welch, H. G. Alt, Synthese und Charakterisierung von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>verbrückten Bis(fluorenyl)komplexen des Zirconiums und Hafniums und deren Anwendung bei der katalytischen Olefinpolymerisation, J. Organomet. Chem., vol. 544, no. 1, 115–119, **1997**.
- [156] C. E. Mortimer, U. Müller, Chemie, 8th ed., Georg Thieme Verlag KG, 2003.
- [157] R. A. Olofson, W. R. Thompson, J. S. Michelman, *Heterocyclic Nitrogen Ylides*, J. Am. Chem. Soc., vol. 86, no. 9, 1865–1866, **1964**.
- [158] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution, J. Am. Chem. Soc., vol. 126, no. 13, 4366–4374, 2004.
- [159] R. A. Robinson, A. K. Covington, R. G. Bates, *The Ionization Constant of Deuterium Oxide from 5 to 50°*, J. Phys. Chem., vol. 70, no. 12, 3820–3824, **1966**.
- [160] T. L. Amyes, J. P. Richard, Determination of the pK(a) of ethyl acetate: Brønsted correlation for deprotonation of a simple oxygen ester in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., vol. 118, no. 13, 3129–3141, **1996**.
- [161] M. Balci, *Basic* <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy, Elisevier, **2005**.
- [162] R. L. David, Handbook of Chemistry and Physics, vol. 84, CRC Press, 2003.
- [163] Pks von Ethylene Glycole, Calculated using Adv. Chem. Dev. Softw. V11.02, 2017.
- [164] A. W. Hofmann, *Beiträge zur Kenntnis der flüchtigen organischen Basen*, Ann. der Chemie und Pharm., vol. 78, no. 3, 253–286, **1851**.

- [165] M. B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry*, vol. 6, no. 12, Wiley-Interscience, **2007**.
- [166] C. Kaiser, J. Weinstock, Alkenes via Hofmann Elimination: Use of Ion-Exchange Resin for Preparation of Quaternary Ammonium Hydroxides: Diphenylmethyl Vinyl Ether, Org. Synth., vol. 55, September, 3, 1976.
- [167] M. Wulkow, *Computer aided modeling of polymer reaction engineering The status of predici, 1 simulation*, Macromol. React. Eng., vol. 2, no. 6, 461–494, **2008**.
- [168] C. Rasenack, Untersuchungen zur Kinetik der Styrol/Butylacrylat-Copolymerisation in *Emulsion*, Wissenschaft und Technik Verlag, **2015**.
- [169] X. He, X. Wu, X. Cai, S. Lin, M. Xie, X. Zhu, D. Yan, *Functionalization of magnetic nanoparticles with dendritic-linear-brush-like triblock copolymers and their drug release properties*, Langmuir, vol. 28, 11929–11938, **2012**.
- [170] Ulrich Meier-Westhues, *Polyurethane Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*, Vincentz Network GmbH &Co. KG, **2007**.
- [171] B. F. D'Arlas, L. Rueda, K. Caba, I. Mondragon, A. Eceiza, Microdomain Composition and Properties Differences of Biodegradable Polyurethanes Based on MDI and HDI, Polym. Eng. Sci., vol. 48, 519–529, 2008.
- [172] M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, P. C. Painter, Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane, Macromolecules, vol. 19, no. 8, 2149–2157, 1986.
- [173] B. Smith, Infrared Spectral Interpretation, CRC Press, 2000.
- [174] O. Lebedewa, Synthese und Charakterisierung von Polyether-Polyolen für Polyurethan-Elastomere, Univeristät Hamburg, **2014**.
- [175] R. J. Meier, *On art and science in curve-fitting vibrational spectra*, Vib. Spectrosc., vol. 39, no. 2, 266–269, **2005**.
- [176] SigmaAldrich, https://www.sigmaaldrich.com/germany.html, 2017.
- [177] BASF SE, https://www.basf.com/de.html, 2017.

# **10 Anhang**

# **10.1 Sicherheit und Entsorgung**

Tabelle 10.1: Liste der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien. Es sind der Substanzname, die Summenformel, die CAS-Nummer, die Molmasse, die Gefahrenpiktogramme und die Abkürzungen der H- und P-Sätze aufgeführt. Die Daten wurden aus den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern der Substanzen entnommen.

Substanz	Piktogramm	H- und P-Sätze	
Aceton <sup>[176]</sup>		H: 225-319-336	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		EUH: 066	
CAS: 67-64-1	$\vee$	P: 210-280-304+340+312-305+	
58.08 g/mol	Gefahr	351+338-337+313-403+235	
<b>Argon</b> <sup>[176]</sup>	$\wedge$		
Ar		H: 280	
CAS: 7440-37-1		P: 410+403	
39.948 g/mol	Achtung		
<b>1,4-Butandiol</b> <sup>[176]</sup>	$\wedge$		
$C_4H_{10}O_2$	$\langle ! \rangle$	H: 302-336	
CAS: 110-63-4	$\sim$	P: 301+312-330	
90.12 g/mol	Achtung		
1,3-Dibutylimidazolium	acetat <sup>[177]</sup>		
BBIM-OAc	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß der	
$C_{13}H_{24}N_2O_2$	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richt- linie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
240.34 g/mol			
<b>Deuteriumoxid</b> <sup>[176]</sup>			
D <sub>2</sub> O	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß der	
CAS: 7789-20-0	Verordnung (EG) Nr. 1	272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richt-	
20.0286 g/mol	Inne 67/348/EwG inch	t als gerähmen eingestutt.	
Diethylenglycol <sup>[176]</sup>			
$C_4H_{10}O_3$		H: 302-373	
CAS: 111-46-6	$\vee$ $\vee$	P: 264-270-301+312-330-501	
106.12 g/mol	Gefahr		

Substanz	Piktogramm	H- und P-Sätze	
2,5-Dihydroxybenzoesäu	<b>re</b> <sup>[176]</sup>		
$C_7H_6O_4$	$\wedge$	Н: 302-315-319-335	
CAS: 490-79-9	$\langle ! \rangle$	P: 261-305+351+338	
154.12 g/mol	$\sim$		
	Achtung		
4-(Dimethylamino)pyridi	<b>n</b> <sup>[176]</sup>		
$C_7 H_{10} N_2$		H: 310-301-315-319	
CAS: 1122-58-3		P: 280-301+310+330-302+352+310-	
122.17 g/mol	$\mathbf{\tilde{\mathbf{v}}}$	304+340+312-305+351+338-337+313	
	Gefahr		
Dithranol <sup>[176]</sup>	$\wedge$		
$C_{14}H_{10}O_3$	$\langle ! \rangle$	H: 315-319-335	
CAS: 1143-38-0	$\mathbf{\nabla}$	P: 261-305+351+338	
226.23 g/mol	Achtung		
1,3-Dimethylimidazolium	nacetat <sup>[177]</sup>		
MMIM-OAc	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß	
$C_7H_{12}N_2O_2$	der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß		
156.09 g/mol	Richtlinie 67/548/EWG	nicht als gefährlich eingestuft.	
1,3-Dipropylimidazolium	acetat <sup>[177]</sup>		
PPIM-OAc	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß	
$C_{11}H_{20}N_2O_2$	der Verordnung (EG) N	r. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß	
212.29 g/mol	Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.		
1-Ethyl-3-methylimidzao	liumacetat <sup>[176]</sup>		
EMIM-OAc	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß	
$C_8H_{14}N_2O_2$	der Verordnung (EG) N	r. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß	
CAS: 143314-17-4	Richtlinie 67/548/EWG	nicht als gefährlich eingestuft.	
170.21 g/mol			

Substanz	Piktogramm	H- und P-Sätze			
1-Ethyl-3-methylimidzao	1-Ethyl-3-methylimidzaoliumcarboxylat <sup>[177]</sup>				
EMIM-CO <sub>2</sub>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß				
$C_6H_{12}N_2O$	der Verordnung (EG) N	r. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß			
156.2 g/mol	Richtlinie 67/548/EWG	nicht als gefährlich eingestuft.			
1-Ethyl-3-methylimidzao	liumhydroxid <sup>[176]</sup>				
EMIM-OH	$\wedge$	H: 314			
$C_6H_{12}N_2O$	LE.	P: 280-305+351+338-310			
CAS: 250358-46-4	$\sim$				
128.17 g/mol	Gefahr				
Essigsäureanhydrid <sup>[176]</sup>	$\land \land$				
$C_4H_6O_3$		H: 226-302-331-314-335			
CAS: 108-24-7		P: 210-260-280-304+340+310-			
102.09 g/mol	<u>()</u>	305+351+338-370+378			
	Gefahr				
<b>1</b> [176]					
Ethanol		H 225 210			
$C_2H_6O$		H: 225-319			
CAS: 64-17-5	$\mathbf{v}$	P: 210-280-305+351+338-337+313- 403+235			
46.07 g/mol	Gefahr				
<b>Glycerin</b> <sup>[176]</sup>					
$C_3H_8O_3$	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß			
CAS: 56-81-5	der Verordnung (EG) N	r. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß			
92.09 g/mol	Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.				
<b>Jeffcat ZR 70</b> <sup>[176]</sup>	$\wedge \wedge$				
2-Dimethylaminoethanol		H: 226-302+312-314-331			
C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO		P: 261-280-303+361+353-			
CAS: 108-01-0	230K	304+340+310-305+351+338-370+378			
89.14 g/mol	Gefahr				

Substanz	Piktogramm	H- und P-Sätze	
Kaliumhydrogenphthalat	[176]		
$C_8H_5KO_4$	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß		
CAS: 877-24-7	der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß		
204.22 g/mol	Richtlinie 67/548/EWG	nicht als gefährlich eingestuft.	
Kaliumhydroxid <sup>[176]</sup>	$\wedge \wedge$		
КОН		H: 290-302-314	
CAS: 1310-58-3	$\vee \vee$	P: 280-301+312+330-303+361+353-	
56.11 g/mol	Gefahr	304+340+310-305+351+338	
Katalysator Polyurethans	synthese <sup>[177]</sup>		
		H: 301-314-361d-372-400-410	
		P: 273-280-303+361+353-	
$\sim$	Ľ.₩.	305+351+338-405-501	
Gefah	r		
Lupranat MM 103 <sup>[177]</sup>		H: 320-315-332-334-317-335-373	
$C_{15}H_{10}N_2O_2$		P: 280-271-260-261-284-272-264-	
CAS: 101-68-8		312-305+351+338-304+340-314-	
250.26 g/mol	Gefahr	364-337+311-403+233-405-501	
Lupranat MP 102 <sup>[177]</sup>		H: 320-315-332-334-317-335-373	
$C_{15}H_{10}N_2O_2$		P: 280-271-260-261-284-272-264-	
CAS: 101-68-8		312-305+351+338-304+340-314-	
250.26 g/mol	Gefahr	303+352-353+311-352+313-362+ 364-337+311-403+233-405-501	
Poly-Methylendiphenylis	ocyanat <sup>[176]</sup>		
PMDI		H: 315-317-319-332-334-335-351-373	
$C_{15}H_{10}N_2O_2$		P: 260-280-284-304+340-	
CAS: 9016-87-9		305+351+338-342+311	
250.26 g/mol	Gefahr		
Milchsäure <sup>[176]</sup>	$\wedge$		
$C_3H_6O_3$	LE Z	H: 315-318	
CAS: 50-21-5	$\sim$	P: 280-305+351+338	
90.08 g/mol	Gefahr		
Substanz	Piktogramm	H- und P-Sätze	
---	--------------------------	---------------------------------	
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon <sup>[17]</sup>	76]		
NVP		H: 315-319-335-360d	
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO		P: 201-280-305+351+338-308+313	
CAS: 872-50-4	• •		
99.13 g/mol	Gefahr		
<b>Phosphorsäure</b> <sup>[176]</sup>	$\wedge$		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LE.	H: 290-314	
CAS: 7664-38-2	$\sim$	P: 280-303+361+353-304+340+310-	
98.00 g/mol	Gefahr	305+351+338	
Polyol A	^		
$HO(C_3H_6O)_nH$	$\langle 1 \rangle$	H: 302	
CAS: 25322-69-4	$\mathbf{V}$	P: 264-270-301+312-330-501	
2000 g/mol	Achtung		
Polyol B	^		
$HO(C_3H_6O)_nH$	$\langle 1 \rangle$	H: 302	
CAS: 25322-69-4	$\mathbf{V}$	P: 264-270-301+312-330-501	
2000 g/mol	Achtung		
Polyol C	<b>^</b>		
$HO(C_3H_6O)_nH$	$\langle 1 \rangle$	H: 302	
CAS: 25322-69-4	$\mathbf{V}$	P: 264-270-301+312-330-501	
450 g/mol	Achtung		
Polypropylenglycol			
$HO(C_3H_6O)_nH$		H: 302	
CAS: 25322-69-4	$\mathbf{\nabla}$	P: 264-270-301+312-330-501	
58.08 g/mol	Achtung		
<b>2-Propanol</b> <sup>[176]</sup>	$\wedge \wedge$		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	<u>&lt;@&gt;<!-- --></u>	Н: 225-319-336	
CAS: 67-63-0		P: 210-261-305+351+338	
60.10 g/mol	Gefahr		
<b>Propylenoxid</b> <sup>[176]</sup>	$\land$		
РО	X<sup ®>	H: 224-302-312+315-319-331-335-	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		340-350	
CAS: 75-56-9		P: 201-210-280-308+313-370+378-	
58.08 g/mol	<b>▼</b> Gefahr	403+233	
	Orialli		

Substanz	Piktogramm	H- und P-Sätze	
<b>Tetrahydrofuran</b> <sup>[176]</sup>	$\wedge$		
THF		H: 225-302-319-335-351	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		EUH: 019	
CAS: 109-99-9		P: 210-280-301+312+330-	
72.11 g/mol	Cefahr	305+351+338-370+378-403+235	
[176]			
Toluol			
$C_7H_8$		H: 225-304-315-336-361d-373	
CAS: 108-88-3		P: 210-260-280-301+310-370+378-	
92.14 g/mol		403+235	
	Gefahr		
Wasser <sup>[176]</sup>			
H <sub>2</sub> O	Kein gefährlicher Stoff	oder gefährliches Gemisch gemäß	
CAS: 7732-18-5	der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß		
18.0153 g/mol	Richtlinie 67/548/EWG	nicht als gefährlich eingestuft.	

Tabelle 10.2: Charakterisierung der Polyole Polyol A, Polyol B und Polyol C.

	Polyol A	Polyol B	Polyol C
Herstellungsverfahren	KOH-Synthese	KOH-Synthese	DMC-Synthese
Funktionalität	zwei	zwei	zwei
Verzweigungsgrad	linear	linear	linear
Molmasse	450 g/mol	2000 g/mol	2000 g/mol
OH-Zahl	248 mg <sub>KOH</sub> /g	55 mg <sub>KOH</sub> /g	55 mg <sub>KOH</sub> /g
Dichte (25 °C)	1.00 g/cm <sup>3</sup>	1.00 g/cm <sup>3</sup>	1.00 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität (25 °C)	72 mPas	325 mPas	365 mPas

### 10.2 Verwendete Geräte und Software



Abbildung 10.1: Maße der 300 mL Reaktoren und der verwendeten vier-Blatt-Schrägblattrührer. Es wurden drei baugleiche Reaktoren verwendet.



Abbildung 10.2: Maße des 2000 mL Reaktors und des verwendeten sechs-Blatt-Schrägblattrührers. Die Rührwelle wurde an einem zylinderförmigen Strömungsbrecher stabilisiert.

Reaktor Rührer Temperaturführung Dosierpumpe	<ul> <li>Stahl; Parr Instrument Company</li> <li>Schrägblattrührer (vier-Blatt)</li> <li>Heizmantel; Parr Instrument Company</li> <li>Pump Multitherm 200 Dosierpumpe; Bischoff</li> <li>Pumpe 1: Förderstrom: 0.10 mL/min bis 20 mL/min</li> </ul>
Rührer Temperaturführung Dosierpumpe	Schrägblattrührer (vier-Blatt) Heizmantel; Parr Instrument Company Pump Multitherm 200 Dosierpumpe; Bischoff Pumpe 1: Förderstrom: 0.10 mL/min bis 20 mL/min
Temperaturführung Dosierpumpe	Heizmantel; Parr Instrument Company Pump Multitherm 200 Dosierpumpe; Bischoff Pumpe 1: Förderstrom: 0.10 mL/min bis 20 mL/min
Dosierpumpe	Pump Multitherm 200 Dosierpumpe; Bischoff Pumpe 1: Förderstrom: 0.10 mL/min bis 20 mL/min
	Pumpe 1: Förderstrom: 0.10 mL/min bis 20 mL/min
Druckmesser	G2 Druckmessumformer; Ashcroft®
Vakuum	Flügelzellenpumpe; adixen
Berstscheibe	Berstdruck 206 bar; Fike Corporation
Software	Profisignal 2.2.0.34
2000 mL Reaktor	
Reaktor	Stahl; Parr Instrument Company
Rührer	Schrägblattrührer (sechs-Blatt)
Temperaturführung	Heizmantel; Parr Instrument Company
	Heizbad (Malotherm SH)
Dosierpumpe	Pump Multitherm 200 Dosierpumpen; Bischoff
	Pumpe 2: Förderstrom: 1.0 mL/min bis 40 mL/min
	Pumpe 3: Förderstrom: 0.01 mL/min bis 5.00 mL/min
Druckmesser	G2 Druckmessumformer; Ashcroft®
Vakuum	Flügelzellenpumpe; adixen
Berstscheibe	Berstdruck 137 bar; Fike Corporation
Software	Profisignal 2.2.0.34

# Anlage zur Synthese der Polypropylenglycole

### Massenspektrometrie (MALDI-ToF-MS)

Bruker UltrafleXtrem	e
Laser	SmartbeamII
Matrix	Dithranol, 2,5-Dihydroxybenzoesäure
Software	Origin 9.0

IR-Spektroskopie	
ReactIR 45m; Mettle	er Toledo
Lichtwellenleiter	AgX 6 mm · 2 m Silberhalid
Sonden	DiComp <sup>TM</sup> : 1950 cm <sup>-1</sup> – 650 cm <sup>-1</sup> (Diamant), -40 °C bis 180 °C, 69 bar, pH 1 bis 14, 419,1 × 6,35 mm, ATR
Detektor	MCP Detektor
Software	icIR 4.1.882
Nicolet iS10; Therm	o Scientific
Aufsatz	Smart iTR diamond ATR
Software	OMNIC 8.3.103, Origin 9.0
NMR-Spektroskopie	
Bruker Fourier 300 M	MHz
Probenköpfe	<sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
Software	Topspin 3.1, MestReNova 7.1.0
Bruker Avance I 400	) MHz
Probenkopf	5 mm BBO, ATM, z-Gradient
Software	Topspin 2.1, MestReNova 7.1.0
Gel-Permeations-Chron	natografie
Eluent	Tetrahydrofuran (THF)
Pumpe	FLOM Intelligent Pump AI-12-13; FLOM
Entgaser	K-4002 2-Kanal-Degasser; Knauer
Säule	PLgel 10 µm, 360 g/mol - 500000 g/mol; Agilent
Detektor	RI 2000; Schambeck SFD GmbH
Software	Chromatographica M V 1.0.02, Chromatographica V 1.0.25
Titration	
Titrator	TitroLine alpha plus; Schott Geräte
Bürette	TZ 1226-8, 0.14 mL/min
Elektrode	pH-Einstabmesskette N 6480 (LiCl in Ethanol); SI Analytics
Software	TitriSoft 2.73

Zugdehnung		
Gerät	Zwick/Roell Z.10; Zwick Roell	
Software	testXpert® Zwick Roell	
Dynamische Differenzka	alorimetrie (DSC)	
Geräte	DSC 821 <sup>e</sup> ; Mettler Toledo	
	DSC 1700; Mettler Toledo	
Software	STARe	
Weitere Software		
Microsoft Office	Word 2010, Excel 2010, PowerPoint 2010	
Simulation	Predici <sup>©</sup> 11	
Zeichenprogramme	ChemDraw 11 Pro, Inscape 0.48, Paint.NET v3.5.9	
Auswertung	Design Expert 9, The Unscrambler X 10.3	
Datenbanken	Internet, Scifinder, SDBS, Mendeley 1.14, CLAKS	

# **10.3 Spektren und ANOVA**



Abbildung 10.3: IR-Spektrum von Propylenoxid. Aufgenommen mit dem ReactIR 45m.

Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Schwingung
1507	CH <sub>2</sub> Deformationsschwingung
1455	CH <sub>3</sub> Deformationsschwingung
1410	CH <sub>3</sub> Deformationsschwingung
1369	CH <sub>2</sub> Drehschwingung
1268	Ringdeformationsschwingung
1134	CH <sub>3</sub> Wippschwingung
1108	Ring-CH <sub>3</sub> Streckschwingung
1022	CH <sub>3</sub> Wippschwingung
951	CH <sub>3</sub> Schaukelschwingung
899	CH <sub>2</sub> Wippschwingung oder Ringdeformationsschwingung
828	Ringdeformationsschwingung

Tabelle 10.3: Zuordnung der Schwingungen zu den Banden des IR-Spektrums von Propylenoxid.<sup>[146]</sup>



Abbildung 10.4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat in D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup>H-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 1.60: 3 H<sub>a</sub> (t, <sup>3</sup>J<sub>a-b</sub> = 7.37 Hz); 2.00: 3 H<sub>g</sub> (s); 3.99: 3 H<sub>f</sub> (s); 4.33: 2 H<sub>b</sub> (d, <sup>3</sup>J<sub>b-a</sub> = 7.37 Hz); 7.52: 1 H<sub>c</sub> (s); 7.59: 1 H<sub>c</sub> (s); 8.80: 1 H<sub>e</sub> (s). Weitere Signale: 4.79: HDO.



Abbildung 10.5: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat in D<sub>2</sub>O.

<sup>13</sup>C-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O: 14: 1 C<sub>1</sub>, 23: 1 C<sub>8</sub>, 35: 1 C<sub>5</sub>, 45: 1 C<sub>2</sub>, 121: 1 C<sub>4</sub>, 123: 1 C<sub>3</sub>, 135: 1 C<sub>6</sub>, 181: 1 C<sub>7</sub>.



Abbildung 10.6: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,3-Dipropylimidazoliumacetat in D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup>H-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 0.82: 6 H<sub>a</sub> (t,  ${}^{3}J_{a-b} = 7.42$  Hz); 1.81: 4 H<sub>b</sub> (tq,  ${}^{3}J_{b-a} = 7.42$  Hz,  ${}^{3}J_{b-c} = 7.04$  Hz); 3 H<sub>f</sub> (s); 4.08: 4 H<sub>c</sub> (t,  ${}^{3}J_{c-b} = 7.04$  Hz); 7.42: 2 H<sub>d</sub> (d,  ${}^{3}J_{d-d} = 1.64$  Hz); 8.73: 1 H<sub>e</sub> (s). Weitere Signale: 4.79: HDO.



Abbildung 10.7: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1,3-Dipropylimidazoliumacetat in D<sub>2</sub>O.

<sup>13</sup>C-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O: 10: 2 C<sub>1</sub>, 23: 2 C<sub>2</sub>, 1 C<sub>6</sub>, 51: 2 C<sub>3</sub>, 122: 2 C<sub>4</sub>, 135: 1 C<sub>5</sub>, 180: 1 C<sub>7</sub>.



Abbildung 10.8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat in D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup>H-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 0.92: 6 H<sub>a</sub> (t,  ${}^{3}J_{a-b} = 7.42$  Hz); 1.30: 4 H<sub>b</sub> (tq,  ${}^{3}J_{b-a} = 7.42$  Hz,  ${}^{3}J_{b-c} = 7.47$  Hz); 1.85: 4 H<sub>c</sub> (tt,  ${}^{3}J_{c-b} = 7.47$  Hz,  ${}^{3}J_{c-d} = 7.13$  Hz); 1.91: 3 H<sub>g</sub> (s); 4.20: 4 H<sub>d</sub> (t,  ${}^{3}J_{d-c} = 7.13$  Hz); 7.51: 2 H<sub>e</sub> (d,  ${}^{3}J_{e-e} = 1.44$  Hz); 8.80: 1 H<sub>f</sub> (s). Weitere Signale: 4.79: HDO.



Abbildung 10.9: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat in D<sub>2</sub>O.

<sup>13</sup>C-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 13: 2 C<sub>1</sub>, 19: 2 C<sub>2</sub>, 23: 1 C<sub>7</sub>, 31: 2 C<sub>3</sub>, 45: 2 C<sub>4</sub>, 122: 2 C<sub>5</sub>, 135: 1 C<sub>6</sub>, 181: 1 C<sub>8</sub>.



Abbildung 10.10: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid in D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup>H-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 1.35: 3 H<sub>a</sub> (t, <sup>3</sup>J<sub>a-b</sub> = 7.38 Hz); 3.74: 3 H<sub>f</sub>, (s); 4.07: 2 H<sub>b</sub> (q, <sup>3</sup>J<sub>b-a</sub> = 7.38 Hz); 7.28: 1 H<sub>d</sub> (d, <sup>3</sup>J<sub>d-c</sub> = 1.89 Hz); 7.34: 1 H<sub>c</sub> (d, <sup>3</sup>J<sub>c-d</sub> = 1.89 Hz); 8.30: 1 H<sub>e</sub> (s). Weitere Signale: 4.79: HDO.



Abbildung 10.11: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid in D<sub>2</sub>O. Das Spektrum ist im Magnitude-Modus gezeigt.

<sup>13</sup>C-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 14: 1 C<sub>1</sub>, 35: 1 C<sub>5</sub>, 45: 1 C<sub>2</sub>, 122: 1 C<sub>4</sub>, 123: 1 C<sub>3</sub>, 158: 1 C<sub>7</sub>.



Abbildung 10.12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat in D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup>H-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 1.38: 3 H<sub>a</sub> (t, <sup>3</sup>J<sub>a-b</sub> = 7.29 Hz); 3.91: 3 H<sub>f</sub>, (s); 4.37: 2 H<sub>b</sub> (q, <sup>3</sup>J<sub>b-a</sub> = 7.29 Hz); 7.34: 1 H<sub>d</sub> (d, <sup>3</sup>J<sub>d-c</sub> = 1.93 Hz); 7.41: 1 H<sub>c</sub> (d, <sup>3</sup>J<sub>c-d</sub> = 1.93 Hz). Weitere Signale: 4.79: HDO.



Abbildung 10.13: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat in D<sub>2</sub>O.

<sup>13</sup>C-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 15: 1 C<sub>1</sub>, 36: 1 C<sub>5</sub>, 45: 1 C<sub>2</sub>, 121: 1 C<sub>4</sub>, 123: 1 C<sub>3</sub>, 139: 1 C<sub>6</sub>, 161: 1 C<sub>7</sub>. Weitere Signale: 158: CO<sub>2(aq)</sub>.



Abbildung 10.14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden in D<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup>H-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 1.43: 3 H<sub>a</sub> (m); 3.83: 3 H<sub>e</sub>, (m); 4.17: 2 H<sub>b</sub> (m); 7.42: 1 H<sub>d</sub> (m); 7.74: 1 H<sub>c</sub> (m). Weitere Signale: 4.79: HDO.



Abbildung 10.15: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden in D<sub>2</sub>O. <sup>13</sup>C-Spektrum [ppm]: in D<sub>2</sub>O; 15: 1 C<sub>1</sub>, 36: 1 C<sub>5</sub>, 45: 1 C<sub>2</sub>, 125: 2 C<sub>3,4</sub>, 137: 1 C<sub>6</sub>.



Abbildung 10.16: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des für die NMR-Messungen verwendeten Lösungsmittels D<sub>2</sub>O.

Source	Σ Squares	df	Mean Squa- re	F Value	p-value
Model	1.66E+08	9	1.85E+07	64.05	< 0.0001
Temperatur	1.27E+08	1	1.27E+08	439.52	< 0.0001
Initiator Menge	3.44E+07	1	3.44E+07	119.28	< 0.0001
Aktivierungszeit	2.81E+04	1	2.81E+04	0.097	0.7598
Temp. · Initiator	7.00E+06	1	7.00E+06	24.28	0.0003
Temp. · Zeit	5.97E+05	1	5.97E+05	2.07	0.1737
Initiator · Zeit	1.51E+05	1	1.51E+05	0.52	0.4827
Temperatur <sup>2</sup>	4.72E+05	1	4.72E+05	1.64	0.2230
Initiator Menge <sup>2</sup>	1.04E+06	1	1.04E+06	3.61	0.0798
Aktivierungszeit <sup>2</sup>	4.79E+04	1	4.79E+04	0.17	0.6902
Residual	3.75E+06	13	2.88E+05		
Cor Total	1.70E+08	22			

Tabelle 10.4: ANOVA des CCD ausgewertet nach dem prozentualen Monomerumsatz.

Tabelle 10.5: ANOVA des *Latin Hypercube* Versuchsplans ausgewertet nach der Zielgröße prozentualer Monomerumsatz.

Faktor	Σ Squares	Df	Mean Square	F-Wert	p-Wert
Model	1.09E+08	5	2.19E+07	14.7	0.0255
Temperatur	7.76E+07	1	7.76E+07	52.0	0.0055
Initiatorkonzentration	1.87E+07	1	1.87E+07	12.5	0.0384
Zweifachwechselwirkung	1.94E+06	1	1.94E+06	1.30	0.3366
Temperatur <sup>2</sup>	1.01E+07	1	1.01E+07	6.75	0.0805
Initiatorkonzentration <sup>2</sup>	7.90E+06	1	7.90E+06	5.30	0.1049
Residual	4.48E+06	3	1.49E+06		
Cor Total	1.14E+08	8			

Faktor	Σ Squares	Df	Mean Square	F-Wert	p-Wert
Model	2.64	5	0.53	10.63	0.0399
Temperatur	0.57	1	0.57	11.44	0.0430
Initiatorkonzentration	1.54	1	1.54	30.88	0.0115
Zweifachwechselwirkung	2.17E-03	1	2.17E-03	0.044	0.8480
Temperatur <sup>2</sup>	0.51	1	0.51	10.22	0.0495
Initiatorkonzentration <sup>2</sup>	0.13	1	0.13	2.67	0.2006
Residual	0.15	3	0.050		
Cor Total	2.79	8			

Tabelle 10.6: ANOVA des *Latin Hypercube* Versuchsplans ausgewertet nach der Zielgröße maximaler Monomeranteil.

# 11 Abkürzungsverzeichnis

Initiatoren	
NHC	N-heterocyclisches Carben (1,3-Dialkylimidazolium-2-yliden)
BBIM	1,3-Dibutylimidazolium-2-yliden
BBIM-OAc	1,3-Dibutylimidazoliumacetat
BBIM-OH	1,3-Dibutylimidazoliumhydroxid
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-yliden
EMIM-CO <sub>2</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazoliumcarboxylat
EMIM-OAc	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
EMIM-OH	1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid
MMIM-OAc	1,3-Dimethylimidazoliumacetat
PPIM	1,3-Dipropylimidazolium-2-yliden
PPIM-OAc	1,3-Dipropylimidazoliumacetat
<sub>i</sub> P <sub>i</sub> PIM-OAc	1,3-Diisopropylimidazoliumacetat
PPIM-OH	1,3-Dipropylimidazoliumhydroxid
RRIM	1,3-Dialkylimidazolium
RRIM-OAc	1,3-Dialkylimidazoliumacetat
Chemikalien	
$D_2O$	Deuteriumoxid
DMC	Doppelmetallcyanide
EO	Ethylenoxid
КОН	Kaliumhydroxid
PMDI	polymerisiertes Methylendiphenylisocyanat
MDI	Methylendiphenylisocyanat
NCO	Isocyanat
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
ОН	Hydroxid
PEO	Polyethylenoxid
РО	Propylenoxid
POOAc	1-Propandiolacetat

PO <sub>2</sub> OAc	2-(2-Hydroxypropoxy)-propylacetat
PPG	Polypropylenglycol
РРО	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat

## Weitere Abkürzungen

	8		
ANOVA	Variationsanalyse	analysis of variation	
CCD	zentral zusammengesetzter Versuchsplan		
	central composite design		
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie		
	differential scanning calorimetry		
DOE	statistische Versuchsplanung	design of experiment	
E-Modul	Elastizitätsmodul		
GPC	Gel-Permeations-Chromatografie		
IR	Infrarot		
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation		
	matrix-assisted laser desorption/ionization		
$\mathbf{M}_{\mathbf{n}}$	zahlenmittlere Molmasse		
MS	Massenspektrometrie	mass spectrometry	
$\mathbf{M}_{\mathrm{w}}$	gewichtsmittlere Molmasse		
NMR	Kernspinresonanz	nuclear magnetic resonance	
PC	Hauptkomponente	principle component	
PCA	Hauptkomponentenanalyse	principle component analysis	
PDI	Polydispersitätsindex		
PLSR	Methode der kleinsten Quadrate	partial least square regression	
Predici	Polyreaction Distribution by Countable System Integration		
ToF-MS	Flugzeitmassenspektrometer	time-of-flight mass spectrometry	
TON	katalytische Produktivität	turnover number	
WW	Wechselwirkung		

#### **Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 21.12.2017

Julian Koch