

Neue Synthesen biologisch abbaubarer Polyester aus zyklischen Monomeren

Dissertation

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

vorgelegt von

Oliver Petermann

aus Hamburg

Hamburg 2002

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

2. Gutachter Prof. Dr. W. Kaminsky

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1999 bis Februar 2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf für die Überlassung des Themas, die zahlreichen Anregungen, Tipps, Diskussionen und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. V. Altstädt und Herrn D. Sülthaus von der Technischen Universität Harburg für die Unterstützung bei der Durchführung der mechanischen Zugmessungen.

Herrn Dr. Christoph Wutz und Inge Schult danke ich für den zuverlässigen NMR-Service.
Herrn Dr. Gert Schwarz danke ich für die Messung der MALDI-TOF-Massenspektren.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die geleistete Hilfe, die gute Atmosphäre und die zahlreichen Diskussionen.

Herrn Martin Richter danke ich für seine Unterstützung beim „Harburg-Ausflug“.

Frau Sigrid Böhme danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und dem angenehmen Arbeitsklima.

Herrn Dr. Christoph Wutz danke ich besonders für die rasche Durchsicht des Manuskripts.

Ich danke Herrn Nicolai Nagorny für die Unterstützung in vielen kleinen und großen Dingen, auch im privaten Bereich.

Ich danke Herrn Colin von Lossow für die einzigartige Freundschaft und für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Bei meiner Freundin Sandy Lüders möchte ich mich für ihre Geduld und Unterstützung bedanken.

Meinen Eltern möchte ich danken, daß sie mir dieses Studium ermöglicht haben und mich motiviert haben, meinen Weg zu gehen.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

H. R. Kricheldorf, O. Petermann; New Polymer Syntheses. 110. Ring-Opening Polycondensation of Two Cyclic Monomers-Polyesters from Ethylene Sulfite and Cyclic Anhydrides, *Macromolecules* **34**, 8841 (2001)

H. R. Kricheldorf, O. Petermann; New Polymer Syntheses. 111. Aliphatic Polyesters by Ring-Opening Polycondensation of Glutaric Anhydride with Ethylene or Trimethylene Carbonate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, eingereicht.

H. R. Kricheldorf, O. Petermann; Thermoplastic Elastomers 5. Multiblockcopolymers of L-Lactide and Trimethylene Carbonate, in Vorbereitung

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
BA	Bernsteinsäureanhydrid
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
ϵ -CL	ϵ -Caprolacton
EC	Ethylencarbonat
d	Duplett
DMAP	<i>N,N</i> -dimethyl-4-aminopyridin
DSDOP	2,2-Dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepan
DSC	Differentialkalorimetrie
GA	Glutarsäureanhydrid
gef.	Gefunden
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	hora (lat.: Stunde)
m	Multipllett
MALDI-TOF	matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight
M_n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
MS	Massenspektroskopie
MHz	Megahertz
min	Minute
M/I-Verhältnis	Monomer/Initiator-Verhältnis
η_{inh}	inhärente Viskosität
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PCL	Poly- ϵ -caprolacton
ROP	Ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Tripllett
T_g	Glastemperatur
T_m	Schmelztemperatur

TMGA

3,3-Tetramethylglutarsäureanhydrid

TMC

Trimethylencarbonat

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung.....	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Biologisch abbaubare Polymere	2
1.3 Poly(L-Lactid).....	5
1.4 Poly(ϵ -caprolacton).....	7
1.5 Polytrimethylencarbonat.....	9
1.6 Polymerisationsmechanismen	10
1.6.1 Kationischer Polymerisationsmechanismus.....	11
1.6.2 Anionischer Polymerisationsmechanismus	13
1.6.3 Koordinations-Insertionsmechanismus.....	15
2 Problemstellung	19
3 Hauptteil	20
3.1 Multiblockcopolymerer aus L-lactid und Trimethylencarbonat.....	20
3.1.1 Einführung	20
3.1.2 Synthese der Multiblockcopolymerer	22
3.1.3 Mechanische Eigenschaften der Multiblockcopolymerer	34
3.2 Multiblockcopolymerer aus L-Lactid und Polyethylenglykol	38
3.3 Polyester aus Ethylensulfit und zyklischen Anhydriden	43
3.3.1 Einführung.....	43
3.3.2 Präparative Aspekte.....	43
3.3.3 Mechanistische Aspekte	51
3.3.4 Thermodynamische Aspekte	60
3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden	63
3.4.1 Polykondensation von Ethylencarbonat.....	63
3.4.2 Homopolymerisation von TMC.....	66
3.4.3 Copolymerisation von TMC mit zyklischen Anhydriden.....	69
3.4.4 Versuche zur Polykondensation von Tetramethylencarbonat und Trimethylurethan mit zyklischen Anhydriden.....	74
3.4.5 Mechanistische Aspekte	76
3.5 Synthese und Reaktionen zyklischer aromatischer Oligocarbonate.....	83

3.5.1	Darstellung zyklischer Oligocarbonate aus Bisphenol A	83
3.5.2	Versuche zur ringöffnenden Polykondensation aromatischer zyklischer Oligocarbonate.....	85
3.5.3	Untersuchungen zur Darstellung zyklischer Oligocarbonaten aus Bisphenol A	87
4	Experimenteller Teil.....	93
4.1	Meßmethoden und Geräte	93
4.2	Chemikalien und Lösungsmittel.....	96
4.3	Synthesen.....	102
5	Zusammenfassung	112
6	Summary.....	115
7	Literatur	118

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Kunststoffe werden heute in immer größer werdenden Mengen hergestellt. Seit etwa Mitte des 20. Jahrhunderts hat sich in allen Industrienationen eine stürmische Aufwärtsentwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffproduktion vollzogen. So stieg alleine seit dem Jahr 1998 die weltweit produzierte Menge von Kunststoffen um mehr als 12% oder 20 Millionen Tonnen, auf 180 Millionen Tonnen im Jahr 2000¹. Der außergewöhnliche Anstieg beruht darauf, daß Kunststoffe als Werkstoff in nahezu allen Wirtschaftsbereichen eingesetzt werden können. Sie zeichnen sich durch gute Materialeigenschaften und vielseitige Anwendungsmöglichkeiten aus. Kunststoffe haben eine geringe Dichte, sind leicht verarbeitbar und ermöglichen rationelle Fertigungsverfahren. Sie erlauben teilweise völlig neuartige technische Lösungen und wirken daher innovativ auf viele Industriezweige.

Auf der anderen Seite führt der enorme Kunststoffverbrauch auf der Welt zu einem drastischen Anwachsen der Müllberge und zu den damit einhergehenden Problemen wie begrenzte Deponiekapazitäten und Bodenbelastung durch Deponierung bzw. Luftbelastung durch Verbrennung. So betragen im gemischten Feststoffaufkommen des städtischen Müllaufkommens die Kunststoffe durchschnittlich 6-10% des Gewichts, aber 20-30% des Volumens². Das Recycling von Kunststoffen ist ökonomisch und ökologisch umstritten. Es wird in Deutschland durch das Duale System Deutschland (DSD) organisiert. Die Kosten werden mit circa 3 DM/kg beziffert³. Neben den Kosten besteht das Problem, daß Kunststoffe mit jeder Aufarbeitung an Qualität verlieren und praktisch kein Markt für Polymere minderer Qualität existiert⁴.

Eine der aussichtreichsten Alternativen zur Lösung des Abfallproblems stellen biologisch abbaubare Polymere dar. Diese zerfallen nach ihrer Deponierung in kurzer Zeit in für die Umwelt verträgliche und für die Biosphäre leicht aufzunehmende Bestandteile. Im Idealfall bleiben nur Wasser und Kohlendioxid übrig⁵. Der Abbau dabei kann auf chemischem, biologischem oder photochemischem Wege erfolgen⁶.

1.2 Biologisch abbaubare Polymere

Biologische abbaubare Polymere lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen⁷:

1. natürliche biologische abbaubare Polymere (Biopolymere) und

2. synthetische biologisch abbaubare Polymere.

Zu den Biopolymeren zählen Polysaccharide wie Stärke und Cellulose, Polypeptide, Proteine und bakteriell hergestellte Polyester wie Polyhydroxyalkanoate. Diese werden in biologischen Systemen durch eine von Enzymen ausgelöste Hydrolyse mit anschließender Oxidation abgebaut.⁸ Nur sehr wenige Biopolymere wie z.B. Lignin oder Keratin können auf diesem enzymatischen Wege nicht abgebaut werden.

Anders verhält es sich mit der Gruppe der synthetischen biologischen Polymere, zu denen Polycarbonate, Polyester und Polyanhydride gehören⁹. Diese werden in der Regel nur auf hydrolytischem und nicht enzymatischem Wege zersetzt.

Die Tabellen 1.1 und 1.2 zeigen exemplarisch, welche biologisch abbaubare Polymere den beiden Kategorien zugeordnet werden können⁸.

Tabelle 1.1 Enzymatisch abbaubare Polymere

Polymer	Beispiele	Enzyme	Abbauprodukt
Polypeptide		Proteasen	α -Aminosäuren
natürliche Polypeptide	Kollagen, Gelatine, Albumin		
synthetische Polypeptide	Poly-L-alanin, Poly-L-lysin		
Polysaccharide	Amylose, Dextrane, Chitin	Amylase Lysozyme	Glucose N-Acetyl-glucosamine
Biopolyester	Poly- β -hydroxybutyrat (PHB)	Esterasen	β -Hydroxybuttersäure

Tabelle 1.2 Nicht enzymatisch abbaubare Polymere

Polymer	Beispiele	Abbauprodukt
aliphatische Polyester	Polyglykolid (PGA)	Glykolsäure
	Polylactid (PLA)	Milchsäure
	Poly-ε-caprolacton (PCL)	6-Hydroxycapronsäure
Polyorthoester	2,2-Diethoxytetrahydrofuran-co-1,6-hexandiol	Alkohole
Polyanhydride	Polysebacinsäureanhydrid	Sebacinsäure
Polycarbonate	Poly-(1,3-dioxan-2-on)	Trimethylenglykol
Anorganische Polymere	Polyphosphazene	Phosphorsäure, Ammoniak, usw.

Im medizinischen und pharmazeutischen Sektor wird noch zwischen bioabbaubaren und resorbierbaren Polymeren unterschieden¹⁰. Hierbei versteht man unter dem Begriff Resorbierbarkeit, daß die nichttoxischen Abbauprodukte aus dem Körper ausgeschieden bzw. metabolisiert werden. Die Medizin stellt schon seit langem eine der Haupttriebfeder für die Entwicklung biologisch abbaubarer Polymere dar. Dies hängt erstens mit dem überragenden Eigenschaftsprofil der Polymere bei Anwendung in vivo zusammen und zweitens spielen die Entwicklungs- bzw. Produktkosten im medizinischen Bereich nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Die Liste der Anwendungen für biologisch abbaubare Polymere im Medizinbereich ist sehr umfangreich und ist ein Indiz für den Erfolg dieser Substanzklasse^{11,12}. So haben sich zum Beispiel im Bereich des internen Wundverschlusses biologisch abbaubare, biokompatible Polymere fest etabliert^{13,14}. Die ersten resorbierbaren Fäden als chirurgisches Nahtmaterial wurden 1962 von American Cyanamid Co. aus Polyglykolid hergestellt und kam 1970 unter dem Handelsnamen Dexon® auf den Markt. Nach der Implantation halten die Fäden ihre hohe Festigkeit für 7 bis 11 Tage, was für die Wundheilung ein geeigneter Zeitraum ist. Seit 1975 wird Vicryl®, ein Copolyester aus 92 mol% Glycolid und 8 mol% L-Lactid, von der Firma Ethicon Inc. produziert. Bei beiden Produkten handelt es sich bei den Fäden um Multifilamente (aus mehreren Fasern geflochtenen Fäden), die zwar die nötige Flexibilität erzielen, sich aber relativ schwer mit dem Gewebe vernähen lassen. Die heutigen Produkte

Maxon® und Monocryl® bestehen aus Monofilamenten, die neben der gewünschten Flexibilität aufgrund ihrer glatteren Oberfläche sich wesentlich besser mit dem Gewebe vernähen lassen. Durch die geringere Reibung wird dabei das gesunde Gewebe weniger belastet. Maxon® von Davis&Geck ist ein Poly(glycolid-*co*-trimethylencarbonat) und Monocryl® von Ethicon Inc. ein Poly[glycolid-*co*-(ϵ -caprolacton)]. Ein exemplarischer Querschnitt über auf dem Markt erhältliches resorbierbares Nahtmaterial ist in Tabelle 1.3 wiedergegeben.

Tabelle 1.3 Kommerziell erhältliche resorbierbare Nahtmaterialien und deren Hersteller

Handelsname	Hersteller	Polymer
Bondek®	Deknatel	Polyglycolid
Dexon®	Davis und Geck	Polyglycolid
Maxon®	Davis und Geck	Poly(glycolid- <i>co</i> -trimethylencarbonat)
Medifit®	Japan Medical Supplies	Polyglycolid
Monocryl®	Ethicon Inc.	Poly[glycolid- <i>co</i> -(ϵ -caprolacton)]
Opepolix II®	Nippon Shoji	Polyglycolid
PDS®	Ethicon Inc.	Poly(p-dioxanon)
Vicryl®	Ethicon Inc.	Poly[glycolid- <i>co</i> -L-Lactid]

Weiterhin finden biologisch abbaubare Polymere in der Medizin Anwendung als chirurgische Implantate (z.B. Schrauben, Nägel, Klemmen und Klammern)¹⁵⁻¹⁷ und im Rahmen der kontrollierten Freisetzung von Arzneistoffen (Controlled Drug Delivery), wobei abbaubare Polymere als Matrixmaterialien eingesetzt werden^{18,19}.

Eines der neusten und vielversprechendsten Anwendungsgebiete für abbaubare Polymere ist das *tissue engineering*^{13,20-22}. Hierbei wird versucht, künstliche Binde- und Epithelgewebe, sowie neuronale Organoide auf der Basis von kultivierten Zellen und mit Hilfe verschiedenster Biomatrices herzustellen. Bisher werden bei Knorpelschäden des Hüftgelenkes z.B. Prothesen aus Metall verwendet. Für Blutgefäße und harnableitende Strukturen dienen Implantate aus verschiedensten Kunststoffen. Da es sich dabei um

körperfremde Materialien handelt, sind Entzündungserscheinungen und Abstoßungsreaktionen, sowie Komplikationen bei der Blutgerinnung immer wieder zu beobachten. Naheliegend ist deshalb, Implantate aus kultivierten Zellen außerhalb des Körpers herzustellen und sie dann zu implantieren. Diese neue Möglichkeit eröffnet das *tissue engineering*. Dabei wird das neue Gewebe durch Besiedlung einer polymeren Matrix mit lebenden, körpereigenen Zellen hergestellt. Die Matrix bestimmt die dreidimensionale Form des Gewebes und wird abgebaut, während die Zellen einwachsen.

In der vorliegenden Arbeit wurden vor allem Untersuchungen über die Monomere L-Lactid, ϵ -Caprolacton und Trimethylencarbonat durchgeführt, so daß diese Monomere und ihre Homopolymere nun näher vorgestellt werden.

1.3 Poly(lactid)

Lactid ist das zyklische Dimere der Milchsäure. Aufgrund zweier asymmetrischer Kohlenstoffatomen kommt es in drei stereomeren Formen vor: dem L-Lactid, D-Lactid und der meso-Form D,L-Lactid. Hergestellt werden die Lactide durch Kondensation der Milchsäure bei 240°C im Vakuum, wobei die Milchsäure durch bakterielle Fermentation (durch *Lactobacillen*) aus nahezu jeder nachwachsenden Ressource wie Stärke, Zucker oder pflanzlichen Roh- und Abfallstoffen gewonnen werden kann.

Poly(lactid) läßt sich auf drei verschiedene Weisen herstellen (Abb. 1.1):

- Polykondensation der Milchsäure
- ringöffnende Polymerisation von *O*-Carbonsäureanhydriden
- ringöffnende Polymerisation von Lactiden

Die Polykondensation ist der kostengünstigste Prozeß, jedoch ist es schwierig, hohe Molekulargewichte zu erhalten, das Molekulargewicht zu steuern, die Endgruppen zu variieren und Copolyester zu synthetisieren²³.

Die ringöffnende Polymerisation von *O*-Carbonsäureanhydriden dagegen hat nie eine industrielle Anwendung gefunden, da sie kostenintensiv ist und nur niedermolekulare Produkte liefert²⁴.

Diese Nachteile umgeht die ringöffnende Polymerisation von Lactiden. Sie ist deshalb sowohl in der Forschung als auch in der technischen Produktion die am meisten genutzte Methode zur Darstellung von Poly(lactid).

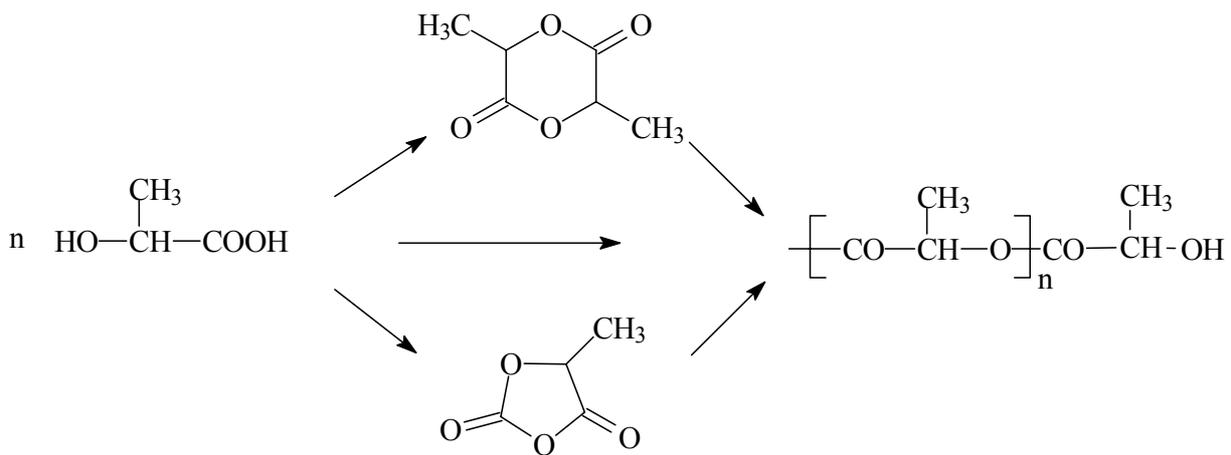


Abb. 1.1 Darstellung von Poly(lactid)

Die Stereochemie des eingesetzten Lactids bestimmt dabei auch die Eigenschaften des Poly(lactid)s. Poly(L-lactid) ist mit einem Kristallinitätsanteil von circa 35-40 % semikristallin, hat eine Glasübergangstemperatur von 55-59 °C und einen Schmelzpunkt von 175-185 °C²⁵. Das Poly(D,L-lactid) dagegen ist amorph und hat eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 50-60 °C²⁶. Das Racemat aus Poly(L-lactid) und Poly(D-lactid) wiederum ist teilkristallin und hat einen Schmelzpunkt um 230 °C²⁶.

Es existieren zahlreiche Möglichkeiten, um die Eigenschaften des Poly(lactid) noch weiter zu variieren und somit den gewünschten Bedürfnissen anzupassen. Hier sei die Synthese von statistischen Copolymeren aus Glycolid²⁷ oder ϵ -Caprolacton^{28,29} oder die Darstellung von Blockco-polymeren erwähnt.

PLA findet vor allem Anwendung als Naht- bzw. Implantatmaterialien oder in „drug-delivery“-Systemen^{13,18}. Dies liegt zum einen daran, daß Poly(lactid) vollständig zu Milchsäure, einem im menschlichen Körper vorkommenden, ungiftigen und nicht immunogenen Metaboliten abgebaut wird. Zum anderen lassen sich die Abbauezeiten leicht variieren¹². Poly(L-Lactid) wird in 18-24 Monaten und Poly(D,L-Lactid) in 12-16 Monaten vollständig abgebaut. Werden kürzere Zeiten angestrebt, lässt sich dies leicht durch die oben erwähnten Methoden realisieren. So wird z.B. VicrylRapid®, ein Poly(L-Lactid-co-glycolid), in 2 Monaten abgebaut.

1.4 Poly(ϵ -caprolacton)

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) ist ein aliphatischer Polyester, welcher nicht nur auf hydrolytischer Weise, sondern auch durch eine Vielzahl von Mikroorganismen vollständig abgebaut werden kann. PCL ist teilkristallin, hat einen Schmelzpunkt im Bereich von 59 bis 64°C und eine Glasübergangstemperatur von -60°C ^{30,31}. Dargestellt wird PCL durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton, wobei durch die Reaktionsbedingungen das Molekulargewicht und die Polydispersität gesteuert werden kann (Abb. 1.2)³².

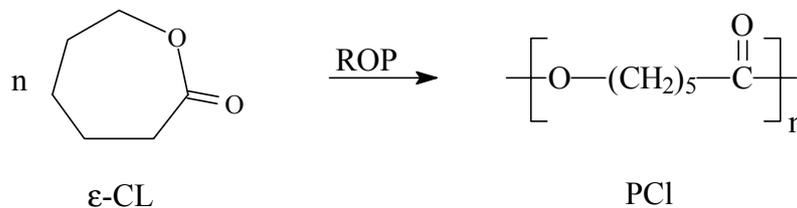


Abb. 1.2 Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Poly(ϵ -caprolacton) wird im Gegensatz zu Poly(lactid) oder Polyglycolid wesentlich langsamer abgebaut (Abbauzeit > 2 Jahre) und eignet sich hervorragend für Langzeitanwendungen *in vivo*³³. In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele für die Copolymerisation von ϵ -Caprolacton mit anderen Monomeren wie β -D,L-Butyrolacton²⁹, δ -Valerolacton³⁴, L-Lactid²⁸, Styrol³⁵ und Butadien³⁵. Hierdurch lässt sich leicht durch Variation der Struktur (z.B. statistisch, blockartig), des Einbauverhältnisses oder der Art des Monomers, das Eigenschaftsprofil des Copolymers den Anforderungen des Anwendungsbereiches anpassen.

Eine weitere herausragende Eigenschaft des PCL ist die gute Mischbarkeit mit einer Vielzahl von Polymeren und mechanische Kompatibilität^{36,37}. Die Mischung von zwei Homopolymeren wird als Blend bezeichnet. Mischbarkeit wird dabei durch das alleinige Auftreten eines T_g in amorphen Phase definiert⁶. Bei inkompatiblen Polymerblends treten zwei Glasübergänge auf. Das „Blending“ führt häufig zu Werkstoffen mit neuen Eigenschaften, welche das Einsatzgebiet der Ausgangsstoffe erweitern. So können sich z.B. das Abbauverhalten oder die mechanischen Eigenschaften ändern. So wurden z.B. zahlreiche Blends von ϵ -Caprolacton mit Polyethylen, Nylon 6, Polystyrol und Poly(β -hydroxybutyrat) untersucht³⁸. Es hat sich bei diesen Mischungen gezeigt, dass die biologische Abbaubarkeit verbessert wurde und kontrollierbar ist. Verwendung finden z.B. Blends aus PCL und Polyestern aus aliphatischen Diolen und Carbonsäuren als Saatgutbehälter in der Landwirtschaft.

1.4 Polytrimethylencarbonat

Polytrimethylencarbonat (Poly(TMC)) ist im Gegensatz zu den oben beschriebenen biologisch abbaubaren Polymeren ein aliphatisches Polycarbonat. Es ist völlig amorph und hat eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -15 bis -20°C abhängig von seinem Molekulargewicht^{39,40}. Im Gegensatz zu den Polyestern wird Poly(TMC) langsamer abgebaut, da die Carbonatbindung erheblich weniger hydrolyseempfindlich ist. Hergestellt wird es durch die ringöffnende Polymerisation von Trimethylencarbonat (TMC) (Abb. 1.3).

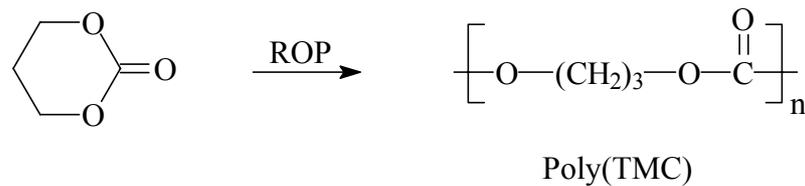


Abb. 1.3 Ringöffnende Polymerisation von TMC

In jüngerer Zeit wurde die Homopolymerisation von TMC eingehend untersucht. So beschäftigten sich Kricheldorf et al. intensiv sowohl mit der kationischen Polymerisation⁴¹⁻⁴⁶ von TMC als auch mit Insertionspolymerisation⁴⁷. Die anionische Polymerisation von cyclischen Carbonaten wurde von Höcker et al. untersucht^{48,49}. Albertsson et al. polymerisierten 1992 TMC mit zahlreichen Initiatoren⁵⁰.

Anwendung hat Poly(TMC) als Homopolymer aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit und langen Abbauphase bisher nicht gefunden⁵¹. Aber es ist aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften nützlich bei der Copolymerisation oder dem „Blending“ mit spröden Materialien⁵²⁻⁵⁴.

1.4.1 Polymerisationsmechanismen

Aliphatische Polyester lassen sich grundsätzlich durch Polykondensation oder durch ringöffnende Polymerisation darstellen. Die Polykondensation von Diolen mit Dicarbonsäuren oder deren Dimethylester ist zwar am kostengünstigsten, benötigt jedoch hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten, um einen hohen Umsatz und damit ein hochmolekulares Produkt zu erzielen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß eine geringe Abweichung der Stöchiometrie seitens eines der Edukte die Entstehung eines Polymers mit hohem Molekulargewicht verhindert. Angewendet wird die Polykondensation heutzutage hauptsächlich bei der Synthese von aliphatisch-aromatischen Polyestern wie PET und PBT, aber auch bei aliphatischen Polyestern wie Poly(ethylsuccinat).

Diese Nachteile umgeht die ringöffnende Polymerisation von Lactonen. Hierbei können unter milden Reaktionsbedingungen und kurzer Reaktionszeit hochmolekulare Polyester erhalten werden. Treten Nebenreaktion wie Umesterung oder „back-biting“ nicht auf, so läßt sich das Molekulargewicht leicht über das Monomer/Initiator (M/I)-Verhältnis steuern.

Bei der ringöffnende Polymerisation muß, wie bei allen Polyreaktionen, folgende thermodynamische Bedingung erfüllt sein (Gl. 1.1)⁵⁵:

$$\Delta G < 0 \text{ mit } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ (Gl. 1.1)}$$

Diese Bedingung erfüllen alle Ringe bis auf die fünfgliedrigen wie γ -Butyrolacton oder γ -Valerolacton, die sich aus diesem Grunde nicht homopolymerisieren lassen. Für drei- und viergliedrige Ringe, die aufgrund der Winkeldeformation eine hohe Ringspannung aufweisen, ist die Änderung der Reaktionsenthalpie negativ⁵⁶. Bei den sechs- und höhegliedrigen Ringen ist sowohl die Reaktionsenthalpie wesentlich geringer als auch der Entropieverlust, der überkompensiert werden muß.

Auch wenn die obige thermodynamische Voraussetzung erfüllt ist, hängt die erfolgreiche Polymerisation noch von zahlreichen kinetischen Bedingungen ab. So bestimmt nicht nur die Reaktivität des Monomeren, sondern auch das Initiatorsystem die kinetische Polymerisierbarkeit.

Deswegen sind Kenntnisse über die einzelnen Polymerisationsmechanismen unerlässlich, um die Polymerisation vollständig kontrollierbar zu gestalten.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die am häufigsten vorkommenden Initiatorsysteme und die dazugehörigen Mechanismen gegeben. Es wird dabei je nach Initiortyp zwischen anionischem, kationischem und Koordinations-Insertions- Mechanismus unterschieden. Da die ringöffnende Polymerisation von zyklischen Carbonaten ähnlich wie der der Lactone verläuft⁵⁷, wird im weiteren hauptsächlich auf die Polymerisation von Lactonen und nur vereinzelt auf besondere Aspekte der Carbonatpolymerisation eingegangen.

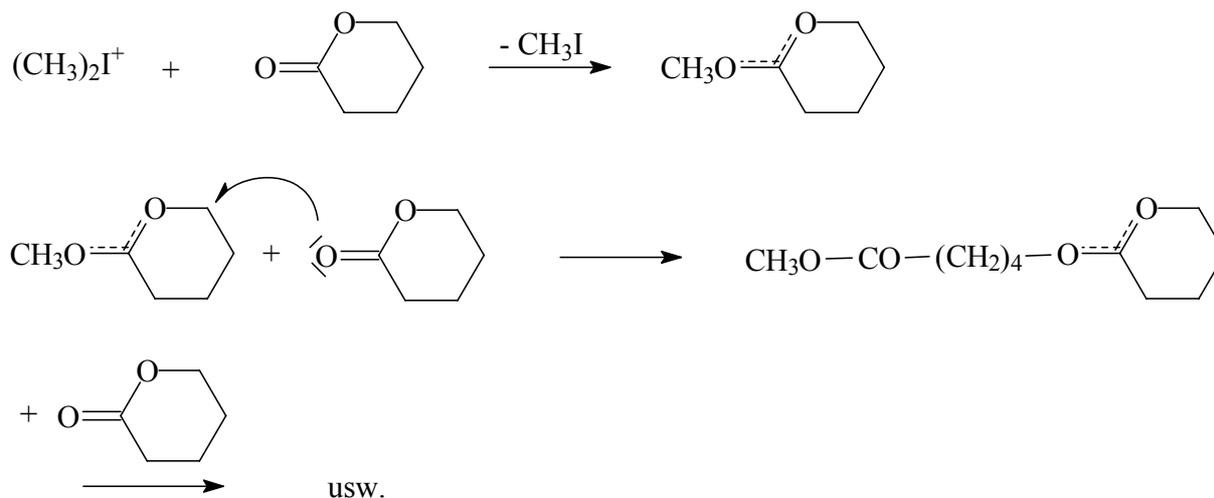
1.6.1 Kationischer Polymerisationsmechanismus

Die für die kationische Polymerisation von Lactonen verwendbaren Initiatoren lassen sich in vier Gruppen aufteilen⁵⁸⁻⁶⁰:

1. Protonensäuren (HCl, H₂SO₄, HClO₄, RCO₂H, RSO₃H, etc.)
2. Lewissäuren (BF₃, AlCl₃, FeCl₂, ZnCl₂, etc.)
3. Alkylierungsmittel (stabilisierte Carbenium-Ionen wie CF₃SO₃CH₃, Et₃O⁺BF₄⁻, etc.)
4. Acylierungsmittel (CH₃CO⁺ClO₄⁻, etc.)

Es existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten der Ringöffnung. Die aktive Spezies kann entweder das endo- oder exocyclische Sauerstoffatom des Lactons angreifen. Lange Zeit wurde der 1962 von Chendron et al. postulierte elektrophile Angriff auf das endocyclische Sauerstoffatom als richtig akzeptiert⁶¹. Dabei wird die Acyl-Sauerstoffbindung gespalten, es entsteht ein Acylium-Kation, welches elektrophil genug ist, um die Wachstumsreaktion fortzusetzen.

Mitte der 80er Jahre gelang es sowohl Kricheldorf et al.^{62,63} als auch Penczek et al.^{64,65} den von Chendron postulierten Mechanismus zu widerlegen. Penczek analysierte die Kettenenden von durch (CH₃)₂I⁺SbF₆⁻ initiierten Poly(δ -valerolacton) mittels IR- und NMR-Spektroskopie und konnte so eindeutig die Existenz von Methylesterendgruppen belegen. Diese Endgruppe konnte nur durch einen Angriff auf das exocyclische Sauerstoffatom des Lactons mit anschließender Alkyl-Sauerstoff-Spaltung entstehen. Methoxytetramethylen-Endgruppen, die durch eine Acyl-Sauerstoff-Spaltung entstehen würden, konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Abb. 1.4 beschreibt den heute gültigen Mechanismus anhand der Polymerisation von δ -Valerolacton mit (CH₃)₂I⁺SbF₆⁻.

Abb. 1.4 Polymerisation von δ -Valerolacton mit $(\text{CH}_3)_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieses Mechanismus ist der von Kricheldorf et al. durchgeführte spektroskopische Nachweis von intermediär gebildeten Dialkoxycarbenium-Ionen bei der Polymerisation von β -Propiolacton und ϵ -Caprolacton mit alkylierenden und acylierenden Initiatoren^{66,67}.

Alle genannten Initiatoren reagieren nach diesem Mechanismus, jedoch konnten Kricheldorf et al. für einige Lewisäuren wie z.B. ZnCl_2 , SnCl_4 oder AlCl_3 einen Koordinations-Insertionsmechanismus nachweisen⁶⁸⁻⁷⁰.

Kricheldorf et al. bewiesen 1987, daß auch zyklische Carbonate nach diesem Mechanismus reagieren^{71,72}.

1.6.2 Anionischer Polymerisationsmechanismus

Typische Initiatoren für die anionische Polymerisation sind hauptsächlich Alkalialkoxide wie z.B. Kaliumphenoxid und Kalium-tert.-butylat, Alkalisalze von organischen Säuren (z.B. Kaliumbenzoat) und Alkalialkyle (z.B. Butyllithium).

Der Mechanismus ist abhängig von der Ringgröße der Lactone. Aus diesem Grunde werden β -Lactone und die höhergliedrigen Lactone separat behandelt.

1962 untersuchten Cherdron et al. die Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit Alkalimetallalkoxiden⁷³ und zeigte, dass das Alkoxidanion nukleophil am Carbonylkohlenstoff angreift mit folgender Acyl-Sauerstoff-Spaltung und Bildung eines aktiven Alkoxidkettenende (Abb. 1.5). Dieser Mechanismus, der von mehreren Arbeitsgruppen bestätigt wurde⁷⁴⁻⁷⁷, gleicht der einer „lebenden Polymerisation“, d. h. das Kettenende bleibt bei Abwesenheit von Verunreinigungen bis zur Zugabe von Inhibitoren aktiv.

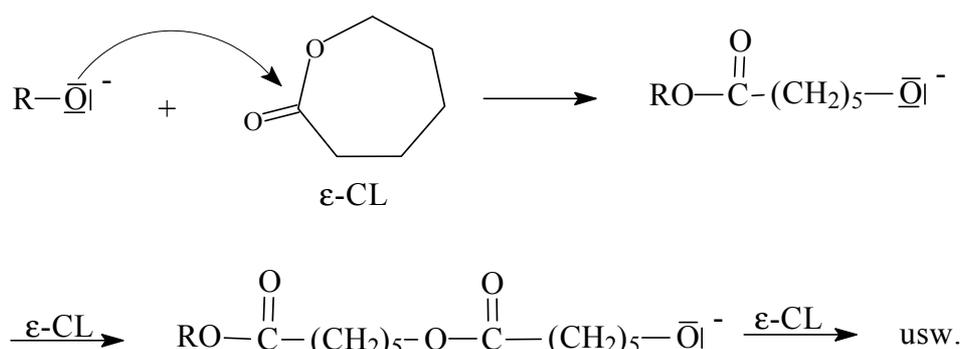


Abb. 1.5 Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit einem Alkalimetallalkoxid

Für die anionische Polymerisation zyklischer Carbonate bewiesen Höcker et al.⁷⁸ durch Reaktion der Endgruppe eines Neopentylencarbonats mit Diphenylchlorphosphat und anschließender ³¹P-NMR-Spektroskopie einen den oben entsprechenden Mechanismus über ein Alkoxid als reaktives Kettenende.

Mehrere Arbeitsgruppen fanden heraus, daß bei der anionische Polymerisation von β -Lactonen (z.B. β -D,L-Butyrolacton oder β -Propiolacton) die Ringöffnung über eine Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erfolgt⁷⁹⁻⁸³. Das aktive Kettenende stellt in diesem Fall eine Carboxylat-

Anion dar. Eine indirekte Bestätigung dieses Mechanismus ist die Tatsache, daß neben Alkoholaten auch Carboxylate als Initiatoren wirken. Der Mechanismus ist in Abb. 1.6 dargestellt.

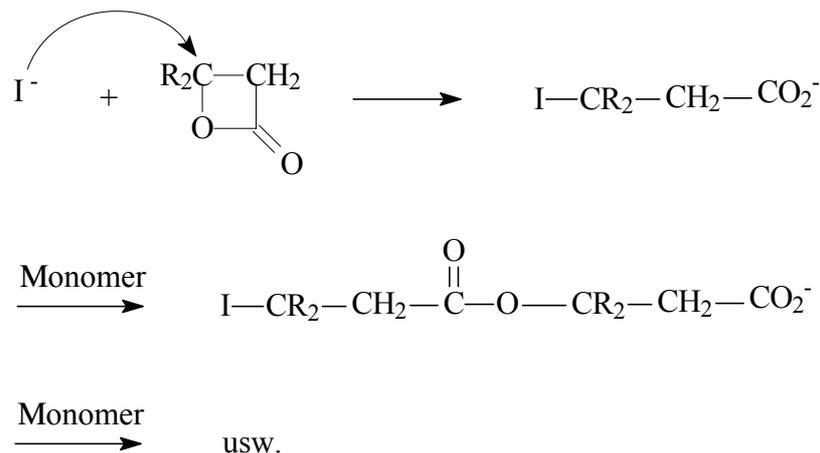


Abb. 1.6 Anionische Polymerisation von β -Lactonen

Hohe Molekulargewichte sind bei der anionischen Polymerisation von β -Lactonen aufgrund von Nebenreaktionen nur schwer zu erzielen. So sind β -Lactone, die in der α -Position nicht disubstituiert sind, CH-acide Verbindungen und können durch starke Basen wie Alkoxide, die wenig nukleophil sind, deprotoniert werden. Ist die deprotonierende Spezies das Kettenende, führt dies zum Wachstumsabbruch⁸⁴. Ein weiteres Problem können inter- und intermolekulare Umesterungen darstellen⁷⁵. So wird beim „back-biting“ die Ketten vom aktiven Kettenende her unter Bildung von zyklischen Oligomeren abgebaut (Abb. 1.7). Hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten begünstigen diesen Abbau.

Metallzentrum abgespalten. Abb. 1.8 verdeutlicht dies am Beispiel von Aluminiumtrialkoxid mit ϵ -Caprolacton.

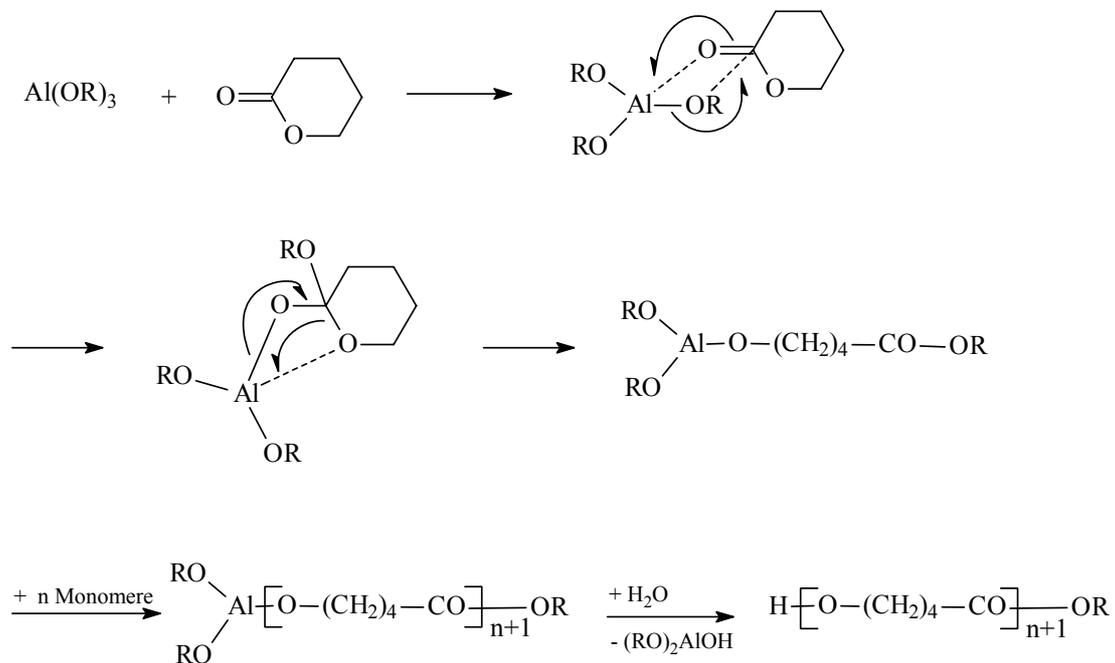


Abb. 1.8 Polymersiation von δ -Valerolacton mit einem Aluminiumtrialkoxid

Zahlreiche Arbeitsgruppen haben sich intensiv mit der Polymerisation zahlreicher Lactone mit einer Vielzahl von Metallalkoxiden beschäftigt. Sie stellten fest, daß bei polarisierten kovalenten metallorganischen Verbindungen Nebenreaktionen auftreten können. Bis auf Aluminiumalkoxid neigten alle untersuchten Metallalkoxide bereits bei Temperaturen unter 100 °C zu „back-biting“ und Umesterungen¹⁰¹. Die Arbeitsgruppe von Kricheldorf konnte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachweisen, daß im Gegensatz zu anionischen Polymerisation bei β -Lactonen die Ringöffnung ebenfalls durch eine Acyl-Sauerstoffspaltung erfolgt¹⁰¹.

Für die Polymerisation von cyclischen Carbonaten mit Metallalkoxiden bewiesen Kricheldorf et al. einen analogen Mechanismus¹⁰².

Neben Alkoxiden können auch Übergangsmetallcarboxylate zur Polymerisation von Lactonen eingesetzt werden. Prominentes Beispiel ist Zinn(II)-ethyl-hexanoat (Zinnoctanoat). Carboxylate sind im Vergleich zu Alkoxiden weniger nukleophil und sind daher eher als Katalysatoren anzusehen. Vermutlich läuft der Reaktionsmechanismus über einen protischen Cointiator wie einen Alkohol oder eine wässrige bzw. hydroxyliche Verunreinigung^{103,104} (Abb. 19)

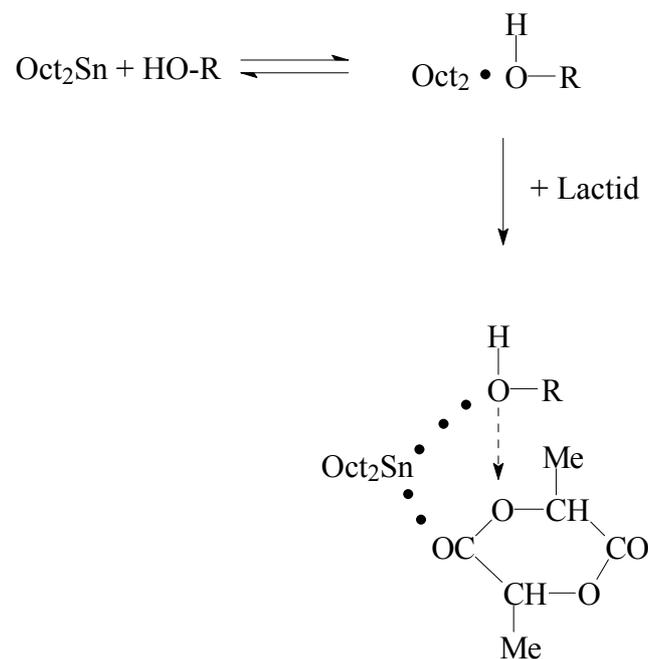


Abb. 1.9 Polymerisation von Lactonen mit Zinnoctanoat

Neuere Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen sind Lanthanidenverbindungen. McLain et al. zeigten, daß mit Lanthanum- und Yttriumalkoxiden die Synthese von hochmolekularen PCL und Poly(lactid) möglich ist^{105,106}. Die „lebende“ Polymerisation von ϵ -Caprolacton und δ -Valerolacton mit Samarium- und Lutetiumkomplexen wurde von Yasuda et al. beschrieben¹⁰⁷. Daneben haben Feijen et al. die Blockpolymerisation von ϵ -Caprolacton und L-Lactid mit Yttriumisopropoxid beschrieben¹⁰⁸.

In den letzten Jahren führten Kricheldorf et al. die sogenannte Ringerweiterungspolymerisations ein¹⁰⁹. Bei dieser theoretisch und präparativ interessanten Variante des Koordinations-Insertions-Mechanismus werden zyklische Zinnbisalkoxide verwendet, wodurch makrozyklische Polyester oder Polycarbonate ohne lineare Nebenprodukte erhalten werden (Abb. 1.10). Ein typischer Initiator ist Dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepan (DSDOP), welcher schon bei 60-80 °C eine schnelle Polymerisation ermöglicht (Abb. 1.10). Eine Steuerung des Molekulargewichtes erfolgt dabei über das Monomer/Initiator-Verhältnis.

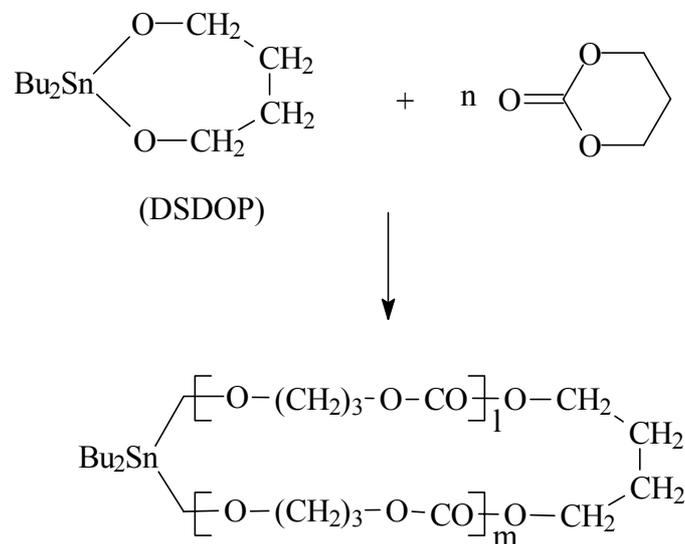


Abb. 1.10 Makrozyklische Polymerisation von TMC mit DSDOP als Initiator

2 Problemstellung

Zielsetzung dieser Arbeit ist die Synthese neuer biologisch abbaubarer Polyester sowie die Untersuchung neuer Synthesestrategien, die zu solchen Polyestern führen. Im einzelnen läßt sich diese Arbeit in zwei Hauptteile gliedern:

Im ersten Teil sollen neue biologisch abbaubare Multiblockcopolymere synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei sollen mit Hilfe der Ringerweiterungspolymerisation durch den zyklischen Initiator DSDOP gezielt Triblockcopolymere aus TMC bzw. TMC/ ϵ -Caprolacton und L-Lactid hergestellt werden. Die Verknüpfung zu Multiblockcopolymer solle im Anschluß durch eine Polykondensation mit Dicarbonsäuredichloriden erfolgen. Die physikalischen Charakterisierungen sollen zeigen, ob die im Eintopfverfahren dargestellten Polymere die speziellen Materialeigenschaften von thermoplastischen Elastomeren zeigen. Bei Erfolg sollen weitere Multiblockcopolymere aus Polyethylenglykol und L-Lactid dargestellt und charakterisiert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen biologisch abbaubare Polyester durch Polykondensation von zwei zyklischen Monomeren dargestellt werden. Ausgehend von der Polykondensation von Ethylensulfit bzw. TMC mit zyklischen Anhydriden solle evaluiert werden, inwieweit diese neuartige Synthesemethode erfolgreich und anwendbar ist. Bei Erfolg sollt dieses Konzept auf die Darstellung aromatischer Polyester ausgedehnt werden.

Für die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen und Polymere wurden die folgenden analytischen Meßmethoden verwendet:

- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie
- Kapillarviskosimetrie
- Differentialkalorimetrie
- Elementaranalyse
- MALDI-TOF-Massenspektroskopie
- Gelpermeationschromatographie (GPC)
- Zugversuch
- Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)
- Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

3. Hauptteil

3.1. Multiblockcopolymerer aus L-Lactid und TMC

3.1.1 Einführung

Wie bereits in der Einleitung diskutiert, sind bei den vorgestellten biologisch abbaubaren Polymersystemen die Abbaugeschwindigkeit und das Abbauverhalten in einem weiten Bereich einstellbar; die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien lassen sich dagegen nur eingeschränkt variieren. Homopolymere der α -Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Poly(L-lactid), sind hochkristallin und fest. Die Bruchdehnungen sind um den Faktor 10-50 kleiner als bei Polyethylenterephthalat¹⁰, reichen jedoch für die Herstellung von Fäden noch aus. Die Copolyester aus Glycolid und Lactid sind bis auf wenige Ausnahmen amorph. Da die mechanischen Eigenschaften abhängig von der Glasübergangstemperatur sind, können diese Materialien einerseits glasig und fest oder andererseits flüssig und viskos sein. Als Erweiterung dieser Polymersysteme sind elastische, zähe Materialien dringend notwendig.

Ein vielversprechendes Konzept zur Realisierung dieser Anforderung sind phasensegregierte Multiblockcopolymerer. Ein Segment, welches kristallisierbar ist, verleiht dem Material als physikalische Vernetzungseinheit die gewünschte Festigkeit (Hartsegment), während ein zweites amorphes Segment mit einem möglichst tiefen T_g für die Elastizität verantwortlich ist (Weichsegment). Die Steuerung der gewünschten mechanischen Eigenschaften erfolgt in der Regel durch Variierung der Gewichtsanteile von Hart- und Weichsegment. Ein zu hoher Anteil des Hart- bzw. Weichsegmentes führt jedoch zum Verlust der thermoplastischen Elastizität. Ein weiterer Vorteil dieser Polymergruppe besteht darin, daß sie eine nahezu unabhängige Steuerung der Abbaugeschwindigkeit ermöglicht. Die Steuerung geschieht durch Einbau leicht hydrolysierbarer Esterbindungen. Bei der Verwendung von z.B. PCl als Weichsegment erfolgt der Abbau erst innerhalb von Jahren, während ein Polymer mit einem Weichsegment mit 85 %igen Glykolidanteil bereits in einigen Tagen abgebaut wird¹³.

Als neuen synthetischen Weg zur Darstellung makrozyklischer und linearer Verbindungen haben Kricheldorf et al. in den letzten Jahren die „makrozyklische Polymerisation“ von Lactonen mit zyklischen Organozinnverbindungen, insbesondere 2,2-Dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepan (DSDOP), etabliert¹¹²⁻¹¹⁵. Dabei werden zunächst Makrozyklen gebildet, die aufgrund der verbliebenen Reaktivität der Sn-O-Bindungen zahlreiche Postreaktionen eingehen können¹¹⁶⁻¹¹⁹. Dazu zählt z.B. die Darstellung von Telechelen durch ringöffnende monofunktionelle Agenzien¹²⁰ oder die Synthese von hochmolekularen Polyestern durch ringöffnende Polykondensation mit Dicarbonsäurechloriden^{121,122}. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß ringöffnende Polymerisation und ringöffnende Polykondensation in einem Eintopfverfahren angewendet werden können (ROPPOC, ring-opening polymerization polycondensation). Sie bietet damit einen einfachen Zugang zu Multiblockcopolymeren^{123,124}.

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, neue biologisch abbaubare Multiblockcopolymeren mittels ROPPOC zu synthetisieren und zu charakterisieren.

3.1.2 Synthese der Multiblockcopolymeren

Bei der Darstellung der Multiblockcopolymeren mittels ROPPOC-Methode wird im ersten Schritt ein Lacton, Zyklocarbonat, oder eine Mischung beider Monomere mit DSDOP, einem zyklischen zinnhaltigen Initiator, polymerisiert. Diese Ringerweiterungspolymerisation führt zu dem Weichsegment. Anschließend folgt die Zugabe und Ringerweiterungspolymerisation von L-Lactid, um das Hartsegment zu erhalten. Beim letzten Schritt erfolgt eine ringöffnende Polykondensation mit einem Dicarbonsäuredichlorid zu Multiblockcopolymeren, um das Molekulargewicht zu erhöhen und die Bu₂Sn-Gruppe zu eliminieren. Die ganze Synthese erfolgt dabei im Eintopfverfahren.

Um einen weiten Bereich der Glasübergangstemperatur abzudecken, werden mit TMC, einem ε-CL/TMC- und einem ε-CL/L-Lactid-Gemisch drei unterschiedliche Weichsegmente synthetisiert.

Die Abb. 3.2 zeigt exemplarisch die ROPPOC-Synthesestrategie mit Poly(TMC) als Weichsegment.

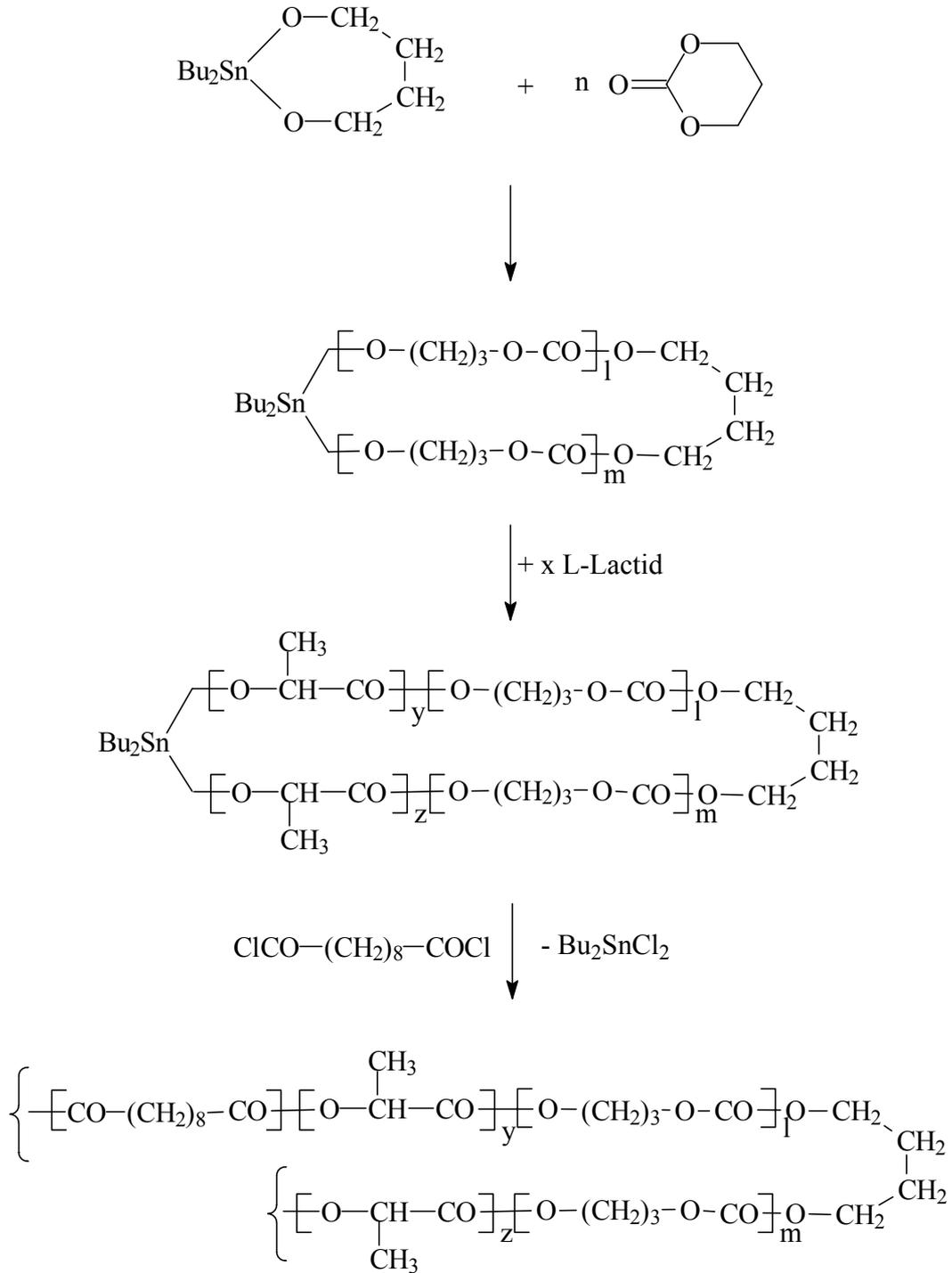


Abb. 3.2 ROPPOC-Synthesestrategie

Bei der Darstellung der ersten Multiblockcopolymerere findet ein Gemisch aus ϵ -Caprolacton und TMC im Verhältnis 4:1 zur Synthese des Weichsegmentes Verwendung. PCl ist ein semikristallines Polymer mit einem sehr niedrigen T_g (≈ -60 °C). Durch eine statistische Copolymerisation mit einem kleinen Anteil an TMC wird die Kristallisation unterdrückt und der niedrige T_g bleibt erhalten. Es ist daher besonders gut als Weichsegment geeignet.

Die erste Serie von Experimenten ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Zuerst wurde unter intensivem Rühren ϵ -CL und TMC in Substanz mit einer geringen Menge an abs. Chloroform bei 70 °C zwei Stunden copolymerisiert. Die Anwesenheit von Chloroform ist notwendig, da sonst eine spätere erfolgreiche ringöffnende Polykondensation mit dem Säuredichlorid wegen mangelnder Durchmischbarkeit nicht gewährleistet ist. Anschließend erfolgt zur Darstellung des Hartsegmentes die Zugabe von L-Lactid. Zeit/Umsatz-Bestimmungen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie haben ergeben, daß nach acht Stunden ein fast quantitativer Umsatz des L-Lactid vorliegt. Die nachfolgende ringöffnende Polykondensation mit Sebacinsäuredichlorid erfolgt 16 h bei RT.

Tabelle 3.1 Multiblockcopolymerere aus ϵ -CL /TMC und L-Lactid mit Chloroform als Lösungsmittel

Nr.	M1 ϵ -Cl/ TMC (4 :1)	M2 L-Lac	t1 ^{a)} [h]	T1 ^{b)} [°C]	t2 ^{c)} [h]	T2 ^{d)} [°C]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^e)$ [dl/g]	L-Lac /TMC ^{f)}	ϵ -Cl /TMC ^{f)}	L-Lac / ϵ -Cl ^{f)}
3.1	100 :1	100:1	2	70	8	70	86	1.44	8.3	3.7	2.08
3.2	100 :1	50:1	2	70	8	70	79	1.36	4.5	3.8	1.13
3.3	50 :1	100:1	2	70	8	70	86	1.25	17.2	3.8	4.30

Fortsetzung Tabelle 3.1

Nr.	M1 ε-Cl/ TMC (4 :1)	M2 L-Lac	t1 ^{a)} [h]	T1 ^{b)} [°C]	t2 ^{c)} [h]	T2 ^{d)} [°C]	Ausbeute [%]	η _{inh} ^{e)} [dl/g]	L-Lac /TMC ^{f)}	ε-Cl /TMC ^{f)}	L-Lac /ε-Cl ^{f)}
3.3	50 :1	100:1	2	70	8	70	86	1.25	17.2	3.8	4.30
3.5	25 :1	100:1	2	70	8	70	85	1.21	35.6	3.7	4.46
3.6	25 :1	50:1	2	70	8	70	81	1.24	17.5	3.7	8.65

a) Reaktionsdauer der Umsetzung des Weichsegmentes

b) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Weichsegmentes

c) Reaktionsdauer der Umsetzung des Hartsegmentes

d) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Hartsegmentes

e) gemessen bei 20°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

f) bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Ausbeuten der dargestellten Copolymere liegen auf einem konstant hohen Niveau und die gemessenen inhärenten Viskositäten deuten auf ein hohes Molekulargewicht hin. Die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überprüften Einbauverhältnisse stimmen mit den eingesetzten Monomerverhältnissen überein. Zu beachten ist dabei die Tatsache, daß es sich bei L-Lactid um ein Dimeres handelt. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen, die besonders gut für eine Sequenzanalyse geeignet sind, weisen jedoch eine weitreichende Umesterung des Lactidblockes auf. DSC-Messungen zeigen, daß die Weichsegmente statt des erwarteten niedrigen T_g's einen relativ hohen T_g von ca. -10 °C besitzen. Es sind also keine Multiblockcopolymere entstanden, sondern statistische Copolymere mit kurzen Blocksequenzen.

Um Umesterungen zu minimieren, wurden die nächsten Polymerisationen mit abs. Chlorbenzol durchgeführt. Zeit/Umsatz-Bestimmungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie haben gezeigt, daß bei 80 °C bereits nach zwei Stunden ein fast quantitativer Umsatz vorliegt.

3.1. Multiblockcopolymerere aus L-Lactid und TMC

Tabelle 3.2 Multiblockcopolymerere aus ϵ -CL /TMC und L-Lactid mit Chlorbenzol als Lösungsmittel

Nr.	M1 ϵ -Cl/ TMC (4 :1)	M2 L-Lac	T1 ^{a)} [h]	T1 ^{b)} [°C]	t2 ^{c)} [h]	T2 ^{d)} [°C]	Ausbeute [%]	η_{inh} ^{e)} [dl/g]	L-Lac /TMC ^{f)}	ϵ -Cl /TMC ^{f)}	L-Lac / ϵ -Cl ^{f)}
3.7	100 :1	100:1	2	80	2	80	83	1.09	8.2	3.8	2.05
3.8	100 :1	50:1	2	80	2	80	78	1.05	4.25	3.8	1.07
3.9	50 :1	50:1	2	80	2	80	72	0.93	9.0	3.8	2.27
3.10	25 :1	50:1	2	80	2	80	75	0.85	17.7	3.8	8.81

a) Reaktionsdauer der Umsetzung des Weichsegmentes

b) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Weichsegmentes

c) Reaktionsdauer der Umsetzung des Hartsegmentes

d) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Hartsegmentes

e) gemessen bei 20°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

f) bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Aufgrund der drastisch niedrigeren Reaktionszeit konnten diesmal erfolgreich Multiblockcopolymerere dargestellt werden (Tabelle 3.2). Die Ausbeuten sind, verglichen mit denen in Tabelle 3.1, auf einem ähnlichen hohen Niveau, jedoch konnten die sehr hohen Viskositäten nicht ganz erreicht werden. Die Einbauverhältnisse im Polymeren entsprechen wiederum den jeweiligen eingesetzten Monomerverhältnissen. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen im Carbonylbereich nur ein Signal bei 169.9 ppm für das Hartsegment, was einer perfekten Blockstruktur entspricht. Auch das spezifische Signalmuster bei 173.75-174.00 ppm für das Weichsegment mit statistischer Sequenz ist deutlich erkennbar. Abb. 3.3 verdeutlicht dies anhand des ¹³C-NMR-Spektrums von **3.9**. Das Signalmuster bei 154.75-155.20 ppm, was den Signalen TMC-CO-TMC und TMC-CO- ϵ -CL entspricht, ist nur schwach ausgefallen, deswegen wird auf eine Darstellung verzichtet. Die DSC-Ergebnisse bestätigen den perfekten

Blockcharakter der synthetisierten Polymere. Diese weisen einerseits einen sehr niedrigen T_g (≈ -50 °C) des Weichsegmentes und einen hohen Schmelzpunkt von ca. 160 °C des Lactidblockes auf. Abb. 3.4 verdeutlicht dies exemplarisch anhand der Polymere **3.8** und **3.9**.

Allerdings konnten nicht alle Monomerverhältnisse erfolgreich zu Multiblockcopolymeren umgesetzt werden. Vor allem die Umsetzungen mit niedrigem Weichsegmentanteil und hohem Lactidanteil weisen einen hohen Anteil an Umesterungen auf. Da diese den in Chloroform polymerisierten Verbindungen entsprechen, wird auf eine eingehende Diskussion verzichtet und auf die Tabelle 3.1 verwiesen.

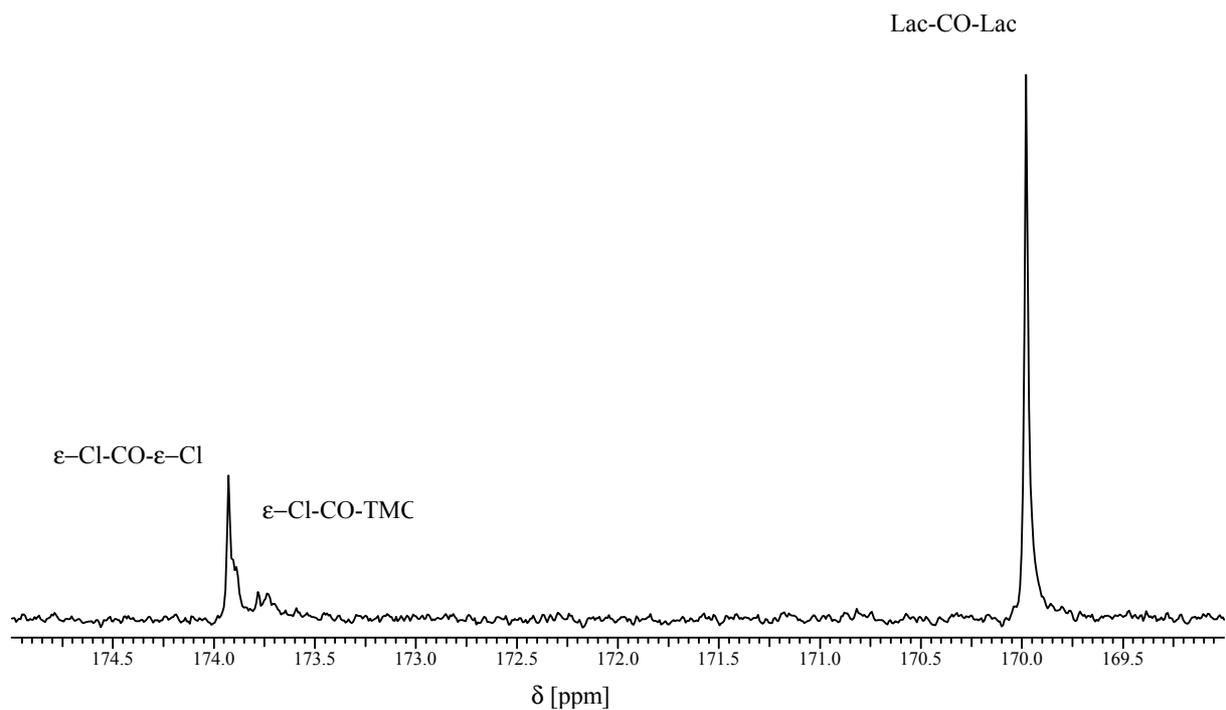


Abb. 3.3 Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums von **3.9**

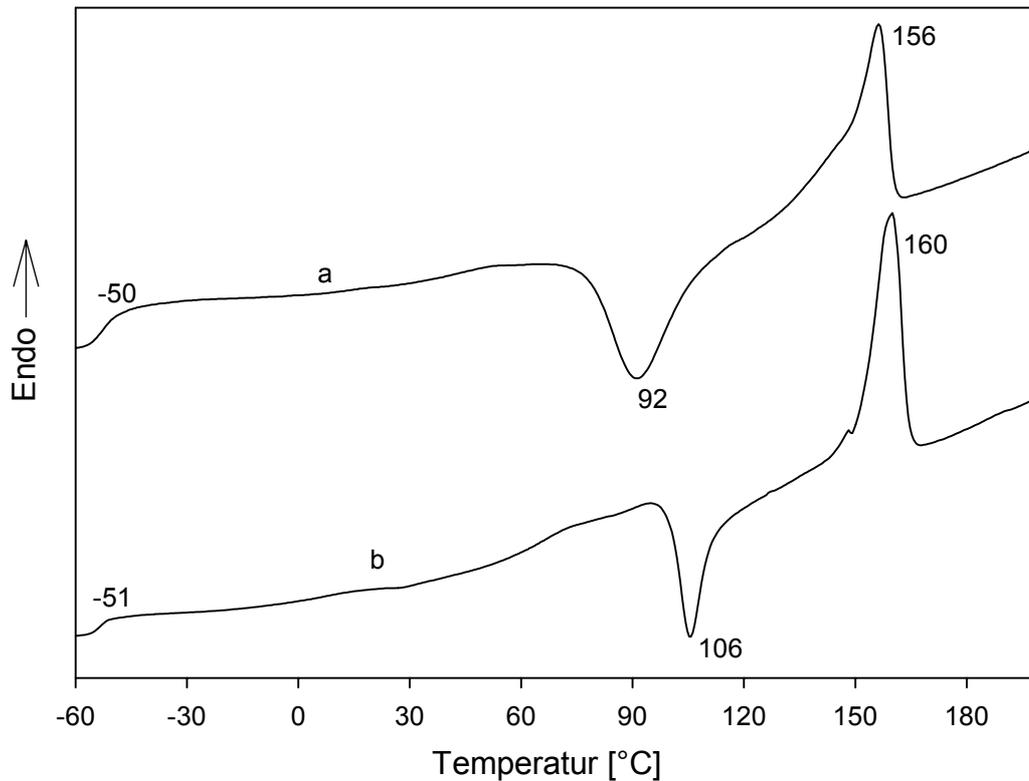


Abb. 3.4 DSC-Kurven a) 1. Aufheizkurve (20 °C/min) von **3.8**
 b) 1. Aufheizkurve (20 °C/min) von **3.9**

Bei den Versuchen zur Darstellung der zweiten Gruppen von Multiblockcopolymeren findet ein ϵ -CL/L-Lactid-Gemisch (4:1) zur Synthese des Weichsegment Verwendung. Poly(L-Lactid) besitzt einen wesentlich höheren T_g (50-60 °C) als Poly(TMC) und der resultierende T_g des statistisch polymerisierten Weichsegmentes sollte erheblich höher ausfallen als die des mit TMC als Comonomer dargestellten Weichsegmentes. Daher sollten diese Multiblockcopolymeren verglichen mit dem oben beschriebenen Polymersystem zu Materialien mit anderen mechanischen Eigenschaften führen.

Aufgrund der erfolgreichen Darstellung der Multiblockcopolymeren mit TMC als Comonomer wurden zur Synthese dieses Polymersystems die gleichen Versuchsbedingungen angewendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

3.1. Multiblockcopolymerer aus L-Lactid und TMC

Tab. 3.3 Multiblockcopolymerer aus ϵ -CL /L-Lactid und L-Lactid mit Chlorbenzol als Lösungsmittel

Nr.	M1 ϵ -Cl/ L-Lac (4 :1)	M2 L-Lac	t1 ^{a)} [h]	T1 ^{b)} [°C]	t2 ^{c)} [h]	T2 ^{d)} [°C]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^e)$ [dl/g]	L-Lac/ ϵ -Cl ^{f)}
3.11	100 :1	100:1	2	80	2	70	81	1.11	2.61
3.12	100 :1	50:1	2	80	2	70	80	1.04	1.55
3.13	50 :1	100:1	2	80	2	70	89	1.20	4.67
3.14	50 :1	50:1	2	80	2	70	83	1.24	2.77
3.15	25 :1	100:1	2	80	2	70	83	1.25	4.62
3.16	25 :1	50:1	2	80	2	70	80	1.02	8.56

a) Reaktionsdauer der Umsetzung des Weichsegmentes

b) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Weichsegmentes

c) Reaktionsdauer der Umsetzung des Hartsegmentes

d) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Hartsegmentes

e) gemessen bei 20°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

f) bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Auch bei diesem Polymersystem konnten unter den verwendeten Versuchsbedingungen hohe Ausbeuten und Viskositäten erreicht werden. Die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überprüften Einbauverhältnisse stimmen mit den eingesetzten Monomerverhältnissen gut überein. Die Ergebnisse der ¹³C-NMR-Spektroskopie zeigen jedoch, daß bei allen Polymeren in unterschiedlichem Maße Umesterungen auftraten, so daß auch hier keine Multiblockcopolymerer entstanden sind, sondern statistische Copolymerer mit kurzen Blocksequenzen. Versuche mit Variierung der Reaktionstemperatur (> 50 °C) und Reaktionszeit scheiterten, da entweder nur geringe Umsätze oder keine Minimierung der

Nebenreaktion erreicht werden konnte. Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen zu diesem Polymersystem nicht mehr weitergeführt.

Bei der Darstellung der dritten Gruppe von Multiblockcopolymerer besteht das Weichsegment allein aus Poly(TMC). Poly(TMC) ist als Weichsegment gut geeignet, da es einen niedrigen T_g von circa -20 °C besitzt und Kricheldorf et al. in früheren Arbeiten gezeigt haben, daß eine sequentielle Copolymerisation von TMC und L-Lactid ohne Umesterung möglich ist und auf diesem Wege Blockcopolymerer erhalten werden können¹²⁵.

Wichtig ist jedoch wieder eine genaue Anpassung der Reaktionszeit und -temperatur, um Nebenreaktionen wie Umesterungen zu vermeiden. Die Verwendung von Chorbenzol als Lösungsmittel und die kurze Reaktionszeit von zwei Stunden führt wiederum zur erfolgreichen Darstellung der gewünschten Multiblockcopolymerer (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4 Multiblockcopolymerer aus TMC und L-Lactid

Nr.	M1 TMC	M2 L-Lac	t1 ^{a)} [h]	T1 ^{b)} [°C]	t2 ^{c)} [h]	T2 ^{d)} [°C]	Ausbeute [%]	η_{inh}^e [dl/g]	L-Lac /TMC ^{f)}
3.17	100 :1	100:1	2	80	8	80	88	0.76	0.47
3.18	100 :1	50:1	2	80	8	80	78	0.81	0.22
3.19	50 :1	50:1	2	80	8	80	82	0.76	0.58
3.20	25 :1	25:1	2	80	8	80	84	0.71	0.44

a) Reaktionsdauer der Umsetzung des Weichsegmentes

b) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Weichsegmentes

c) Reaktionsdauer der Umsetzung des Hartsegmentes

d) Reaktionstemperatur der Umsetzung des Hartsegmentes

e) gemessen bei 20 °C mit $c= 2\text{ g/l}$ in Dichlormethan

f) bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Auch bei den mit Poly(TMC) als Weichsegment dargestellten Multiblockcopolymeren entsprechen die Einbauverhältnisse den eingesetzten Monomerverhältnissen. Die Ausbeuten sind konstant hoch. Die Molekulargewichte dieser Multiblockcopolymeren sind verglichen mit dem oben beschriebenen Polymersystem niedriger, reichen jedoch für eine anwendungsbezogene Verwendung völlig aus. ^{13}C -NMR-Spektren weisen, wie für die Ausbildung zweier perfekter Blockstrukturen erwartet, ausschließlich zwei CO-Signale auf (Abb. 3.5). DSC-Messungen bestätigen dieses Ergebnis. Wie Abb. 3.6 exemplarisch zeigt, weisen die DSC-Kurven den niedrigen T_g des Poly(TMC)-Blockes sowie den T_g und Schmelzpunkt des Hartsegmentes jeweils im erwarteten Temperaturbereich auf¹²⁵. Die Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) von **3.19** zeigt die für kristallines Poly(L-Lactid) entsprechenden Reflexe (Abb. 3.7)¹²⁶. Die Domänenstruktur der Multiblockcopolymeren wird durch einen Langperiodenreflex in der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) bestätigt (Abb. 3.8). Aus der Lage des Reflexes ergibt sich eine mittlere Domänengröße von ungefähr 20 nm. Aufgrund der Verstreckung und der daraus resultierenden Anisotropie weist das Diffraktogramm ein spezifisches Vierpunktdiagramm auf.

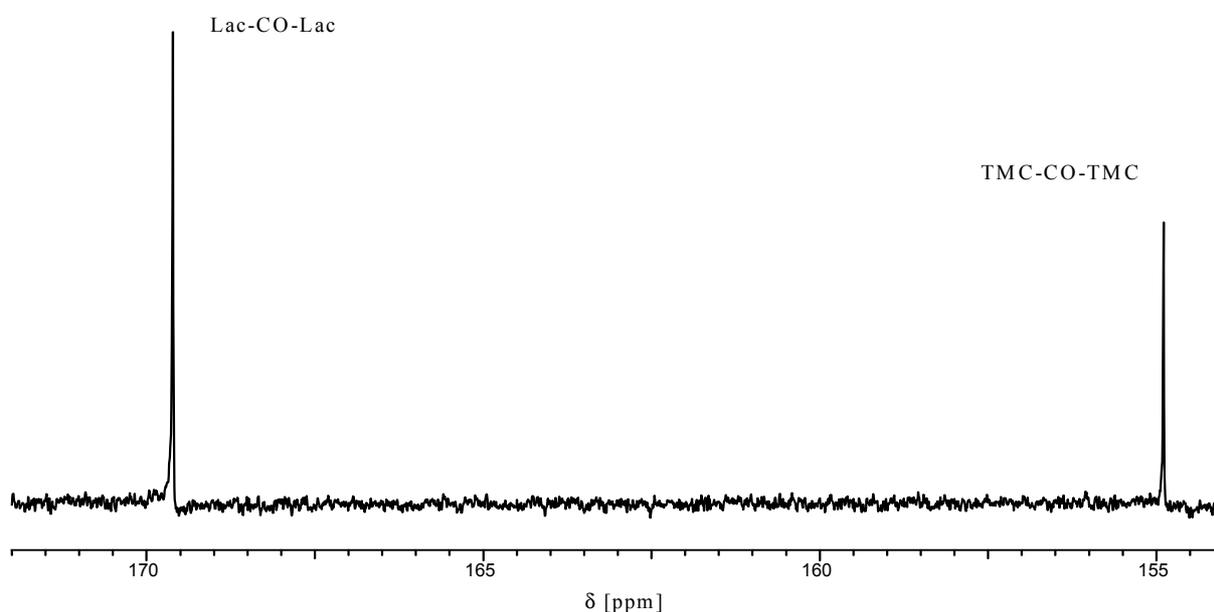


Abb. 3.5 Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrum von **3.19**

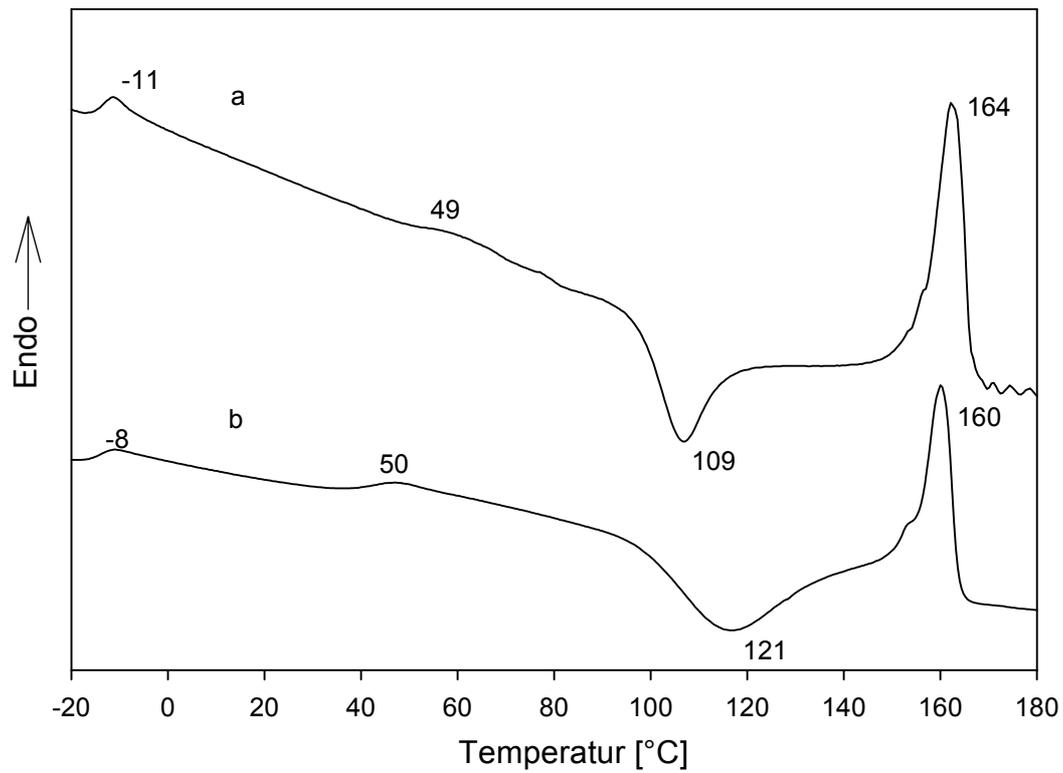


Abb. 3.6 DSC-Kurven a) 1. Aufheizkurve (20 °C/min) von **3.17**
b) 1. Aufheizkurve (20 °C/min) von **3.18**

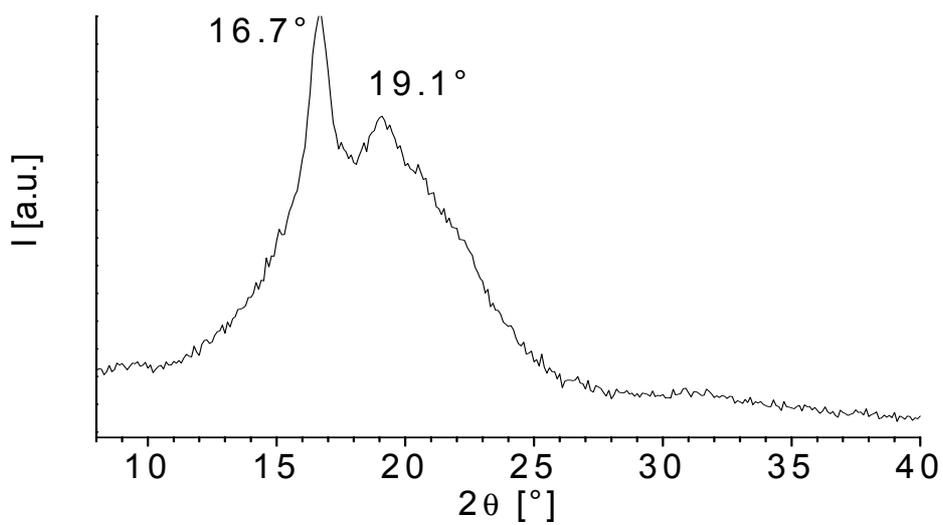


Abb. 3.7 WAXD von **3.19**

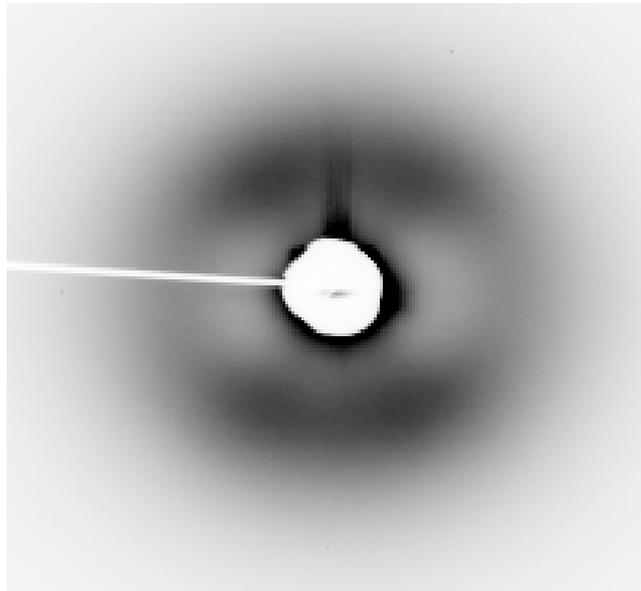


Abb. 3.8 SAXS einer um 100% verstreckten Probe von **3.19**

3.1.3 Mechanische Eigenschaften der Multiblockcopolymer

Zur Bestimmung des mechanischen Verhaltens der Multiblockcopolymer wurden Zugversuche durchgeführt. Es wurden dabei S3A Schulterstäbe nach DIN 53544 hergestellt und eingesetzt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 10 mm/min. Mit Hilfe der Dimension der Prüfkörper können die erhaltenen Weg-Kraft-Kurven in Spannungs-Dehnungskurven umgerechnet werden. Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven lassen sich charakteristische Kenngrößen wie Bruchdehnung und Elastizitätsmodul berechnen. Diese sind für die Polymere **3.8**, **3.9** und **3.18** in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

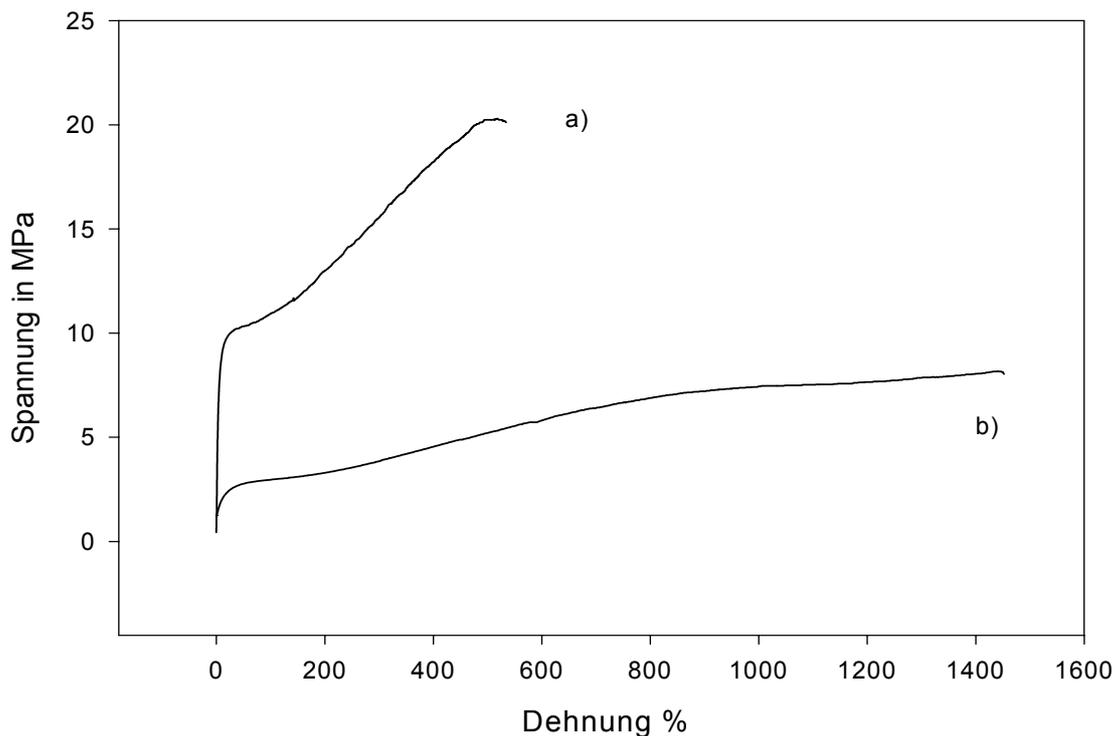
Tabelle 3.5 Mechanische Kenndaten von Multiblockcopolymeren

Nr.	M1	M2	E-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]
3.8	[ϵ -Cl/ TMC (4 :1)] 100 :1	L-Lac 50:1	42	1459
3.9	[ϵ -Cl/ TMC (4 :1)] 50:1	L-Lac 50:1	410	572
3.18	TMC 100 :1	L-Lac 50:1	1513	299

In den Abb. 3.9 und 3.10 sind die Spannungs-Dehnungskurven der vermessenen Polymere dargestellt. Wie erwartet zeigen die beiden Polymersysteme unterschiedliche Eigenschaften. Die ϵ -Cl enthaltenen Multiblockcopolymeren (Polymersystem 1) sind elastischer als die Polymere mit Poly(TMC) als Weichsegment (Polymersystem 2); die Differenz der E-Moduli ist im Falle von **3.8** und **3.18** größer als 1000 MPa. Überraschend ausgeprägt ist der Effekt, wenn beim Polymersystem 1 die Kettenlänge des Weichsegmentes verdoppelt wird. Die Bruchdehnung erhöht sich um den Faktor 2.5 und der E-Modul wird fast um das zehnfache erniedrigt. Die Zug-Dehnungs-Ergebnisse zeigen, daß sowohl die chemische Zusammensetzung des Weichsegmentes, als auch das Längenverhältnis von Hart- zu Weichsegment die mechanischen Eigenschaften deutlich beeinflussen. Vergleiche mit anderen Poly(esterester)-¹²⁷⁻¹³⁰, Poly(estercarbonate)-¹³¹ oder Poly(esterurethan)-Elastomeren¹¹¹ zeigen, daß die in dieser Arbeit entwickelten Polymere ähnliche mechanische Eigenschaften aufweisen.

Der relativ hohe T_g des Polymersystems 2 kann dagegen nicht die überproportionale niedrigere Elastizität gegenüber Polymersystem 1 erklären. Der Grund liegt darin, daß das amorphe Poly(TMC) während der Verstreckung aufgrund der Neuorientierung der Ketten kristallisiert und damit stark die mechanischen Eigenschaft beeinflusst. DSC-Messungen an einer verstreckten Probe von **3.18** bestätigen dies. Die DSC-Kurven zeigen bei 47 °C eine starke Schmelzendothemerme, die den T_g des Poly(L-lactid) überlagert und in der zweiten Aufheizkurve nicht mehr detektierbar ist (Abb. 3.11).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß beide Polymersysteme die gewünschten, eingangs erwähnten Eigenschaften zeigen. Polymersystem 1 wird eher zur Anwendung kommen, wenn weiche, elastische Materialien gefordert sind und Polymersystem 2 wird Verwendung finden, wenn eher feste, aber dennoch elastische Materialien gebraucht werden.



a) 50:1 ϵ -Cl/TMC 50:1 L-Lactid

b) 100:1 ϵ -Cl/TMC 50:1 L-Lactid

Abb. 3.9 Spannungs/Dehnungskurven von 3.9 (a) und 3.8 (b)

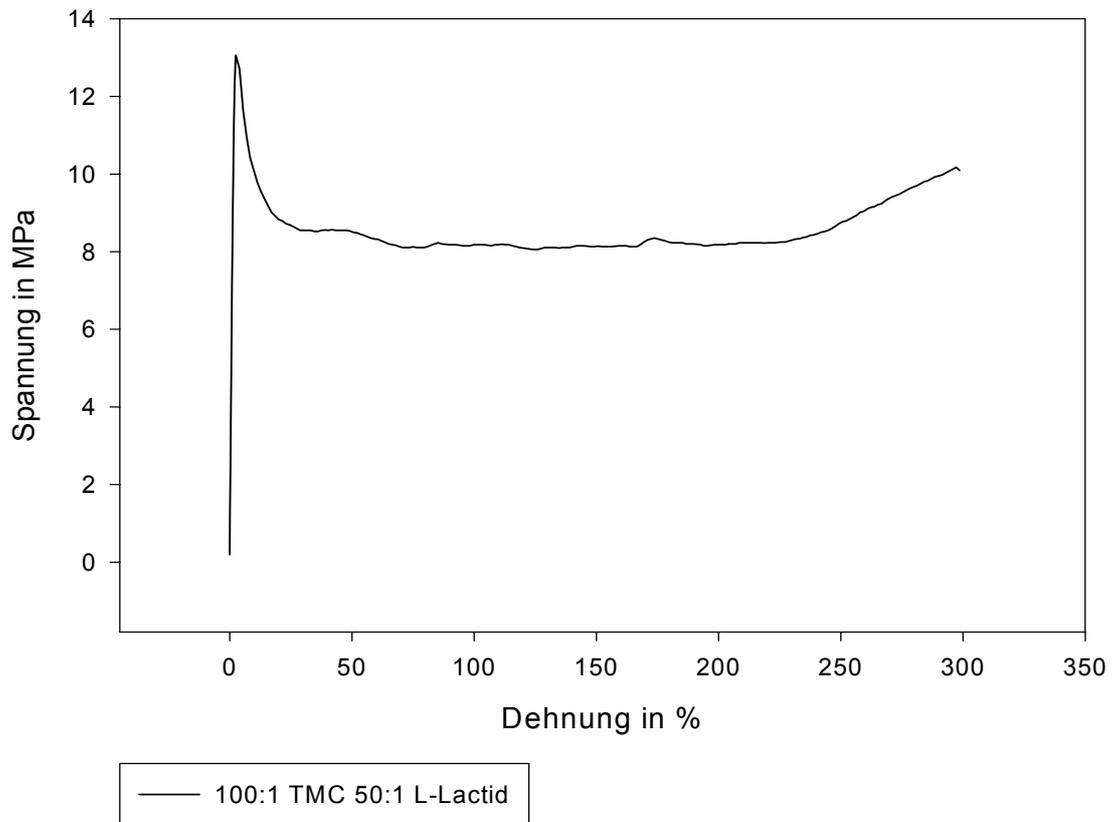


Abb. 3.10 Spannungs/Dehnungskurven von **3.18**

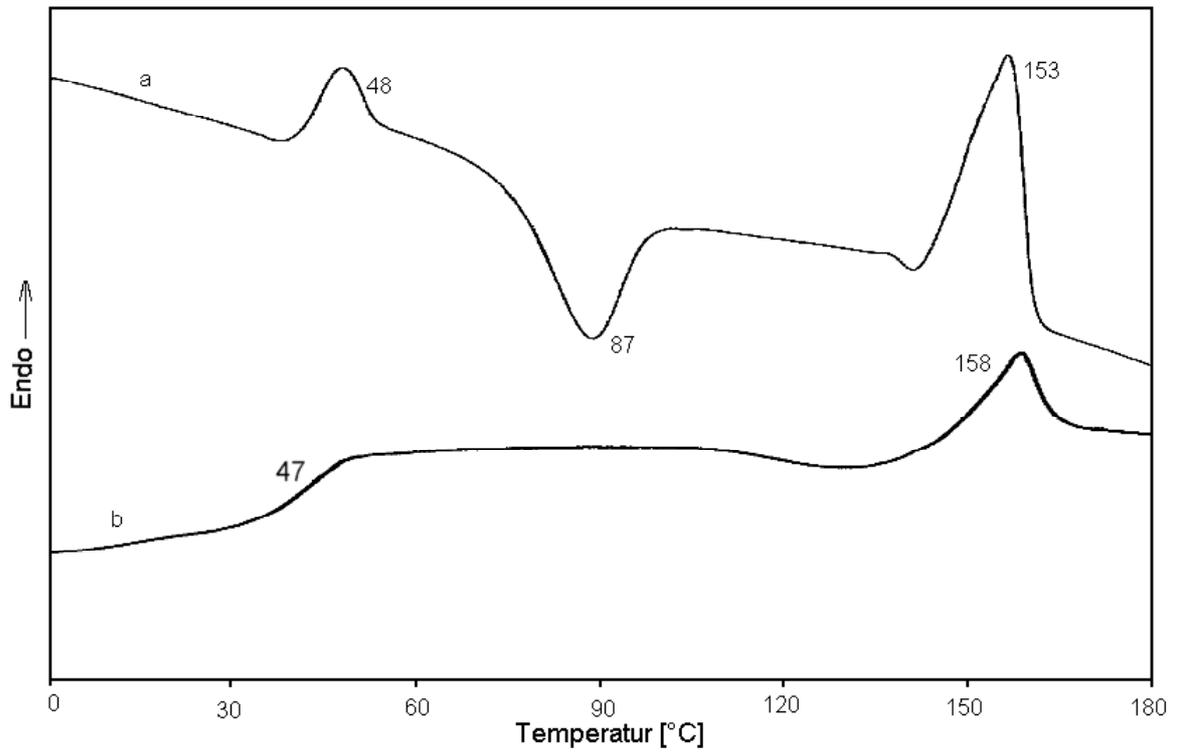


Abb. 3.11 DSC-Kurven a) 1. Aufheizkurve (20 °C/min) von **3.18**
b) 2. Aufheizkurve (20 °C/min) von **3.18**

3.2. Multiblockcopolymerer aus L-Lactid und Polyethylenglykol

Wie im vorigen Teil dieser Arbeit gezeigt, eignet sich die ROPPOC-Methode hervorragend zur Darstellung von Multiblockcopolymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Von Vorteil sind die kurzen Reaktionszeiten, niedrige Temperaturen und die Durchführung im Eintopfverfahren. Als Erweiterung dieses Konzeptes sollen in diesem Teil der Arbeit Multiblockcopoly(etherester) mit Polyethylenglykol als Weichsegment und L-Lactid als Hartsegment dargestellt werden.

Polyethylenglykole (PEG) sind Polyethylenoxide mit Hydroxylendgruppen. Bei Molekulargewichten kleiner als 600 sind PEG glycerinähnliche Flüssigkeiten und mit einem Molekulargewicht von 1000-35000 sind es weich- bis hartwachsähnliche Materialien. Weite Verwendung haben sie z.B. in der Pharmazie als Bindemittel bei der Herstellung von Tabletten, in der Kosmetik als Glycerinersatz und in der Kunststoffindustrie als Weichmacher gefunden. PEG sind ungiftig und auf enzymatischem und bakteriellem Wege biologisch abbaubar. Die biologische Abbaubarkeit ist jedoch abhängig vom Molekulargewicht und PEG mit M_n 's höher als 20000 werden nur partiell abgebaut¹³². Von Vorteil ist der einfache Zugang zu PEG mit unterschiedlichen M_n 's, da diese kommerziell erhältlich sind. Verwendung finden in dieser Arbeit PEG 1000, 2000 und 4600, da diese niedrige T_g 's aufweisen und aufgrund ihrer weichwachsähnlichen Eigenschaften besonders als Weichsegmente geeignet sind.

Als Initiatorsystem kommt Dibutylzinndimethoxid zum Einsatz, da D. Langanke in früheren Arbeiten die erfolgreiche Umsetzung des Initiators mit PEG zu Makrozyklen nachweisen konnte¹³³. Anschließend folgt die Synthese des Hartsegmentes durch makrozyklische Polymerisation von L-Lactid. Beim letzten Schritt erfolgt eine ringöffnende Polykondensation mit einem Sebacinsäuredichlorid zu Multiblockcopolymeren, um das Molekulargewicht zu erhöhen und die Bu_2Sn -Gruppe zu eliminieren (Abb. 3.12).

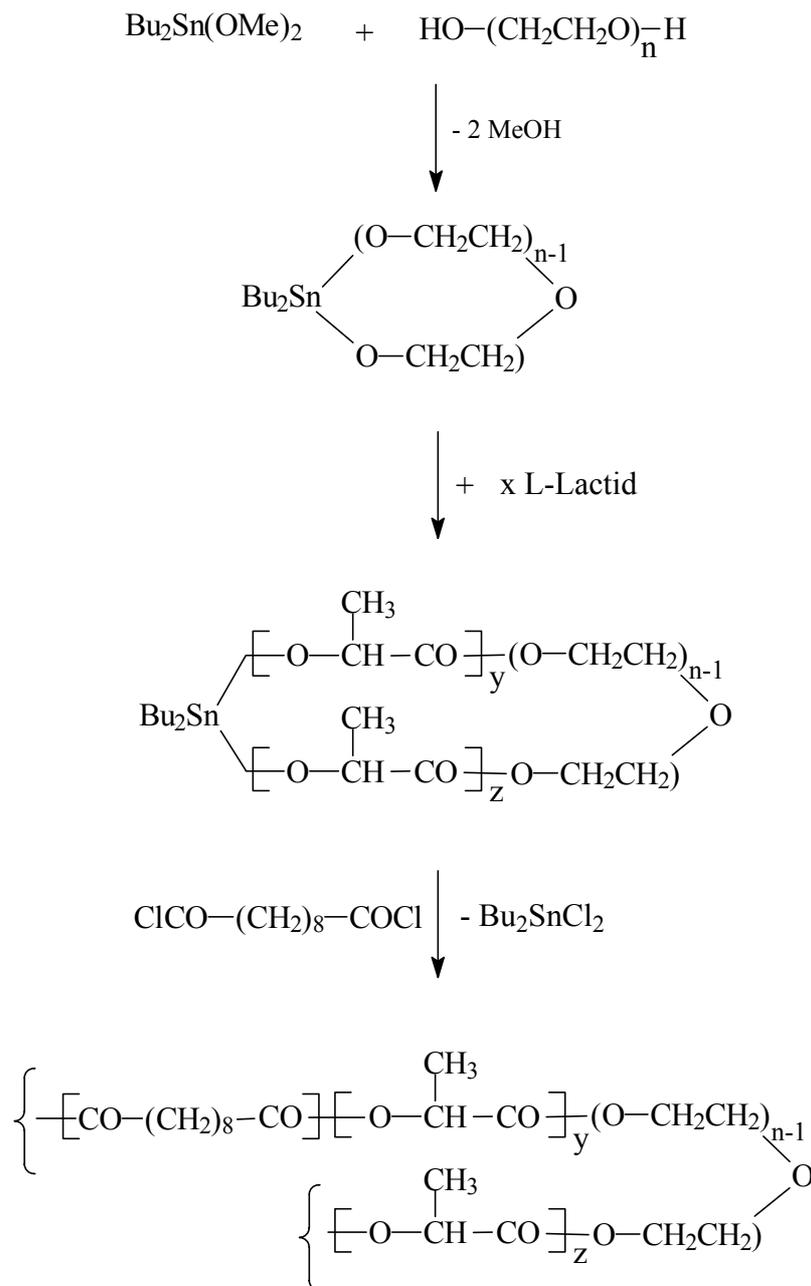


Abb. 3.12 ROPPOC-Synthesestrategie

Die Umsetzung der PEG mit Dibutylzinndimethoxid erfolgt bei 140 °C in Substanz mit kontinuierlicher Entfernung des entstehenden Methanols im Stickstoffstrom. Nach einer Stunde wird für zwei Stunden Vakuum angelegt, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Anschließend wird auf 80 °C abgekühlt und geringe Mengen Chlorbenzol und das Comonomer L-Lactid zugegeben. Zeit/Umsatz-Bestimmungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie haben ergeben, daß nach zwei Stunden ein fast quantitativer Umsatz des L-

Lactid vorliegt. Die nachfolgende ringöffnende Polykondensation mit Sebacinsäuredichlorid erfolgt innerhalb 16 h bei RT. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6 Multiblockcopolymerer aus PEG und L-Lactid

Nr.	M1	M2	t1 [h]	T1 [°C]	t2 [h]	T2 [°C]	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	PEG/ L-Lac
3.21	PEG 1000 180 :1	L-Lac 200 :1	3	140	2	80	81	0.60	0.45
3.22	PEG 2000 270 :1	L-Lac 300:1	3	140	2	80	82	0.72	0.46
3.23	PEG 2000 360 :1	L-Lac 200:1	3	140	2	80	84	0.78	0.93
3.24	PEG 4600 630 :1	L-Lac 75:1	3	140	2	80	88	0.78	4.64
3.25	PEG 4600 420 :1	L-Lac 100 :1	3	140	2	80	87	0.58	2.26
3.26	PEG 4600 420 :1	L-Lac 200 :1	3	140	2	80	88	0.69	1.05

a) gemessen bei 20°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

Die Ausbeuten der dargestellten Copolymerer liegen auf einem konstant hohen Niveau. Die gemessenen inhärenten Viskositäten liegen niedriger als bei den im Kapitel 3.1 dargestellten Copolymeren. Die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüften Einbauverhältnisse stimmen mit den eingesetzten Monomerverhältnissen überein. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen im Carbonylbereich nur ein Signal für das Hartsegment, was einer perfekten Blockstruktur entspricht (Abb. 3.13). DSC-Messungen bestätigen die erfolgreiche Darstellung der

Multiblockcopoly(etherester) (Abb. 3.14). So weisen die DSC-Kurven von **3.26** einen T_g (-35 °C) und einen Schmelzpunkt (53 °C) des Weichsegmentes auf, sowie den Schmelzpunkt des Lactidblockes (163 °C). Interessanterweise weisen die Copolymere mit einem sehr geringen Poly(L-Lactid)-Anteil wie **3.24** keinen Schmelzpunkt des Hartsegmentes auf. Naheliegender ist die Vermutung, daß hier eine unvollständige Phasensegregation eine Kristallisation wirksam unterdrückt. Hier könnte eine Untersuchung der Domänenstruktur durch Kleinwinkelstreuung Aufschluß geben. Die mechanischen Eigenschaften dieser Copoly(etherester) stehen noch aus, sind aber Gegenstand weiterer Untersuchungen im Arbeitskreis Kricheldorf.

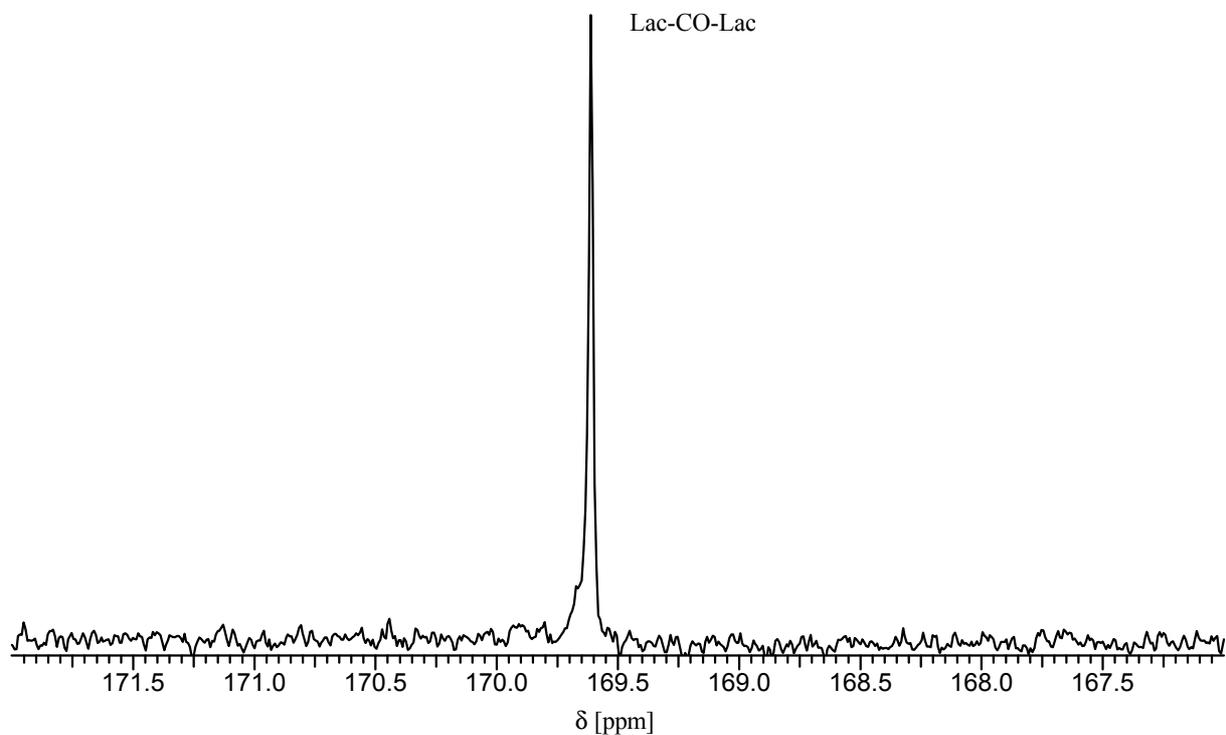


Abb. 3.13 Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **3.22**

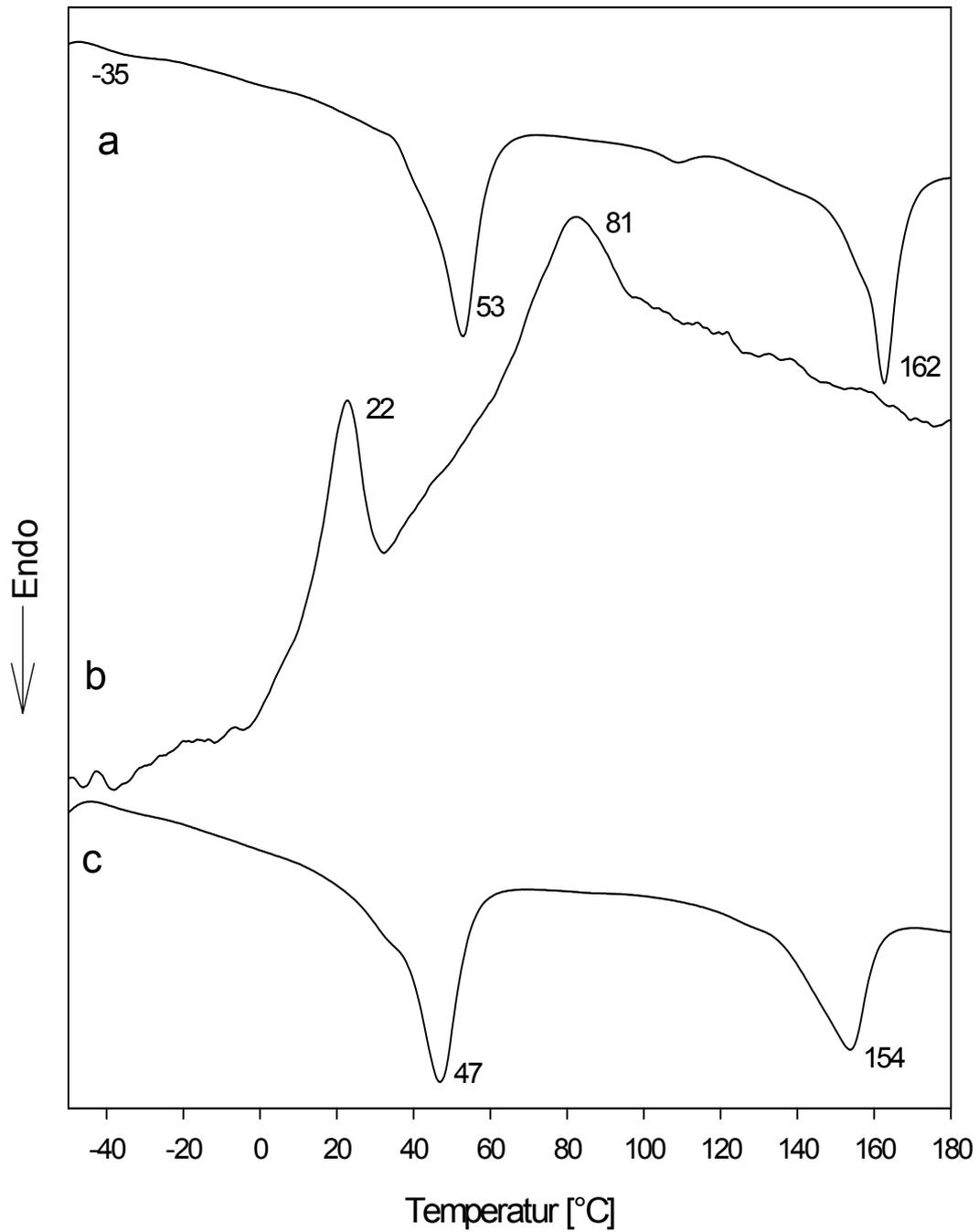


Abb. 3.14 DSC-Kurven a) 1. Aufheizkurve (20 °C/min) von 3.26
b) 1. Abkühlkurve (20 °C/min) von 3.26
b) 2. Aufheizkurve (20 °C/min) von 3.26

3.3 Polyester aus Ethylensulfit und zyklischen Anhydriden

3.3.1 Einführung

Die Polykondensationschemie wird normalerweise auf der Basis von linearen Monomeren wie Diolen, Diphenolen, Diaminen, ω -Aminosäuren, Dicarbonsäuren und deren Derivaten gelehrt und technisch umgesetzt. Kricheldorf et al. haben in den letzten Jahren gezeigt^{134,135}, daß zyklische Monomere die zwei reaktive Bindungen besitzen wie lineare Verbindungen als bifunktionale Monomere in einer Polykondensation eingesetzt werden können. So können mit dieser ringöffnende Polykondensation auf der Basis von silizium- und zinnhaltigen Heterozyklen in einem Eintopfverfahren biologisch abbaubare Blockcopolymere, thermoplastische Elastomere und resorbierbare Netzwerke synthetisiert werden. Ein Beispiel für diese Methode ist die in dieser Arbeit untersuchten Darstellung von Multiblockcopolymeren aus L-Lactid und TMC. Eine neue Dimension dieses Konzeptes stellt die Erweiterung dieser Methode auf die Polykondensation von zwei zyklischen Monomeren dar. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, zu untersuchen, ob eine solche Polykondensation möglich ist und bei Erfolg deren Anwendbarkeit zu überprüfen.

3.3.2 Präparative Aspekte

Für die ersten Experimente wurde die Umsetzung von Ethylensulfit, einem zyklischen Sulfit, mit zyklischen aliphatischen Anhydriden gewählt. Bei erfolgreicher ringöffnender Polykondensation entsteht, wie in Abb. 3.15 beschrieben, ein Polyester. Vorangetrieben wird die Umsetzung durch die Entwicklung von SO_2 aus Ethylensulfit, welches aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird und somit die Gleichgewichtslage in Richtung Produkt verschiebt.

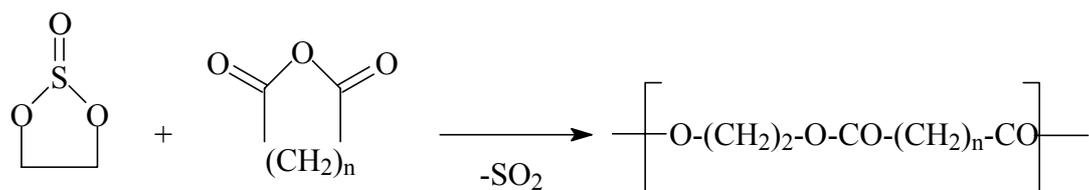


Abb. 3.15 Polykondensation von Ethylensulfit mit zyklischen Anhydriden

Bei der ersten Serie von Experimenten wurde versucht, Ethylensulfit mit Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid (BA bzw. GA) bei unterschiedlichen Temperaturen zu polykondensieren. Bei den Temperaturen 80, 100, 120, 140, 160 und 180 °C und einer Reaktionsdauer von bis zu 16 h sind nur Umsetzungen zwischen 0 und 8 % mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu beobachten. Höhere Temperaturen sind nicht praktikabel, da sie zu einer Destillation der Monomere führen.

Aufgrund dieser unbefriedigenden Ergebnisse wurden dieselben Experimente mit Aminen vom Pyridin-Typ als Katalysatoren (Pyridin, Chinolin, *N,N*-dimethyl-4-aminopyridin) durchgeführt. Mit Pyridin erfolgt eine bei 140 und 180 °C wesentlich gesteigerte, doch insgesamt noch unbefriedigende Umsetzung. *N,N*-dimethyl-4-aminopyridin (DMAP) hat gegenüber Pyridin den Vorteil nukleophiler und weniger flüchtig zu sein. Mit DMAP als Katalysator erfolgt bei 140 °C eine teilweise und bei 180 °C eine vollständige Umsetzung beider zyklischen Monomere, aber die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß neben dem gewünschten Polyester auch eine komplexe Mischung niedermolekularer Reaktionsprodukte entstanden ist. Die Verwendung des weniger nukleophilen und hochsiedenden Chinolins führt zu einer vollständigen Reaktion bei 180 °C und zur alleinigen Bildung der Polyester **3.44** bzw. **3.50** (Tabelle 3.8). ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen den definierten Aufbau dieser Polymere (Abb. 3.16). Die inhärenten Viskositäten fallen durchweg sehr niedrig aus. Diese Beobachtung wird am Ende dieses Kapitels und im Kapitel 3.3.3 ausführlich diskutiert.

3.3 Polyester aus Ethylensulfit und zyklischen Anhydriden

Tabelle 3.8 Basenkatalysierte Polykondensation von Ethylensulfit

Nr.	Anhydrid	Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute ^{c)} [%]	η_{inh}^a [dl/g]
3.39	BA	Pyridin	140	54	-	-
3.40	BA	Pyridin	180	71	-	-
3.41	BA	DMAP	140	91	-	-
3.42	BA	DMAP	180	≈100	68	0.14
3.43	BA	Chinolin	140	92	-	-
3.44	BA	Chinolin	180	≈100	86	0.17 ^{b)}
3.45	GA	Pyridin	140	51	-	-
3.46	GA	Pyridin	180	70	-	-
3.47	GA	DMAP	140	88	-	-
3.48	GA	DMAP	180	≈100	70	0.13
3.49	GA	Chinolin	140	91	-	-
3.50	GA	Chinolin	180	≈100	84	0.16

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{ g/l}$ in Dichlormethan

b) $M_n=7000\text{ Da}$, $M_w=15000$ aus Polystyrol-kalibrierten GPC-Messungen oder $M_n=5000\text{ Da}$,
 $M_w=10500$ durch Universal-Kalibration

c) bei unvollständigen Umsätzen erfolgte keine Isolierung des Produktes

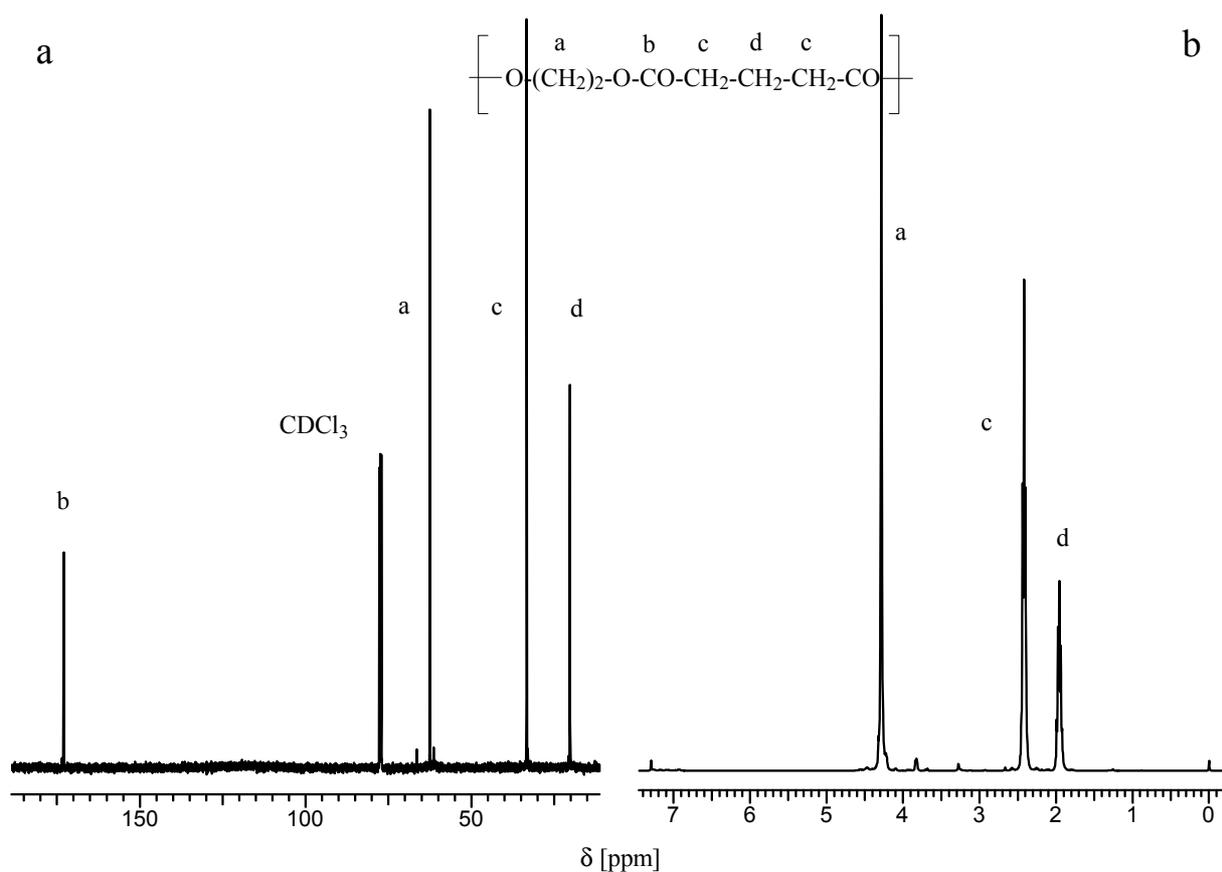


Abb. 3.16 a) ^{13}C -NMR-Spektrum von **3.50** b) ^1H -NMR-Spektren von **3.50**

Mit dem Einsatz von Chinolin als Katalysator konnten auch andere zyklische Anhydride wie Adipinsäureanhydrid und 3,3-Tetramethylglutarsäureanhydrid (TMGA) (Abb. 3.17) erfolgreich mit Ethylensulfit umgesetzt werden (Tabelle 3.9).

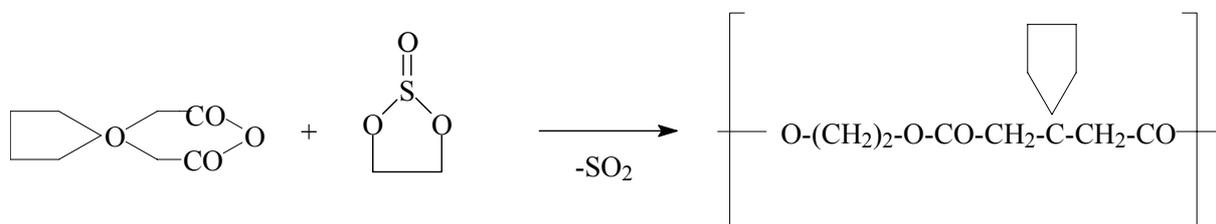


Abb. 3.17 Umsetzung von Ethylensulfit mit TMGA

Adipinsäureanhydrid wurde nach Hill¹³⁶ aus Adipinsäure und Essigsäureanhydrid und anschließender Destillation synthetisiert (Abb. 3.18). Es ist feuchtigkeitsempfindlich und instabil; daher wurde es stets direkt nach der Destillation eingesetzt.



Abb. 3.18 Darstellung von Adipinsäureanhydrid nach Hill

Im Gegensatz zu dem monomeren Adipinsäureanhydrid oder TMGA ist ein monomeres Sebacinsäureanhydrid nicht bekannt. Daher wurde ein Gemisch von zyklischen und linearen Oligoanhydriden aus Bis(trimethylsilyl)sebacat und Sebacinsäuredichlorid dargestellt¹³⁷ (Abb. 3.19).

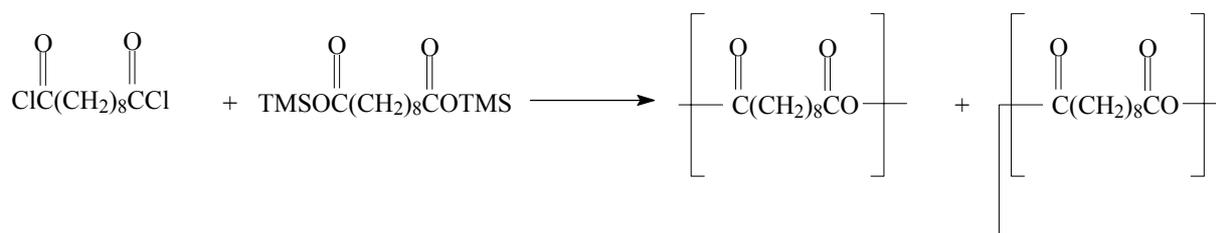


Abb. 3.19 Darstellung von Sebacinsäureanhydrid

Dieses Gemisch wurde in situ mit Ethylensulfit polykondensiert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der entstandenden Polymere zeigen, daß aus der äquimolaren Mischung der Edukte, Anhydridgruppen enthaltende Copolymere entstanden sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung ist niedriger als bei den vorherigen Polykondensationen, so daß zwischenzeitlich eine Destillation des Ethylensulfites auftritt. Dies führt zu einem Ungleichgewicht der Stöchiometrie der Reaktionsmischung. Aus diesem Grunde wurden die Synthesen mit einem 5, 10, 15 und 20 mol % Überschuß an Ethylensulfit wiederholt. Bei einem Überschuß von 20 % konnte schließlich ein perfekter Polyester erhalten werden (Tabelle 3.9).

3.3 Polyester aus Ethylensulfit und zyklischen Anhydriden

Tabelle 3.9 Polyester aus Ethylensulfit mit Chinolin als Katalysator, 180 °C, 16 h

Nr.	Anhydrid	Überschuß an Ethylensulfit [%]	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g] ^{a)}
3.51	Adipinsäureanhydrid	-	82	0.13
3.52	TMGA	-	88	0.18 ^{b)}
3.53	Sebacinsäuranhydrid	0	88	0.34
3.54	Sebacinsäuranhydrid	5	88	0.31
3.55	Sebacinsäuranhydrid	10	82	0.22
3.56	Sebacinsäuranhydrid	15	85	0.18
3.57	Sebacinsäuranhydrid	20	83	0.15

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{g/l}$ in Dichlormethan

b) $M_n=8000\text{ Da}$, $M_w=17000$ aus Polystyrol-kalibrierten GPC-Messungen oder $M_n=5500\text{ Da}$, $M_w=11000$ durch Universal-Kalibration

Neben den Aminen wurden Experimente mit einer zweiten Klasse von Katalysatoren durchgeführt. Dazu wurden verschiedenen Lewissäure wie BF_3 -Etherat, Zinndichlorid, Zinntetrachlorid, Butylzintrichlorid, Zinkchlorid und Bismuttrichlorid bei 180 °C mit Ethylensulfit und BA, dem reaktivsten Anhydrid, umgesetzt (Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10 Polyester aus Ethylensulfit und BA mit Lewissäuren als Katalysator, 180 °C, 16 h

Nr.	Katalysator	Umsatz [%]	Ausbeute [%] ^{c)}	η_{inh} [dl/g] ^{a)}
3.58	Zinndichlorid	74	-	-
3.59	Zinntetrachlorid	≈ 100	85	0.18
3.60	Dibutylzinndichlorid	51	-	-
3.61	Butylzintrichlorid	71	-	-
3.62	BF_3 -Etherat	≈ 100	91	0.22 ^{b)}
3.63	Zinkdichlorid	73	-	-
3.64	Bismuttrichlorid	66	-	-

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{g/l}$ in Dichlormethan

b) $M_n=10000\text{ Da}$, $M_w=21000$ aus Polystyrol-kalibrierten GPC-Messungen oder $M_n=7500\text{ Da}$, $M_w=15000$ durch Universal-Kalibration

c) bei unvollständigen Umsätzen erfolgte keine Isolierung des Produktes

Von den verwendeten Katalysatoren führten nur BF_3 -Etherat und Zinntetrachlorid zu vollständigen Umsätzen. Da die Viskosität des durch Zinntetrachlorid erhaltenen Polyester **3.59** niedriger ist als die des Polyesters **3.62**, wurden die in der Tabelle 3.9 verwendeten Anhydriden mit BF_3 -Etherat als Katalysator polykondensiert (Tabelle 3.11). Auch hier konnte Sebacinsäureanhydrid wieder nur mit einem 20 % Überschuß an Ethylensulfit erfolgreich zu einem Polyester ohne Anhydridgruppen umgesetzt werden.

Tabelle 3.11 Umsetzungen von Ethylensulfit mit BF_3 -Etherat als Katalysator, 180 °C, 16 h

Nr.	Anhydrid	Überschuß an Ethylensulfit [%]	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g] ^{a)}
3.65	GA	-	87	0.15
3.66	TMGA	-	90	0.18
3.67	Adipinsäureanhydrid	-	84	0.13
3.68	Sebacinsäureanhydrid	0	88	0.50
3.69	Sebacinsäureanhydrid	5	91	0.42
3.70	Sebacinsäureanhydrid	10	86	0.30
3.71	Sebacinsäureanhydrid	15	88	0.21
3.72	Sebacinsäureanhydrid	20	90	0.16

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{g/l}$ in Dichlormethan

Die niedrigen inhärenten Viskositäten und die GPC-Messungen der dargestellten Polyester zeigen, daß die ringöffnende Polykondensation von Ethylensulfit nicht die ideale Methode zur Synthese von hochmolekularen Polyestern ist. Zu den GPC-Messungen lässt sich feststellen, daß die durch Polystyrol-Kalibrierung gewonnen zahlenmittleren Molekulargewichte (M_n 's) höher ausfallen als die durch eine Universal-Kalibrierung gewonnenen. Diese Differenz stimmt mit der Tatsache überein, daß Polystyrol-kalibrierte GPC-Messungen die M_n 's von PCl überschätzen^{105,138,139}.

Um andere alternative ringöffnende Polykondensation zu studieren, die theoretisch die gleichen Polyester ergeben, wurde Ethylensulfit mit den entsprechenden freien

Dicarbonsäuren und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator umgesetzt. Der saure Katalysator ist notwendig, da neben der Eliminierung von SO₂ eine normale Veresterung der Carbonsäure- und Hydroxylgruppen vonnöten ist. Trotz der Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure konnte weder in siedendem Toluol noch in siedendem Chlorbenzol eine Reaktion beobachtet werden (Abb. 3.19).

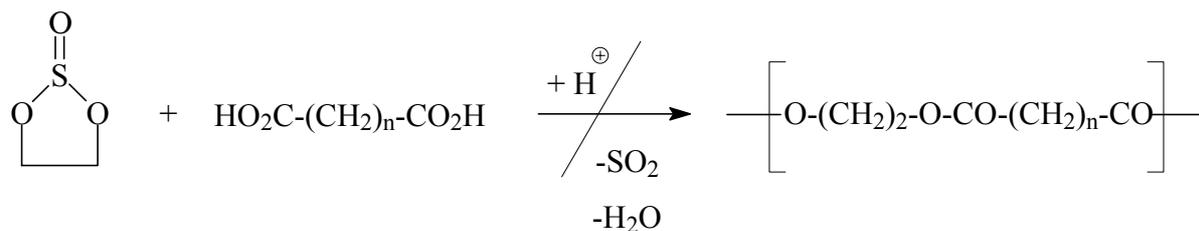


Abb. 3.19 Versuche zur Darstellung von Polyestern aus Dicarbonsäuren

Die alternative Vorgehensweise besteht darin, Ethylenglykol mit zyklischen Anhydriden und *p*-Toluolsulfonsäure zu polykondensieren (Abb. 3.20).

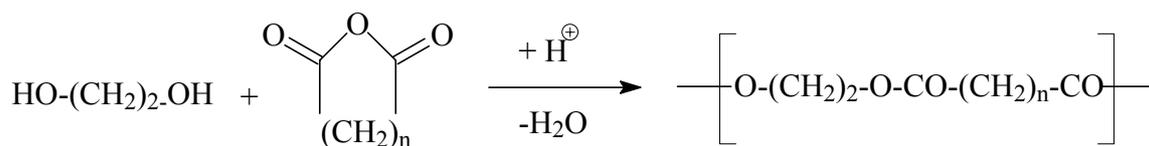


Abb. 3.20 Synthese von Polyester aus Ethylenglykol

Unter relativ milden Bedingung (siedendes 1,2-Dichlorethan) erfolgte keine Polykondensation von Ethylenglykol mit den bisher eingesetzten Anhydriden. Erst in siedendem Chlorbenzol konnten alle Anhydride erfolgreich umgesetzt werden (Tabelle 3.12). Jedoch liegen alle Ausbeuten und inhärenten Viskositäten niedriger als die der ringöffnenden Polykondensation von Ethylensulfit mit BA, GA oder Adipinsäureanhydrid. Der Grund für diese unbefriedigenden Ergebnisse konnte mit Hilfe von ¹H- und ¹³C-NMR

spektroskopischen Untersuchungen des Rohproduktes bewiesen werden. Bis zu 15 mol % der Polyesters bestehen aus Diethylenglykol-Einheiten, welche nicht nur die Struktur des Polyesters verändern, sondern auch die Stöchiometrie der Reaktionsmischung.

Tabelle 3.12 Mit *p*-Toluolsulfonsäure katalysierte Polykondensation von Ethylenglykol

Nr.	Monomere	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g] ^{a)}	Diethylenglykol Einheiten
3.73	Ethylenglykol + Bernsteinsäureanhydrid	88	0.11	15 mol %
3.74	Ethylenglykol + Glutarsäureanhydrid	85	0.10	11 mol %
3.75	Ethylenglykol + Adipinsäureanhydrid	82	0.08	9 mol %

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{g/l}$ in Dichlormethan

Diese Ergebnisse korrespondieren mit den Arbeiten von Carothers et al.^{140,141}, die versucht haben, Poly(ethylensuccinat) aus Bernsteinsäure oder Bis(2-hydroxyethyl)succinat auf verschiedene Weise darzustellen. Die dabei ermittelten M_n 's überstiegen nie 3000 Da. Daneben ist festzustellen, daß Poly(ethylensuccinat) ein kommerziell erhältliches biologisch abbaubares Material ist, dessen relativ hohes Molekulargewicht ($M_n > 20000$ Da) auf einer Nachbehandlung (Kettenverlängerung) von niedrig molekularen Polyestern mit 1,6-Diisocyanatohexan beruht. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Darstellung von hochmolekularem Poly(ethylensuccinat) äußerst schwer ist und bisher nur durch Postreaktionen, aber nicht durch eine Ein-Schritt-Polykondensation verwirklicht werden konnte. Die in dieser Arbeit erhaltenen Molekulargewichte übertreffen die von Carothers et al. deutlich, bestätigen aber dennoch wieder diese Problematik.

3.3.3 Mechanistische Aspekte

Folgend sind fünf Reaktionsmechanismen für die Umsetzung von Ethylensulfit mit einem zyklischen Anhydrid formuliert, die zwar keine vollständige Beschreibung aller denkbaren Reaktionen darstellen, aber für eine eingehende Diskussionen genügen. Dabei kann zwischen zwei fundamental verschiedenen Wachstumsschritten unterschieden werden:

1) Zum einen zwischen der Sulfinylierung des zyklischen Anhydrids unter Bildung von gemischten Anhydriden, gefolgt von der Bildung einer Esterfunktion durch Eliminierung von Schwefeldioxid (Abb. 3.21, 3.22, 3.23). In Abb. 3.21 wird zuerst das Anhydrid durch ein Katalysator vom Typ Amin heterolytisch gespalten und greift dann elektrophil das Ethylensulfit an. Anschließend wird SO_2 abgespalten und der Reaktionszyklus wiederholt sich. In Abb. 3.22 erfolgt die heterolytische Spaltung zuerst am Ethylensulfit, welches dann nukleophil das Anhydrid angreift. In Abb. 3.23 lagert sich BF_3 -Etherat an Ethylensulfit an, welches anschließend nukleophil vom Anhydrid angegriffen wird.

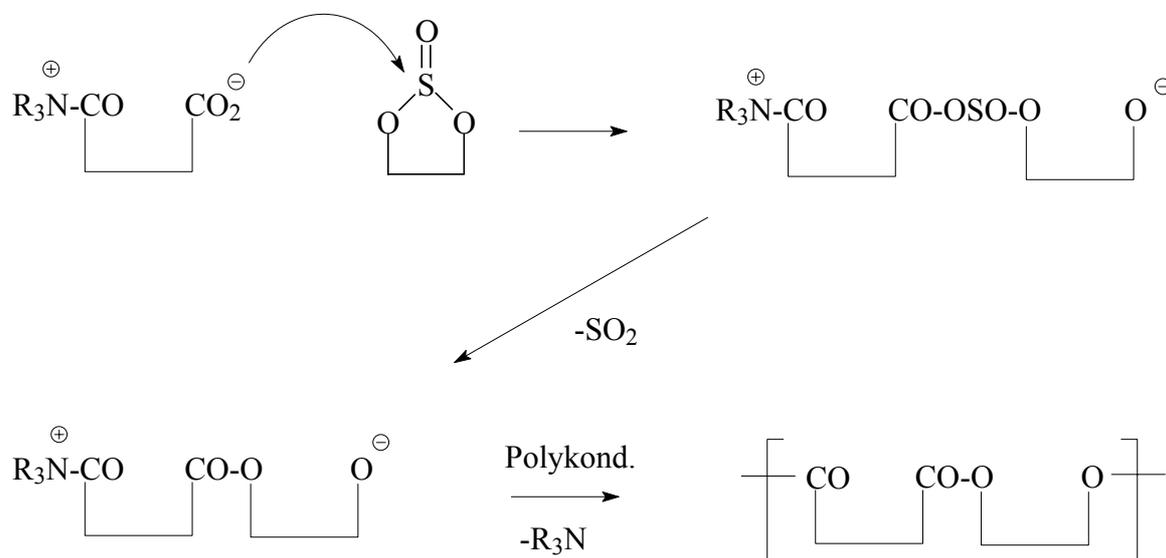


Abb. 3.21 Amin-katalysierter möglicher Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Polykondensation mit heterolytischer Spaltung des Anhydrids

3.3 Polyester aus Ethylensulfit und zyklischen Anhydriden

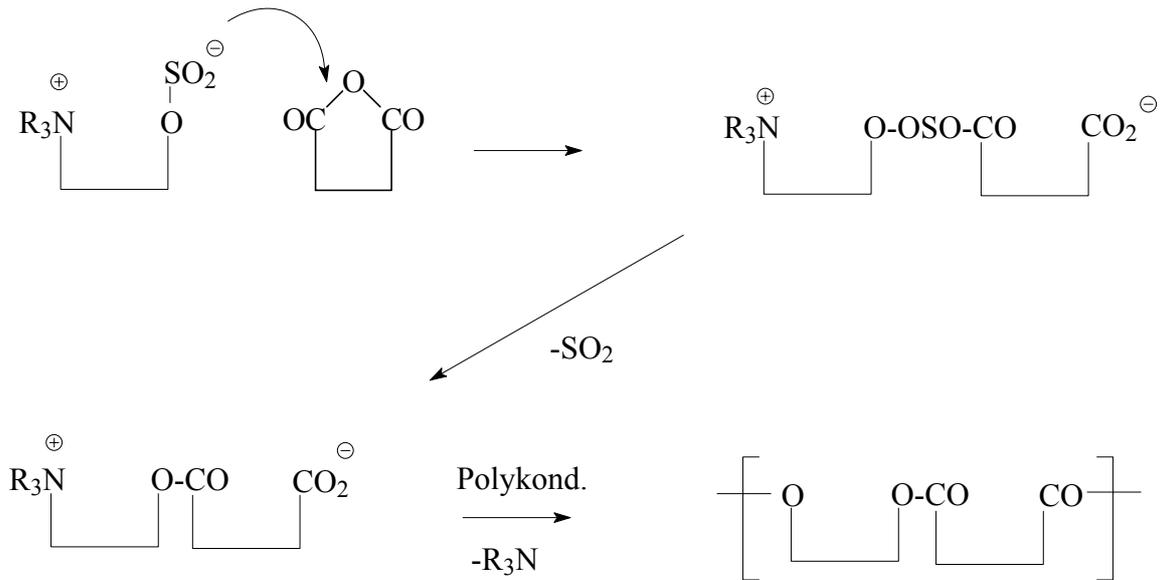


Abb. 3.22 Amin-katalysierter möglicher Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Polykondensation mit heterolytischer Spaltung des Ethylensulfits

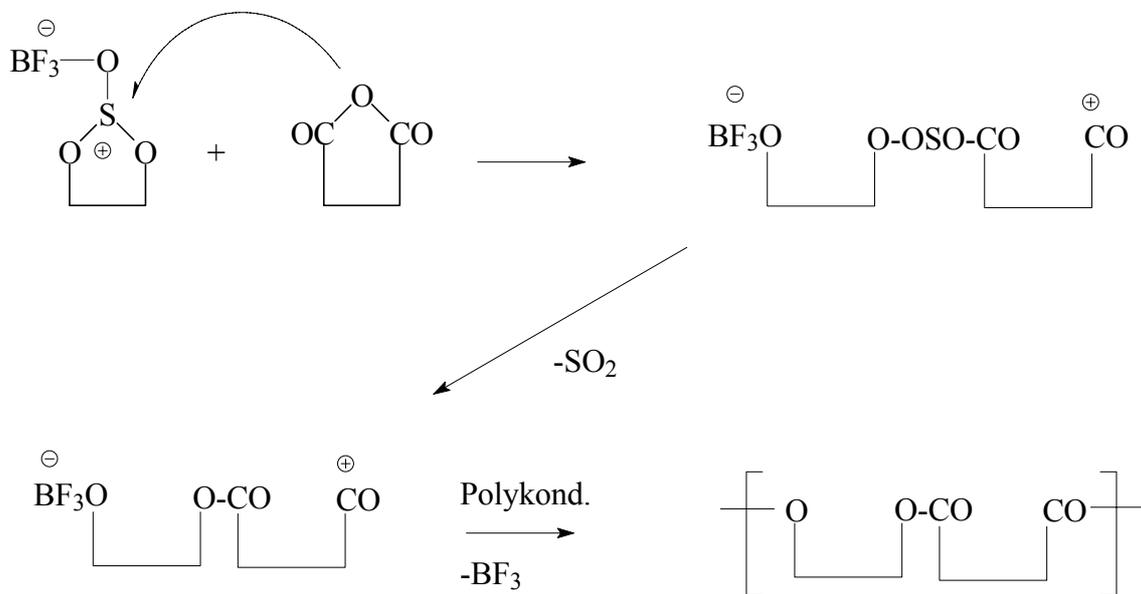


Abb. 3.23 Möglicher Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Polykondensation mit Anlagerung des BF_3 an Ethylensulfit

2) Zum anderen zwischen der Alkylierung des zyklischen Anhydrids mit direkter Bildung einer Esterfunktion (Abb. 3.24, 3.25). In Abb. 3.24 lagert sich BF_3 -Etherat an das Anhydrid an und greift elektrophil das Ethylensulfit an. Anschließend folgt ein elektrophiler Angriff des Zwitterions auf ein Molekül mit der gleichen chemischen Struktur. SO_2 wird abgespalten und der Reaktionszyklus wiederholt sich. In Abb. 3.25 lagert sich BF_3 dagegen an das Ethylensulfit an und das entstandene Zwitterion greift das Anhydrid elektrophil an. Anschließend wird SO_2 abgespalten.

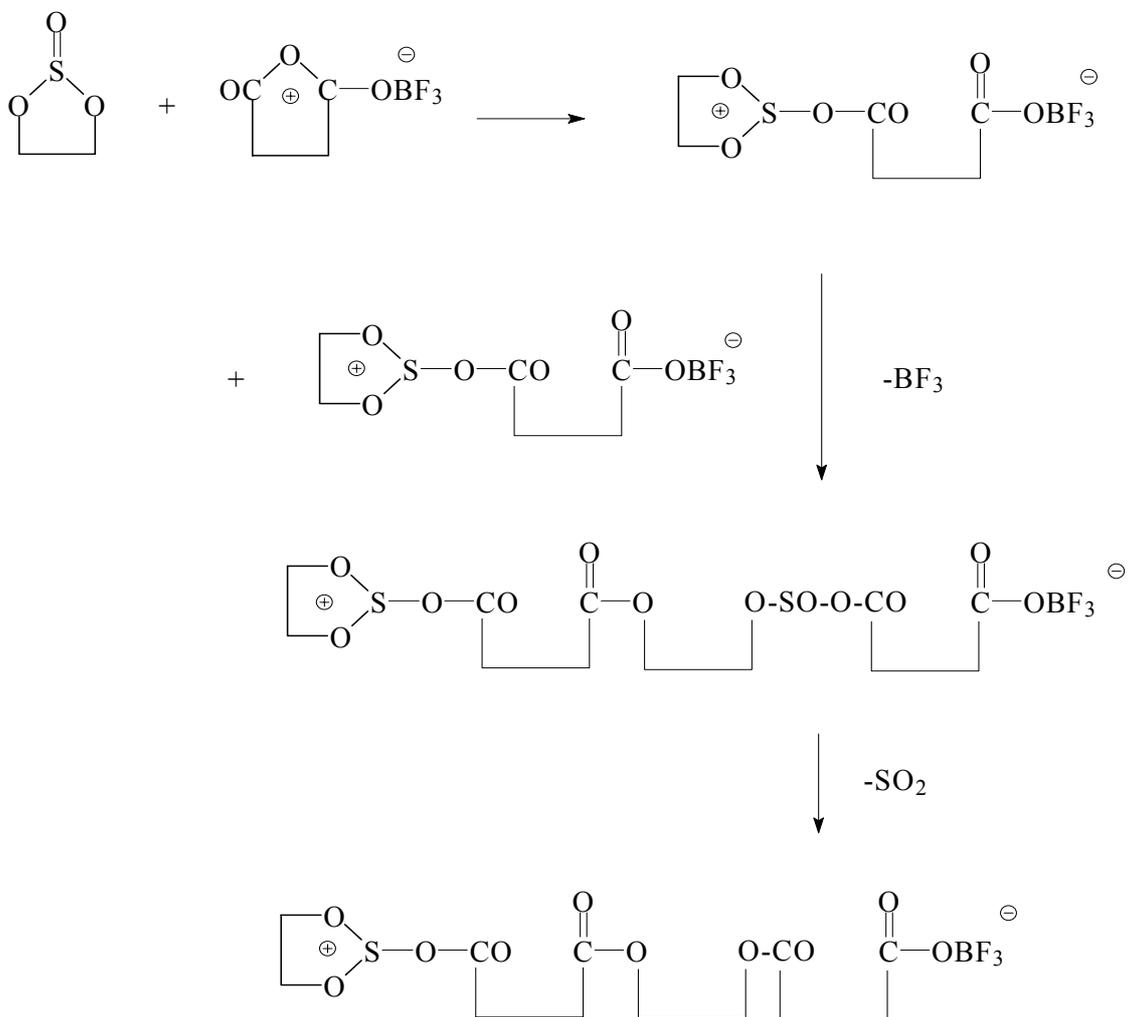


Abb. 3.24 Möglicher Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Polykondensation mit Anlagerung des BF_3 an das zyklische Anhydrid

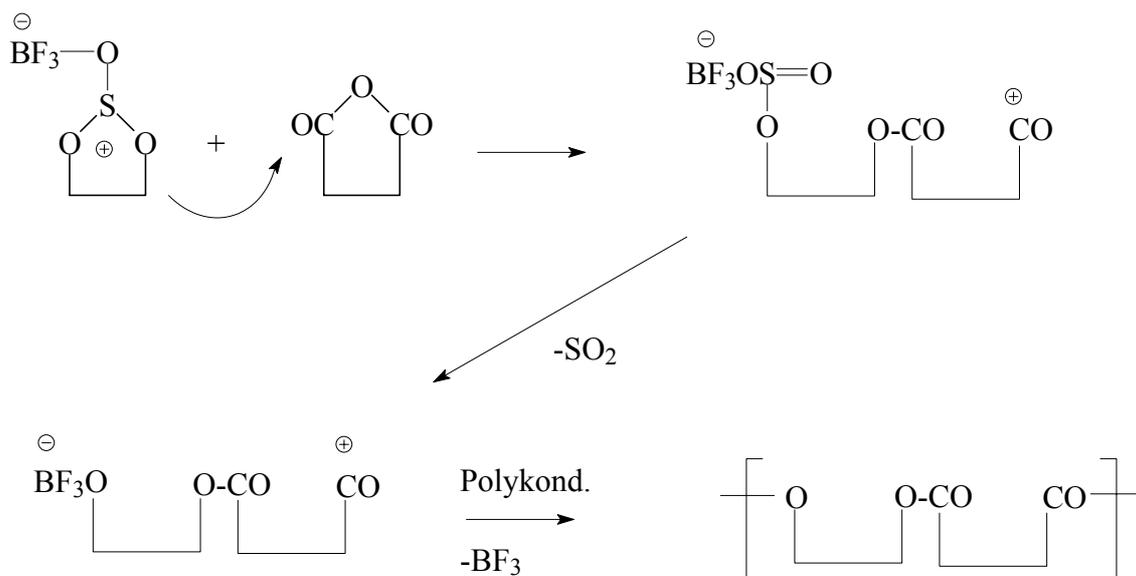


Abb. 3.25 Möglicher Reaktionsmechanismus der ringöffnenden Polykondensation mit Anlagerung des BF_3 an Ethylensulfit

Um zu klären, ob die Polykondensation nach Mechanismus 1 oder 2 abläuft, wurde Ethylensulfit mit Thiobernsteinsäureanhydrid, welches sich aus Bernsteinsäure und Phosphorpentasulfid nach zweimaliger Destillation gewinnen lässt¹⁴², umgesetzt (Abb. 3.26 und Tabelle 3.13). Würde die Polykondensation durch eine Alkylierung des Thioanhydrids erfolgen, müssten die Thioester **1** oder **2** entstehen. Unabhängig vom eingesetzten Katalysator konnten keine Thioestergruppen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch die Elementaranalysen der isolierten Polymere weisen praktisch keine Schwefelanteile auf. Dies beweist eindeutig, daß die Polykondensation über gemischte Anhydride ablaufen muß.

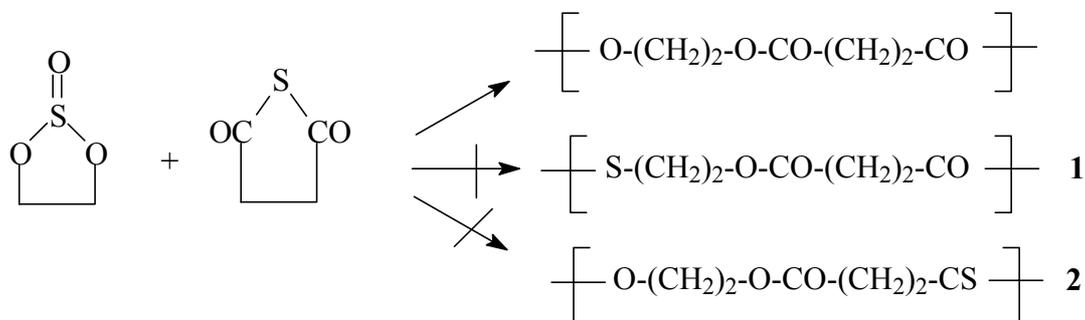


Abb. 3.26 Umsetzung von Ethylensulfit mit Thiobernsteinsäureanhydrid

Tabelle 3.13 Polykondensation von Ethylensulfit mit Thiobernsteinsäureanhydrid, 180 °C, 16 h

Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g] ^{a)}
3.76	Chinolin	84	0.11
3.77	Bortrifluorid-Etherat	86	0.12

a) gemessen bei 25°C mit $c = 2 \text{ g/l}$ in Dichlormethan

Der erste Schritt der Polykondensation ist die Reaktion der Katalysatoren Chinolin bzw. BF_3 -Etherat mit den beiden Monomeren. Es ist bekannt, daß Pyridin-ähnliche Amine mit Anhydriden, wie in der ersten Formel von Abb. 3.21 beschrieben, unter heterolytischer Spaltung (reversibel) reagieren können¹⁴³. Unbekannt ist jedoch, ob Chinolin auch mit Ethylensulfit unter heterolytischer Spaltung reagiert. Bei der Umsetzung von Ethylensulfit und Chinolin in äquimolaren Mengen, ist bei Temperaturen ab 140 °C eine Reaktion zu beobachten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen jedoch die Bildung eines komplexen Gemisches und nicht die eines definierten Zwitterions. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Aktivierung der zyklischen Anhydride der erste Schritt der Polykondensation ist. Bei der Untersuchung zur Interaktion von BF_3 -Etherat mit Ethylensulfit oder Bernsteinsäure und der äquimolaren Mischung beider Monomeren, konnte dagegen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch keine signifikante Tieffeldverschiebung gefunden werden.

Weitere wichtige Informationen liefern die MALDI-TOF Massenspektren der mit BF_3 -Etherat- und mit Chinolin-katalysierten Poly(ethylsuccinate) **3.62** und **3.44** (Abb. 3.28 und 3.29). Beide enthalten zyklische Oligoester und zyklische Polyester der Struktur Ca (Abb. 3.27). Dabei fallen die Anteile an Ca bei dem mit BF_3 -katalysierten **3.62** höher als bei **3.44**. Das Massenspektrum von **3.62** weist Zyklen der Struktur Ca bis zu Massen von 4800 Da auf. Daneben treten Zyklen der Struktur Cb (Abb. 3.27) auf. Die ^1H -NMR-Spektren bestätigen, daß in allen synthetisierten Polyestern, unabhängig von dem gewählten Katalysator, 2-4 mol % Diethylenglykol enthalten sind. Zyklen mit mehr als einer Diethylenglykoleinheit sind im MALDI-TOF nicht nachweisbar, dies kann aber daran liegen, daß diese aufgrund zu niedriger Konzentrationen nicht mehr nachweisbar sind. In allen Polyestern sind lineare Ketten mit zwei Dicarbonsäure-Endgruppen (Lb in Abb. 3.27) zu finden. In dem mit Chinolin-katalysierten Poly(ethylsuccinat) **3.44** lassen sich mehr lineare Ketten mit einer OH und einer COOH Endgruppe und Ketten mit zwei Ethylenglykol Endgruppen (Lc in Abb. 3.27)

finden, als in **3.62**. Woher die Protonen der Endgruppen (trotz intensiver Trocknung der Monomere) stammen, ist bisher noch unklar. Auszuschließen ist jedoch eine thermische β -Eliminierung, da keine Vinylester gefunden worden sind.

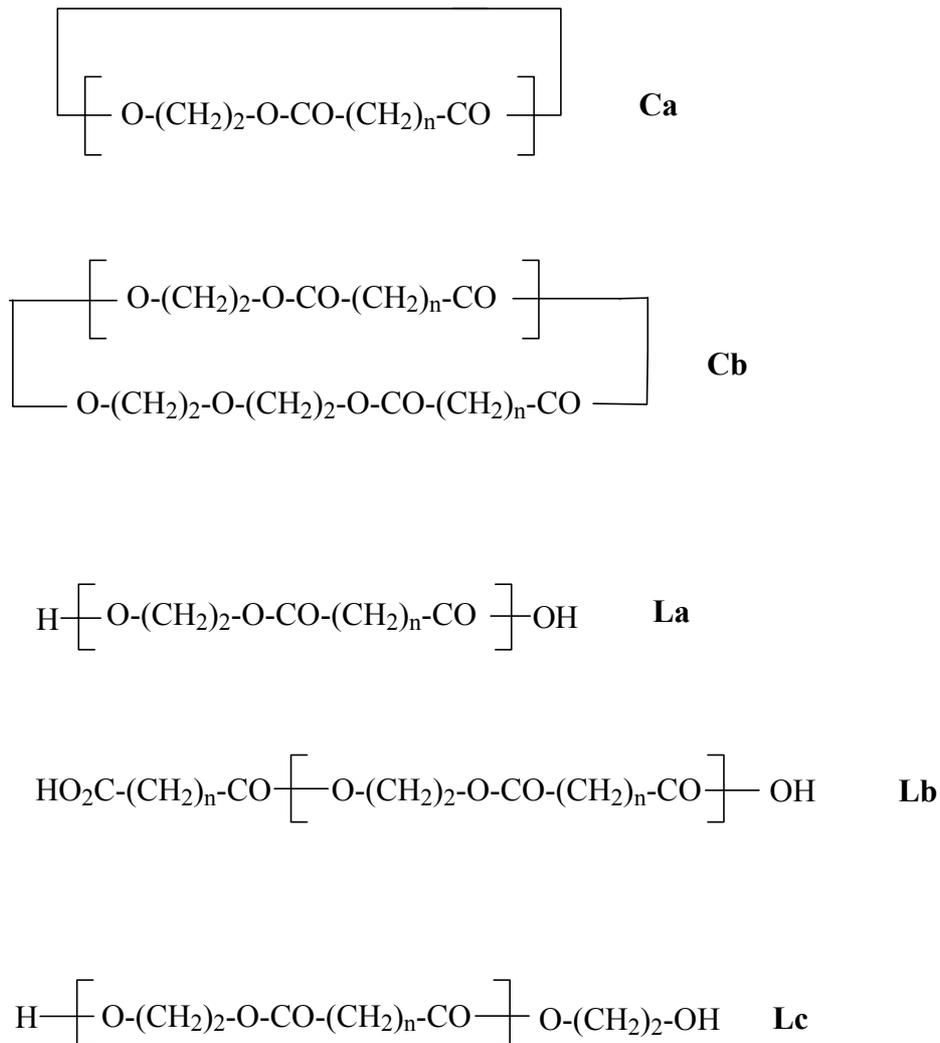


Abb. 3.27 Vorkommende Verbindungen in MALDI-TOF Massenspektren

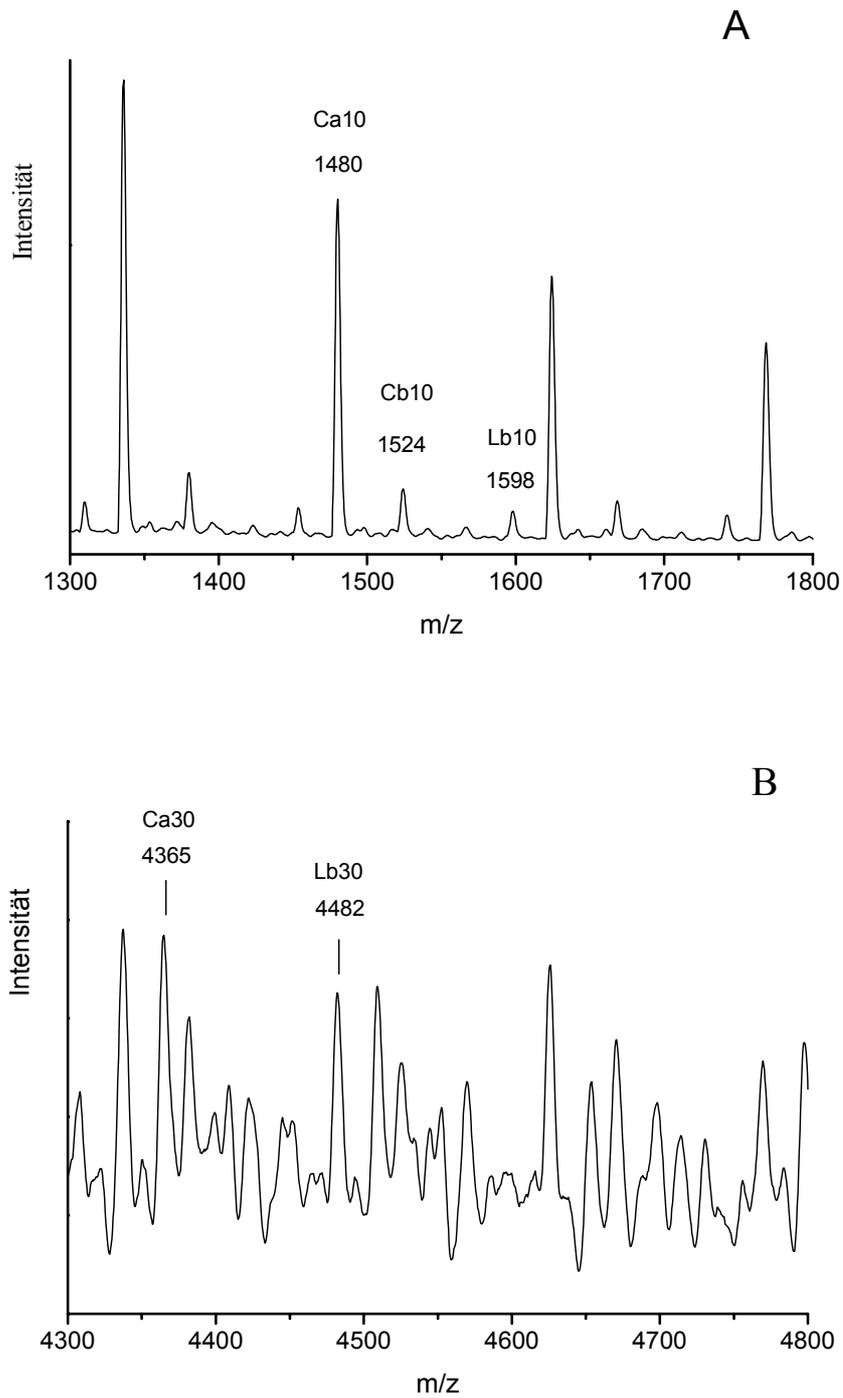


Abb. 3.28 Auschnitte aus MALDI-TOF Massenspektrum von **3.62**

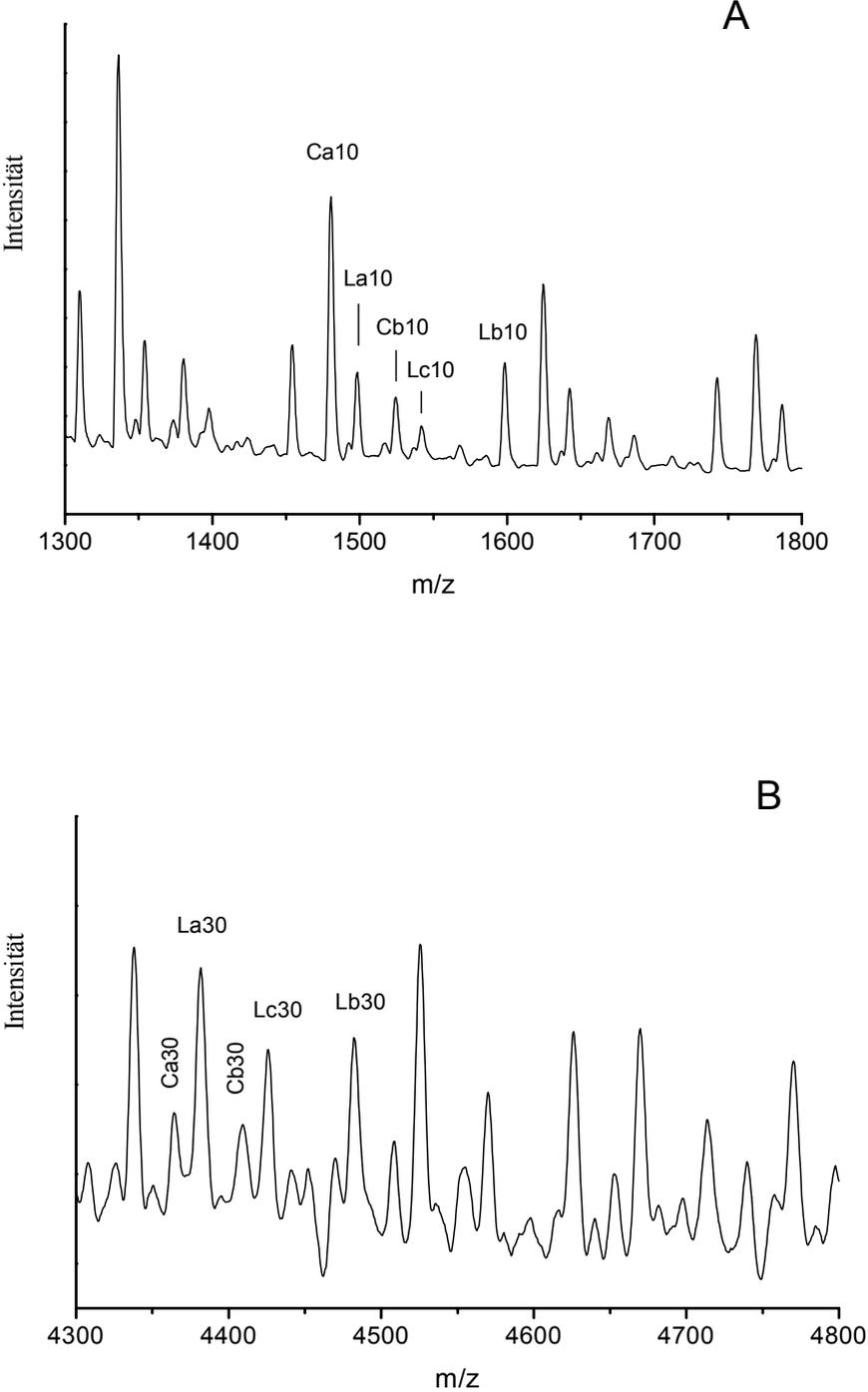


Abb. 3.29 Auschnitte aus MALDI-TOF Massenspektrum von 3.44

Es stellt sich nun die Frage, ob dieser große Anteil an Zyklen in den mit BF_3 katalysierten Polyester das Resultat eines Abbaus durch Umesterung bzw. „back-biting“ oder das Produkt einer kinetisch kontrollierten Zyklisierung von zwitterionischen Ketten ist. Deshalb wurde ein alternierender Polyester von früheren Arbeiten¹⁴⁴ für 16 h mit BF_3 und Chinolin auf 180°C erhitzt. Der mit Chinolin erhitzte Polyester ist immer noch kristallin und ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß nur wenig Umesterung stattgefunden hat. Dagegen ist der mit BF_3 -Etherat erhitzte Polyester amorph und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt vier intensive CH_2 -Signale, die eine ausgeprägte statistische Konstitution des Polyester belegen (Abb. 3.30). Bestätigt wird dieses Ergebnis durch das ^{13}C -NMR-Spektrum, welches vier Signale (63.2, 63.41, 62.38 und 62.16 ppm in CDCl_3) aufweist, wohingegen nur zwei Signale für eine alternierende Sequenz typisch sind. Dies deutet darauf hin, daß der größte Teil der in **3.62** vorkommenden Zyklen ein Ergebnis des Ring-Ketten-Gleichgewichtes basierend auf „back-biting“ ist. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Kettenwachstum der mit Chinolin katalysierten Polykondensationen durch die Kombination verschiedener Nebenreaktionen limitiert wird, wohingegen im Falle von BF_3 -Etherat das Ring-Ketten-Gleichgewicht den größten Einfluß auf die Begrenzung des Molekulargewichtes hat.

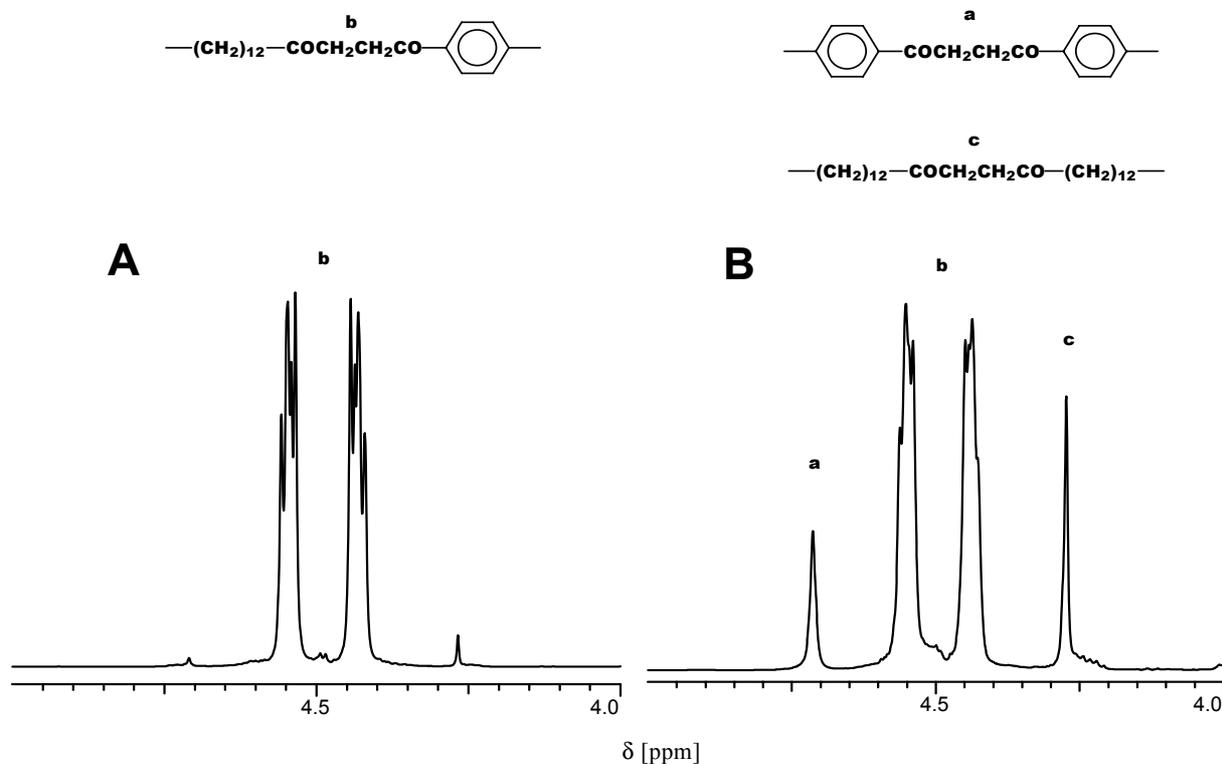


Abb. 3.30 ^1H -NMR-Spektrum des A) mit Chinolin und B) mit BF_3 -Etherat erhitzten alternierenden Polyester

3.3.4 Thermodynamische Aspekte der Kondensation zyklischer Monomere

Die thermodynamischen Aspekte der ringöffnenden Polykondensation von zwei zyklischen Monomeren unterscheiden sich signifikant von denen der Polykondensation zweier linearen Monomeren und werden daher folgend eingehender diskutiert.

Die normale Polykondensation, basierend auf linearen Monomeren, ist charakterisiert durch $\Delta S \approx 0$. Aus diesem Grunde führt auch eine extrem niedrige Reaktionsenthalpie zu einem negativen ΔG und stellt damit eine genügend hohe Triebkraft für den Fortlauf der Reaktion dar. $\Delta S \approx 0$ ergibt sich aus der Tatsache, daß jeder Kondensationsschritt ein Nebenprodukt (ein Molekül Nebenprodukt für jedes Monomer) freisetzt, welches den Verlust an translatorischer und rotatorischer Bewegung kompensiert. Die Polykondensation von zwei zyklischen Monomeren benötigt pro Freisetzung von einem Molekül Nebenprodukt (in diesem Fall SO_2) zwei Wachstumsschritte, so daß die Kompensation für den Verlust der Translations- und Rotationsenergie nur 50 % gegenüber der normalen Polykondensation beträgt. Dem steht der Gewinn an Rotationsenergie aus der Ringöffnung von zwei Zyklen gegenüber, wenn die Zyklen so klein sind, daß die Rotation der Ringglieder in den Zyklen sterisch gehindert ist. Abhängig von der chemischen Struktur beträgt die kritische Ringgröße für eine sterisch gehinderte Rotation neun bis zehn Ringglieder. In größeren Ringen können normalerweise alle Ringglieder frei rotieren. Die Konsequenzen einer Entropieänderung für die ringöffnende Polykondensation soll nun anhand drei vereinfachter Modelle diskutiert werden.

1. Fall: *zwei fünfgliedrige Ringe*

Charakteristisch für alle Polykondensationen in Lösung oder in der Schmelze ist der Verlust sämtlicher Translationsbewegung, die für jedes Monomer $3 \times \frac{3}{2} R$ ($R =$ Gaskonstante) beträgt. Dazu kommen $3 \times \frac{1}{2} R$ für den Verlust an Rotationsenergie jedes Monomeres. Der gesamte Verlust an Entropie beträgt also $24/2 R$. Davon werden durch die Freisetzung des Nebenproduktes $9/2 R$ an Translations- und $3/2 R$ an Rotationsenergie kompensiert. Die Ringöffnung beider Zyklen stellt ein Gewinn von $10/2 R$ durch Freisetzung von

Rotationsbewegung dar. Die Gesamtsumme beträgt demnach $2/2 R$, und dies bedeutet, daß ΔS fast null beträgt und somit eine schwache exotherme Reaktion genügt, um ein negatives ΔG zu erzeugen.

2. Fall: *zwei neungliedrige Ringe*

Der einzige Unterschied zum ersten Fall ist ein größerer Gewinn an Rotationsenergie. Wie oben erwähnt, ist die Rotationsbewegung bei Ringen ≤ 9 Ringgliedern sterisch eingeschränkt und die Freisetzung pro Ringglied bei Ringöffnung beträgt $1/2 R$. Bei neungliedrigen Ringen beträgt der Gewinn $9/2 R$ für jeden Ring und damit der Gesamtgewinn an Entropie $6/2 R$. Dies führt zu dem seltenen Fall, daß Polykondensationen von sechs-, sieben- oder neungliedrigen Ringen thermodynamisch begünstigt sind, solange ΔH nahe null oder negativ ist.

3. Fall: *zwei fünfzehngliedrige Ringe*

Diese Makrozyklen weisen keine Hinderung der Rotationsbewegung auf und die Verwendung als Monomere führt zu einem Gesamtverlust an Entropie von $12/2 R$. Dies ist der von den drei hier vorgestellten Fällen, der thermodynamisch am wenigsten Begünstigte.

Die obigen Modellrechnungen demonstrieren, daß die Änderung der Entropie in Polykondensationen von der Ringgröße abhängt und einen weiten Bereich von positiven bis zu negativen Werten einnehmen kann. Die ringöffnende Polykondensation von einer zyklischen und einer linearen Spezies stellt ein Intermediat zwischen der normalen und der in dieser Arbeit untersuchten Polykondensation dar. Diese repräsentiert eine andere thermodynamische Situation, bei der im optimalen Fall ΔS nahe null sein kann, aber niemals positiv. Aus diesem Grunde ist die Tatsache herausragend, daß beim oben beschriebenen zweiten Fall ΔS positive Werte annimmt.

3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden

Die ringöffnende Polykondensation von zwei zyklischen Monomeren ist ein völlig neues Konzept der Polykondensation. Im vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit ist zum ersten Mal anhand der Reaktion von Ethylensulfit mit zyklischen Anhydriden ein erstes Beispiel dieser neuen Methode vorgestellt worden. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, zu überprüfen, inwieweit dieses Konzept auf andere zyklische Monomere übertragbar ist. Für eine erfolgreiche Umsetzung ist aus thermodynamischen Gründen die Freisetzung eines Nebenproduktes notwendig. Hier bietet sich die Verwendung von zyklischen Carbonate an, da diese einerseits bei der Reaktion mit zyklischen Anhydriden Kohlendioxid freisetzen (Abb. 3.31) und andererseits schon breite Verwendung bei der Herstellung von biologisch abbaubaren Polymeren gefunden haben.

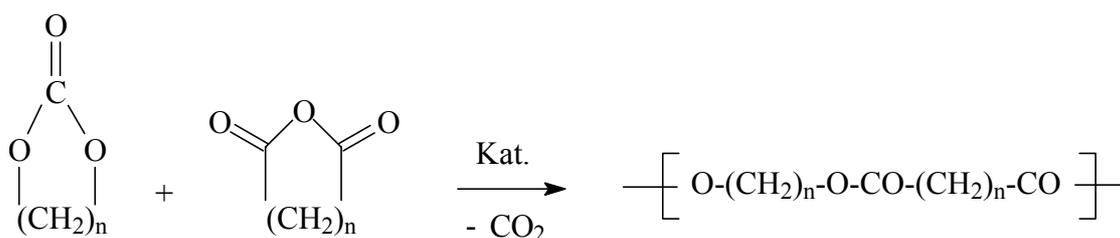


Abb. 3.31 Polykondensation von Zyklischen Carbonaten mit zyklischen Anhydriden

3.4.1 Polykondensationen von Ethylencarbonat (EC)

Bei der ersten Serie von Experimenten wurde versucht, EC mit Bernsteinsäureanhydrid (BA) oder Glutarsäureanhydrid (GA) bei 120 °C zu polykondensieren. Aufgrund der positiven Erfahrungen bei der Polykondensation von Ethylensulfit wurden die drei Katalysatoren DMAP, Chinolin und BF₃-Etherat verwendet (Ab. 3.32). Jedoch konnten bei dieser Temperatur unabhängig vom eingesetzten Katalysator keine nennenswerten Umsetzungen beobachtet werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 140 °C führte zu einer fast

3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden

quantitative Reaktion, allerdings nur für GA als Comonomer und DMAP als Katalysator. In allen anderen Fällen war keine Umsetzung detektierbar. Eine Temperaturerhöhung auf 160 °C führte zum selben Ergebnis. Bei 180 °C war für BA als Comonomer wiederum keine befriedigende Umsetzung zu beobachten, unabhängig vom eingesetzten Katalysator. Jedoch erfolgte mit GA und Chinolin bei dieser Temperatur eine fast quantitative Umsetzung und Poly(ethylenglutarat) konnte einer Ausbeute von 81 % isoliert werden. Die Viskosität des mit DMAP bei 180 °C hergestellten Polyester ist sogar geringfügig höher als bei 140 °C. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigen die Entstehung eines definierten Polyesters (Abb. 3.32).

Tabelle 3.14 Polykondensation von EC mit zyklischen Anhydriden, 16 h

Nr.	Anhydrid	Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute ^{b)} [%]	η_{inh} ^{a)} [dl/g]
3.78	BA	DMAP	140	10	-	-
3.79	BA	Chinolin	140	9	-	-
3.80	BA	BF ₃ -Etherat	140	5	-	-
3.81	BA	DMAP	180	28	-	-
3.82	BA	Chinolin	180	25	-	-
3.83	BA	BF ₃ -Etherat	180	8	-	-
3.84	GA	DMAP	140	≈100	79	0.12
3.85	GA	Chinolin	140	51	-	-
3.86	GA	BF ₃ -Etherat	140	7	-	-
3.87	GA	DMAP	180	≈100	85	0.14
3.88	GA	Chinolin	180	≈100	81	0.12
3.89	GA	BF ₃ -Etherat	180	10	-	-

a) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

b) nur bei vollständigen Umsätzen erfolgte eine Produktisolierung

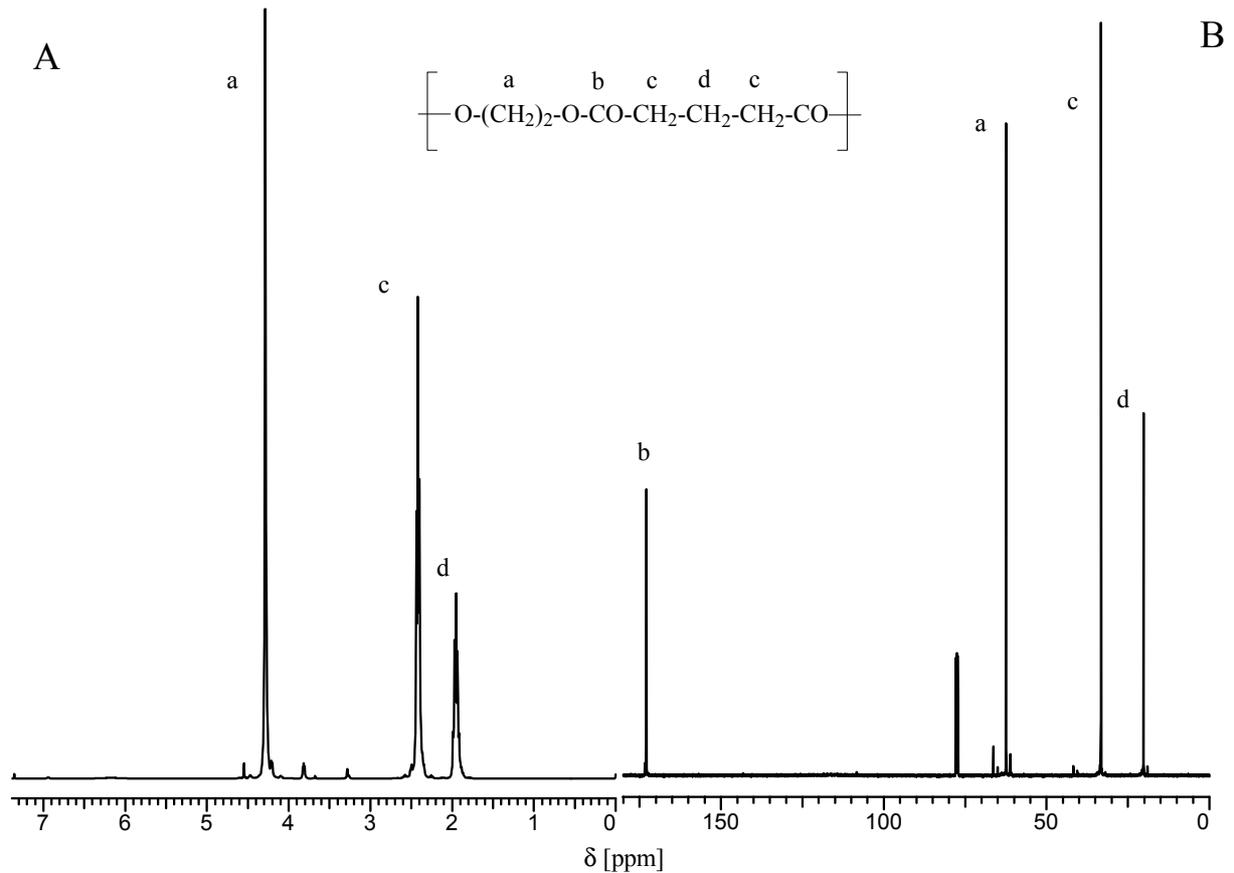


Abb. 3.32 A) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3.87** B) $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3.87**

Anhand dieser Ergebnisse läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Polykondensation von Ethylencarbonat mit zyklischen Anhydriden im Prinzip funktioniert, jedoch nur für wenige Anhydride/Katalysatoren-Kombinationen. Es entstehen dabei Polyester mit niedrigen Molekulargewichten.

3.4.2 Polykondensationen von Trimethylencarbonat (TMC)

Als erstes wurden die Umsetzungen von BA und Adipinsäureanhydrid bei 180 °C mit TMC und Chinolin und BF₃-Etherat als Katalysatoren studiert. In allen Fällen reagierte das TMC entweder nicht oder es kam zu einer unvollständigen Homopolymerisation des TMC. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Verwendung von GA oder TMGA als Comonomer. Es wurden neun verschiedene potentielle Katalysatoren bei 140 und 180 °C getestet. Bei 140 °C zeigte nur DMAP eine genügend hohe Aktivität und ein Polyester mit moderater Viskosität konnte isoliert werden (**3.90**, Tabelle 3.15). Alle anderen Katalysatoren zeigen bei 140 °C nur eine geringe Aktivität (Umsatz < 20 %) und Bismuttrichlorid auch bei 180 °C (**3.93**). Bei der bei 180 °C durchgeführten Polykondensation mit DMAP (**3.91**) entsprechen Ausbeute und Viskosität fast denen des Polyester **3.90**. Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der Umsetzung von Ethylencarbonat überein. Die Verwendung von Chinolin bei 180 °C ergab einen Polyester mit ähnlichen moderaten Molekulargewicht wie beim mit DMAP hergestellten Polymer (**3.92**).

Wie ¹³C-NMR-Spektren aufzeigen, initiieren die meisten Lewissäuren eine Homopolymerisation des TMC und eine Polykondensation mit dem Anhydrid erfolgt nur zu einem geringen Anteil. Die resultierenden Polycarbonate enthalten somit nur einen geringen Anteil an Estergruppen. BF₃-Etherat stellt eine Ausnahme dar, da die erhaltenen Polyester nur 20 mol % Carbonatgruppen enthalten. In diesem Fall ist die BF₃-Etherat initiierte Homopolymerisation von TMC schneller als die Polykondensation mit GA. Die Folge ist, daß ein Teil des Anhydrides sich während der Reaktion verflüchtigt und so eine vollständige Umsetzung verhindert. Aus diesem Grunde wurden analoge Polykondensationen mit einem 5, 10 und 20 %igen Überschuß an GA durchgeführt. Bei einem 20 %igen Überschuß an GA konnte ein Polyester frei von Carbonatgruppen (**3.95**) erhalten werden, dessen Viskosität höher ausfällt als die von **3.91** und **3.92**. Der Anteil an Ester- bzw. Carbonatgruppen wurde durch ¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft (Abb. 3.33). Dabei wurden die Messungen mit einer Relaxationszeit von drei Sekunden durchgeführt, um die verschiedenen Relaxationszeiten der Ester- und Carbonatgruppen zu kompensieren. Die Tabelle 3.15 zeigt im Überblick exemplarisch einige durchgeführten Experimente.

3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden

Tabelle 3.15 Polykondensation von TMC mit verschiedenen Katalysatoren

Nr.	Katalysator ^{a)}	Temperatur	Umsatz	Ausbeute ^{c)}	$\eta_{inh}^{b)}$	Kommentar
		[°C]	[%]	[%]	[dl/g]	
3.90	DMAP	140	≈100	78	0.15	Polyester
3.91	DMAP	180	≈100	82	0.14	Polyester
3.92	Chinolin	180	≈100	82	0.14	Polyester
3.93	BiCl ₃	180	7	-	-	Geringer Umsatz
3.94	ZnCl ₂	180	74	-	-	Hauptanteil: Poly(TMC), unvollständiger Umsatz
3.95	BF ₃ -Etherat	180	≈100	88	0.18	Polyester, 20%igen Überschuß an GA
3.96	SnCl ₄	180	56	-	-	Hauptanteil: Poly(TMC), unvollständiger Umsatz
3.97	Bu ₃ SnCl	180	42	-	-	Hauptanteil: Poly(TMC), unvollständiger Umsatz
3.98	Bu ₂ SnO	180	89	-	-	Hauptanteil: Poly(TMC)
3.99	SnCl ₂	180	68	-	-	Hauptanteil: Poly(TMC), unvollständiger Umsatz

a) molares TMC/ Kat. -Verhältnis = 100:1

b) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

c) nur bei vollständigen Umsätzen erfolgte eine Produktisolierung

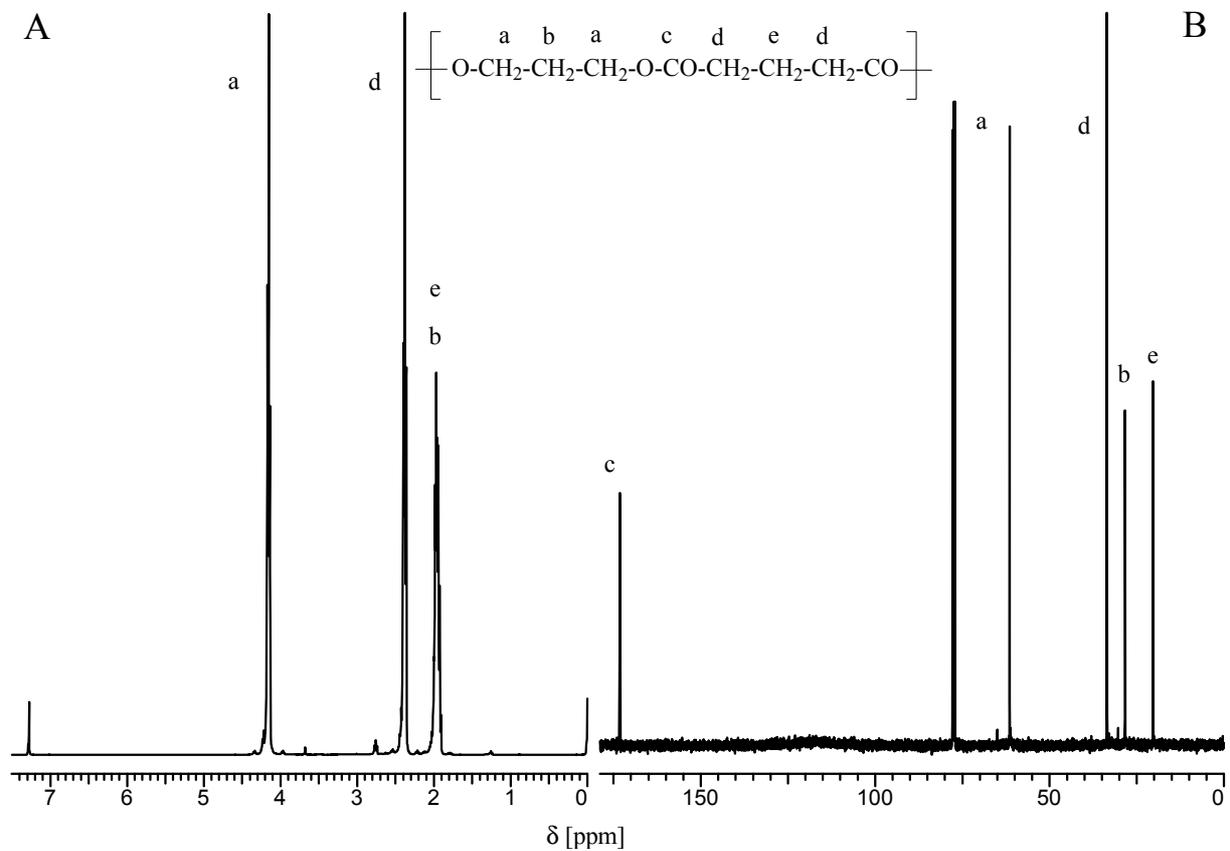


Abb. 3.33 A) ¹H-NMR-Spektrum von **3.95** B) ¹³C-NMR-Spektrum von **3.95**

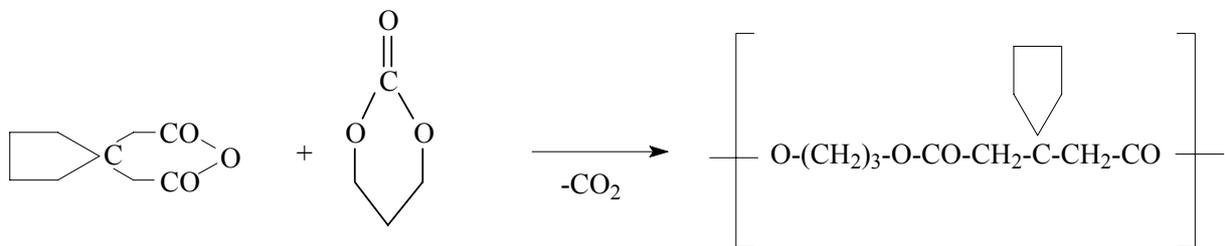


Abb. 3.34 Umsetzung von TMC mit TMGA

Bei der Verwendung von TMGA als Comonomer (Abb. 3.34) und BF₃-Etherat als Katalysator (Tabelle 3.16) konnte wiederum bei einem molaren 1:1 Verhältnis ein Copoly(estercarbonat) isoliert werden. Aufgrund der geringeren Reaktivität von TMGA im Vergleich zu GA wurde ein Überschuß an TMGA von 50 % benötigt, um ein Polyester frei von Carbonatgruppen zu erhalten. Bei der Verwendung von Chinolin ist wie bei GA kein Überschuß nötig, um einen reinen Polyester zu erhalten. Die An- oder Abwesenheit der Carbonatgruppen wurde wiederum durch die ¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft.

Tabelle 3.16 Umsetzungen von TMC mit TMGA, 16 h

Nr.	Katalysator ^{a)}	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	η _{inh} ^{a)} [dl/g]	Kommentar
3.100	BF ₃ -Etherat	180	-	-	Hauptanteil: Poly(TMC)
3.101	BF ₃ -Etherat	180	82	0.14	Polyester bei einem Überschuß TMGA von 50%
3.102	Chinolin	180	88	0.10	Polyester

a) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

3.4.3 Copolymerisationen von TMC mit zyklischen Anhydriden

Im folgenden Abschnitt wird die Kombination zwischen Polykondensation und ringöffnender Polymerisation untersucht. Dazu wird ein Überschuß an TMC relativ zum zyklischen Anhydrid eingesetzt. Als Katalysator wurde Chinolin bzw. BF₃-Etherat eingesetzt und die molaren Verhältnisse von TMC zu GA bzw. TMGA wurden von 2:1 bis 10:1 variiert (Tabelle 3.17). Die Ausbeuten bleiben auf einem konstanten Niveau, jedoch steigen die Viskositäten jeweils mit höherem TMC/GA-Verhältnis an. Alle Copolymere zeigen eine aus ¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung, die in etwa dem eingesetzten Verhältnis entspricht. Die Abb. 3.35 zeigt zwei Copolymere mit verschiedenen Carbonat/Ester-Verhältnissen.

3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden

Tabelle 3.17 Copolymere aus TMC und GA oder TMGA, 180 °C, 16 h

Nr.	Anhydrid	TMC/Anhydrid	Katalysator ^{a)}	Ausbeute [%]	η_{inh}^b [dl/g]	Carbonat/Ester ^{c)}
3.103	GA	2:1	Chinolin	80	0.13	0.4 : 1.0
3.104	GA	4:1	Chinolin	84	0.15	1.35 : 1.0
3.105	GA	10:1	Chinolin	83	0.17	4.25 : 1.0
3.106	GA	2:1	BF ₃ -Etherat	87	0.32	0.45 : 1.0
3.107	GA	4:1	BF ₃ -Etherat	88	0.40 ^{d)}	1.5 : 1.0
3.108	GA	10:1	BF ₃ -Etherat	91	0.46 ^{e)}	4.25 : 1.0
3.109	TMGA	1:1.5	BF ₃ -Etherat	84	0.13	0.05 : 1.0
3.110	TMGA	1:1	BF ₃ -Etherat	85	0.15	0.2 : 1.0
3.111	TMGA	2:1	BF ₃ -Etherat	86	0.17	0.4 : 1.0
3.112	TMGA	4:1	BF ₃ -Etherat	83	0.20	1.35 : 1.0
3.113	TMGA	10:1	BF ₃ -Etherat	88	0.26	5 : 1.0

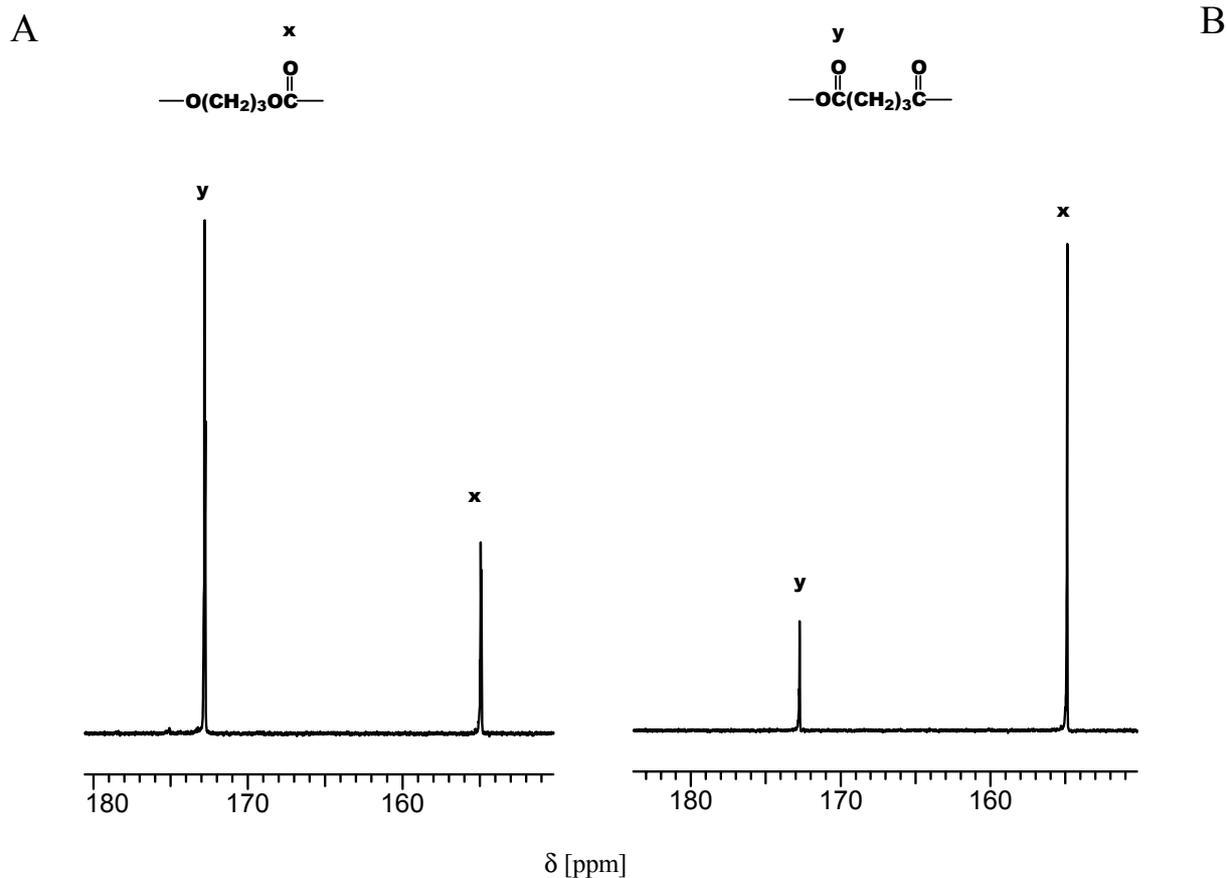
a) molares Verhältnis TMC/Katalysator = 100 : 1

b) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

c) molares Verhältnis Carbonat/Ester-Gruppen bestimmt durch ¹³C-Spektroskopie

d) $M_n = 10000$, $M_w = 21000$ aus GPC-Messungen, kalibriert mit Gl. 1.

e) $M_n = 16500$, $M_w = 28000$ aus GPC-Messungen, kalibriert mit Gl. 1.


 Abb. 3.35 Ausschnitt der ^{13}C -NMR-Spektrums von A) **3.106** B) **3.108**

Die Molekulargewichte wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Elutionskurven wurden dabei mit den „K“ und „a“ Werten der Mark-Houwink-Gleichungen Gl. 3.1 und 3.2 kalibriert.

$$[\eta] = 1,395 \times 10^{-4} \times M^{0,786} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$[\eta] = 1,25 \times 10^{-4} \times M^{0,717} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Gl. 3.1 wurde von Schindler et al.¹⁴⁵ für Poly(ϵ -CL) in THF und die Gl. 3.2 von van Dijk et al.¹⁴⁶ für Poly(styrol) (PS) in TH aufgestellt. Die über Gl. 3.1 erhaltenen Zahlenmittel-Molekulargewichte (M_n 's) reichen bis zu 16500 Da (**3.108**). Wenn mit PS kalibriert wurde (Gl. 3.2), fallen die berechneten M_n 's 50-60 % höher aus. Die Überschätzung der „richtigen“

Molekulargewichte durch mit PS kalibrierten GPC-Messungen ist in der Literatur bekannt und wird durch diese Messungen bestätigt^{138,139}.

Bei einer weiteren Serie von Copolymerisationen wurde L-Lactid bzw. ϵ -Caprolacton zu einer äquimolaren Mischung von TMC und GA gegeben (Abb. 3.36).

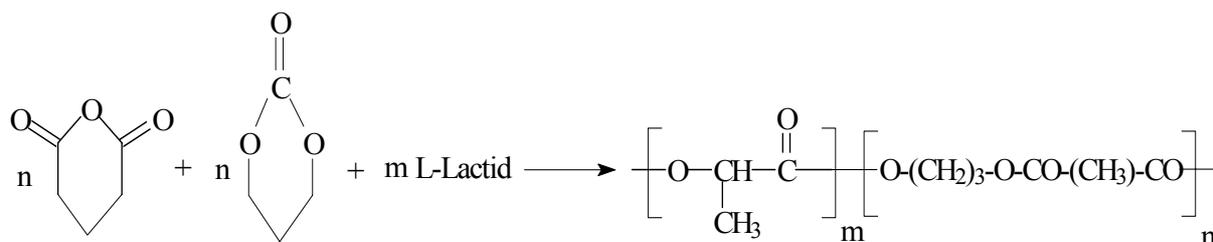


Abb. 3.36 Copolymere aus L-Lactid und TMC/GA

In allen Fällen konnten hohe Ausbeute erhalten werden (Tabelle 3.18) und die ¹H-NMR-Spektroskopie beweist den Einbau aller Edukte gemäß dem eingesetzten Verhältnis.

Tabelle 3.18 Copolymerisation von L-Lactid oder ϵ -Caprolacton mit TMC und Glutarsäureanhydrid; katalysiert durch BF₃-Etherat, 180 °C, 16 h

Nr.	L-Lac/TMC/GA ^{a)}	ϵ -CL/TMC/GA ^{a)}	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{b)}$ [dl/g]
3.114	1 : 1 : 1	-	79	0.18
3.115	2 : 1 : 1	-	83	0.16
3.116	4 : 1 : 1	-	88	0.18
3.117	9 : 1 : 1	-	84	0.20
3.118	-	2 : 1 : 1	86	0.16
3.119	-	4 : 1 : 1	85	0.19

a) molare eingesetzte Verhältnisse

b) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

Trotz der relativ hohen Reaktionstemperatur und der Verwendung von BF_3 -Etherat als Katalysator zeigen ^{13}C -NMR-Spektren, daß die Copolyester weniger eine statistische Sequenz sondern eher einen Blockcharakter besitzen (exemplarisch anhand der Abb. 3.37 gezeigt). Solche Blockcopolymeren sind z. B. in der Medizin sehr gefragte Materialien, doch leider sind die Molekulargewichte dieser Copolyester zu niedrig, um eine Anwendung zu finden.

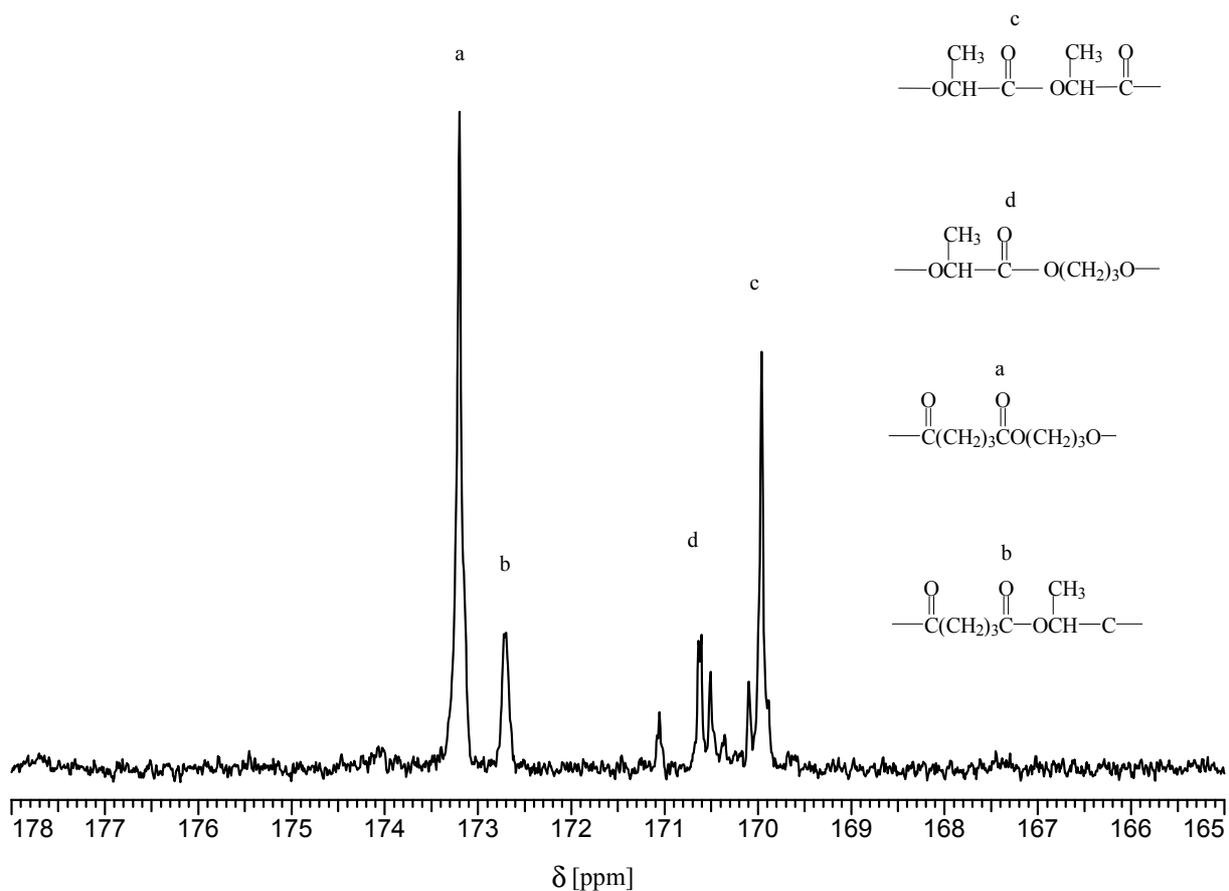


Abb. 3.37 Ausschnitt eines ^{13}C -NMR-Spektrums von **3.114**

Ein interessantes Ergebnis ist die Tatsache, daß bei analogen Copolymerisationsversuchen mit einem kommerziell erworbenen PCI mit $\eta_{\text{inh}}=0.85$ dl/g Copolyester mit annähernd gleich niedrigen Viskositäten erhalten worden sind (Tabelle 3.19). Dieses Ergebnis wird eingehender in Kapitel 3.4.5 diskutiert.

3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden

Tabelle 3.19 Copolymerisationen von Poly(ϵ -CL) mit TMC/GA mit BF_3 -Etherat, 180 °C, 16h

Nr.	Poly(ϵ -CL) /TMC/GA ^{a)}	Ausbeute [%]	η_{inh} ^{b)} [dl/g]
3.120	2 : 1 : 1	84	0.20
3.121	4 : 1 : 1	89	0.23

a) molare eingesetzte Verhältnisse

b) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

3.4.4 Versuche zur Polykondensation von Tetramethylencarbonat und Trimethylenurethan mit zyklischen Anhydriden

Tetramethylencarbonat (TeMC) stellt das nächsthöhere Homologe von TMC dar und wurde mit BA oder GA als Comonomere bei 180 °C polykondensiert. Als Katalysatoren dienen BF_3 -Etherat, SnCl_2 , DMAP und Chinolin (Tabelle 3.20).

Tabelle 3.20 Polykondensationen von TeMC mit BA oder GA, 180 °C, 16h

Nr.	Anhydrid	Katalysator	Umsatz [%]	Anteil Polyester ^{a)} [%]
3.122	GA	BF_3 -Etherat	60	42
3.123	GA	SnCl_2	49	5
3.124	GA	DMAP	53	5
3.125	GA	Chinolin	28	28
3.126	BA	BF_3 -Etherat	≈100	0
3.127	BA (+ 70 % BA)	BF_3 -Etherat	≈100	0
3.128	BA	SnCl_2	≈100	0
3.129	BA	DMAP	≈100	0
3.130	BA	Chinolin	≈100	0

a) bezogen auf Produkt, bestimm durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Mit GA erfolgte unabhängig vom eingesetzten Katalysator keine vollständige Umsetzung und es kam zu einer unvollständigen Homopolymerization des TeMC. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, um die Polykondensation zu erzwingen und den Umsatz zu erhöhen, erwies sich als nicht vorteilhaft, da Nebenreaktionen stark zunahmten. Auch die Verlängerung der Reaktionsdauer auf bis zu drei Tagen hatte kaum Einfluß auf den Umsatz. Bei der Verwendung von BA als Comonomer erfolgte zwar eine vollständige Umsetzung, jedoch konnte durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen nur Carbonatgruppen, aber keine Estergruppen nachgewiesen werden. Wie bei der Polykondensation von TMC mit TMGA wurden analogen Versuche mit einem Überschuß von 20, 40 und 70 % BA durchgeführt, doch selbst bei einem 70 %igen Überschuß konnten keine Estergruppen im Produkt nachgewiesen werden.

Trimethylenurethan (TMU) ist ein zyklischer Carbaminsäureester und kann damit als Amidderivat von TMC aufgefasst werden. Bei der ringöffnenden Polykondensation von TMU mit zyklischen Anhydriden sollte wie bei den Carbonaten als Nebenprodukt CO_2 frei werden und es sollten Poly(esteramide) entstehen (Abb. 3.38).

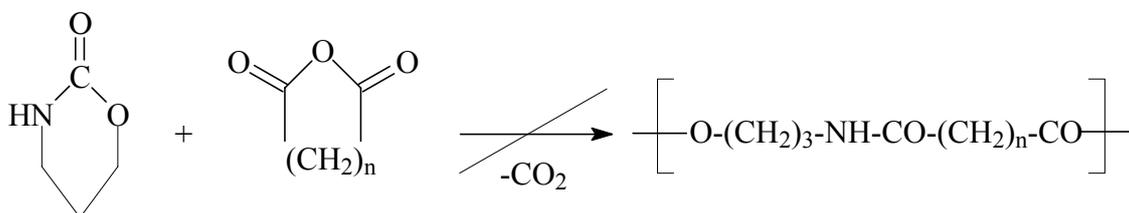


Abb. 3.38 Umsetzung von TMU mit zyklischen Anhydriden

Dargestellt wird TMU durch Reaktion von 3-Amino-1-propanol mit Diphenylcarbonat und Dibutylzinndimethoxid als Katalysator (Abb. 3.39)¹⁴⁷.

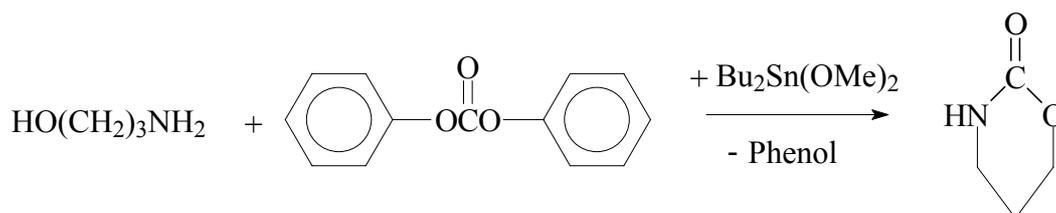


Abb. 3.39 Darstellung von TMU

Alle durchgeführten Experimente mit TMU führten zu einem negativen Ergebnis. In allen Fällen kam es nur zu unvollständigen Umsätzen (Tabelle 3.21). Ausnahme ist die Polykondensation mit BA und BF₃-Etherat, bei der ein befriedigender Umsatz erzielt werden konnte. NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Rohprodukte zeigten, daß keine definierten Poly(esteramide) entstanden, sondern aufgrund von zahlreichen Nebenreaktionen ein komplexes Reaktionsgemisch, dessen Auftrennung nicht sinnvoll war.

Tabelle 3.21 Umsetzungen von TMU mit zyklischen Anhydriden, 180 °C, 16 h

Nr.	Anhydrid	Katalysator	Umsatz [%]
3.131	GA	BF ₃ -Etherat	86
3.132	GA	Chinolin	71
3.133	GA	DMAP	75
3.134	BA	BF ₃ -Etherat	96
3.135	BA	Chinolin	74
3.136	BA	DMAP	77

3.4.5 Mechanistische Aspekte

Die Aktivierung zyklischer Anhydride durch Chinolin und DMAP erfolgt durch heterolytischer Spaltung (Abb. 3.40). Dieser Mechanismus ist für substituierte Pyridine seit langem bekannt¹⁴³. Entsprechend ist die Kondensationsreaktion mit TMC eine Notwendigkeit für den Kettenwachstumsprozess.

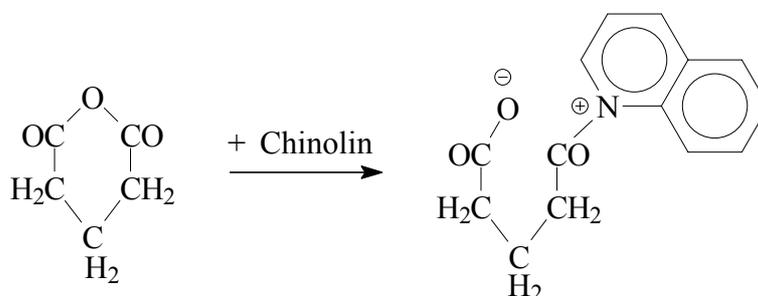


Abb. 3.40 Heterolytische Spaltung von Anhydriden

Dagegen ist im Falle von BF_3 -Etherat die Komplexierung des TMC der erste Schritt der Polykondensation (3.41), da TMC basischer ist als die Anhydride, und Kricheldorf et al. in früheren Studien TMC/Lewisäure-Komplexe isolieren und identifizieren konnten^{69,148}.

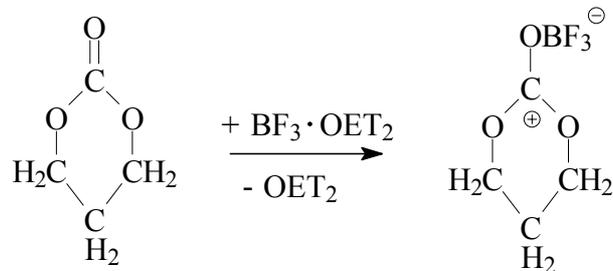


Abb. 3.41 Komplexierung von TMC durch BF_3 -Etherat

Das aktivierte TMC kann nun mit GA mittels direkter Polykondensation reagieren oder unter Bildung von Poly(TMC) homopolymerisieren. Aus diesem Grunde können Estergruppen auf zwei verschiedenen Wegen gebildet werden. Einerseits durch Bildung der Esterfunktion durch Reaktion von GA mit aktiviertem TMC und andererseits durch Reaktion von GA mit Poly(TMC). Es stellt sich nun die Frage, ob der Homopolyester eine Folge der Bildung der Estergruppen durch GA und aktiviertem TMC ist und anschließender Polykondensation oder ob er durch Homopolymerisation von TMC mit anschließender Reaktion mit GA entsteht (Abb. 3.42).

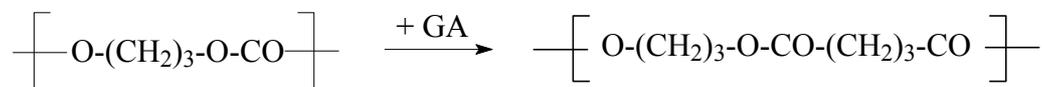


Abb. 3.42 Reaktion von Poly(TMC) mit GA

Eine Antwort auf diese Frage ermöglicht die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Kricheldorf et al. haben in früheren Untersuchungen herausgefunden, daß bei der kationischen Polymerisation von TMC Ethergruppen ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$) gebildet werden¹⁴⁸. Das ^1H -NMR-Spektrum von Poly(TMC) initiiert durch BF_3 -Etherat (Abb. 3.43A) zeigt das Vorhandensein großer Mengen an Ethergruppen bei 3.50 ppm. Dagegen ist der Polyester **3.95** (Tabelle 3.15) frei von Ethergruppen, wie das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.43B) beweist. Die Bildung der Polyester basiert also nicht auf der Homopolymerisation von TMC.

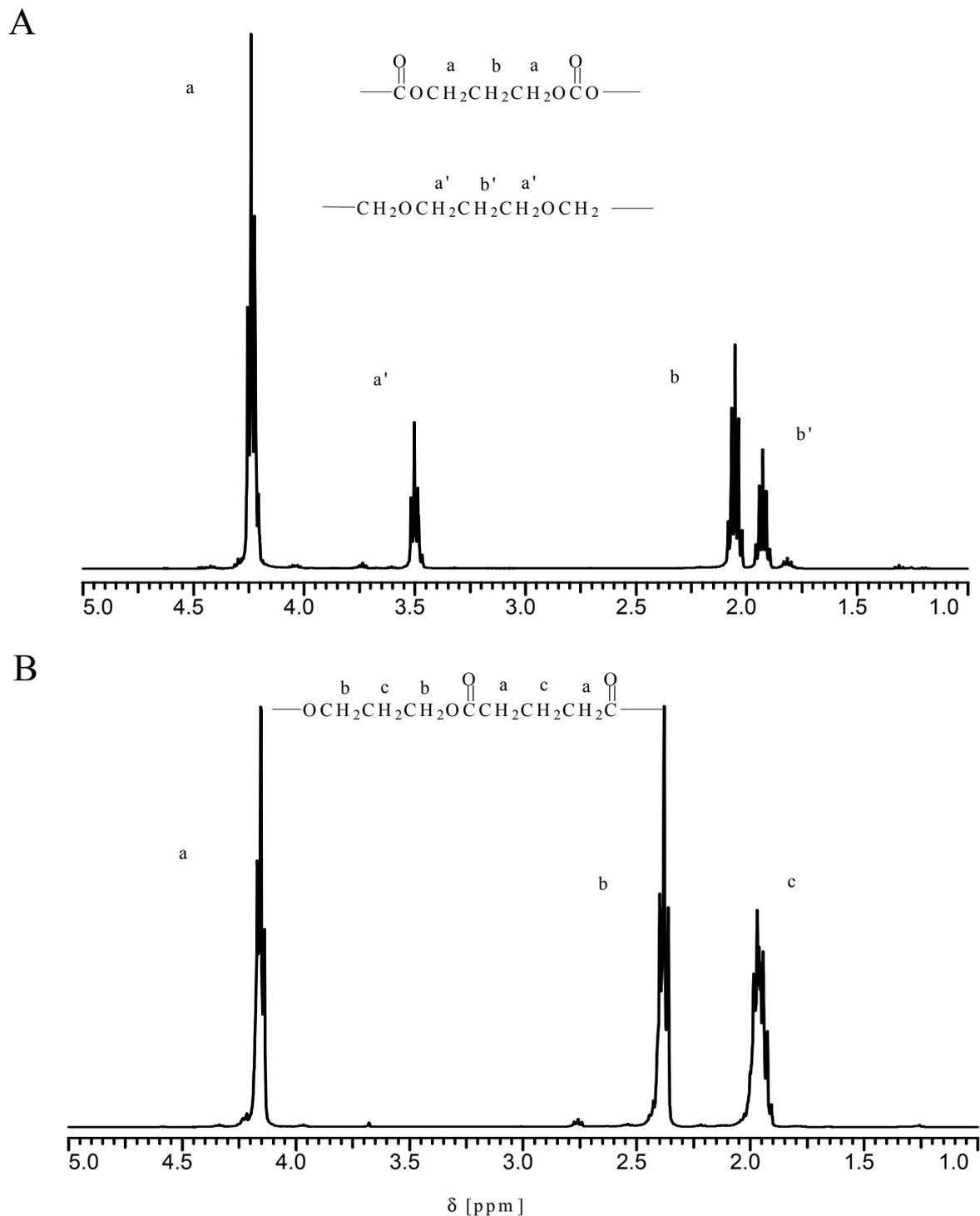


Abb. 3.43 Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des mit BF_3 -Etherat katalysierten A) Poly(TMC) B) **3.95**

Eine weitere wichtige Information zum Reaktionsmechanismus liefern die Untersuchungen zur Umsetzung von TMC mit Thiobernsteinsäureanhydrid (Tabelle 3.22).

3.4 Polyester aus zyklischen Carbonaten und zyklischen Anhydriden

Tabelle 3.22 Umsetzung von TMC mit Thiobernsteinsäureanhydrid, 180 °C, 16h

Nr.	Katalysator	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g] ^{a)}
3.137	Chinolin	85	0.10
3.138	BF ₃ -Etherat	83	0.11

a) gemessen bei 25°C mit c= 2g/l in Dichlormethan

Es wurden unabhängig vom eingesetzten Katalysator nur schwefelfreie Polyester isoliert (Abb. 3.44). NMR-spektroskopisch konnten keine Thioestergruppen nachgewiesen werden. Auch die Elementaranalysen der isolierten Polymere weisen praktisch keine Schwefelanteile auf.

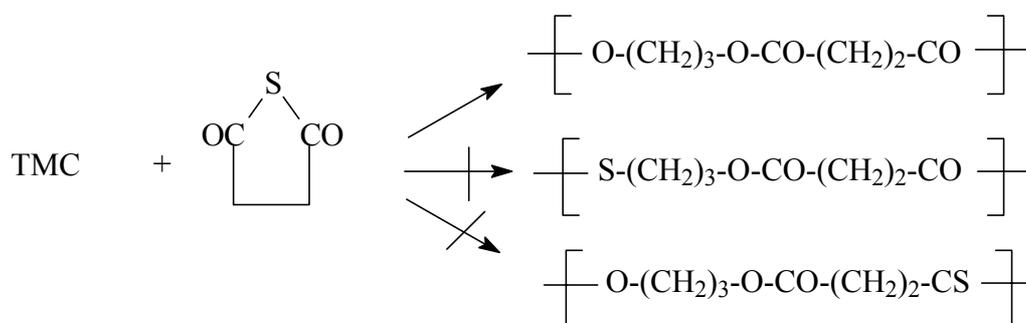


Abb. 3.44 Umsetzung von TMC mit Thiobornsteinsäureanhydrid

Dies bedeutet, daß die Esterbildung und der Wachstumsschritt keinen Alkylierungsschritt, wie in Abb. 3.45 beschreibt, beinhaltet.

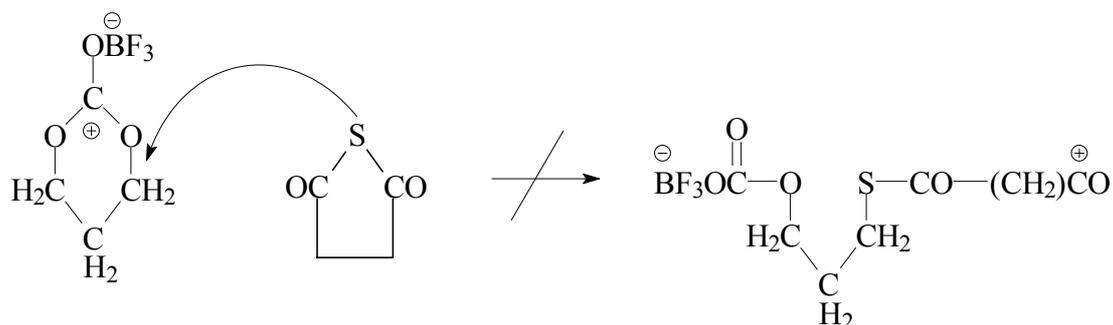


Abb. 3.45 Ausgeschlossener Reaktionsmechanismus der Polykondensation von TMC mit Thiobornsteinsäureanhydrid

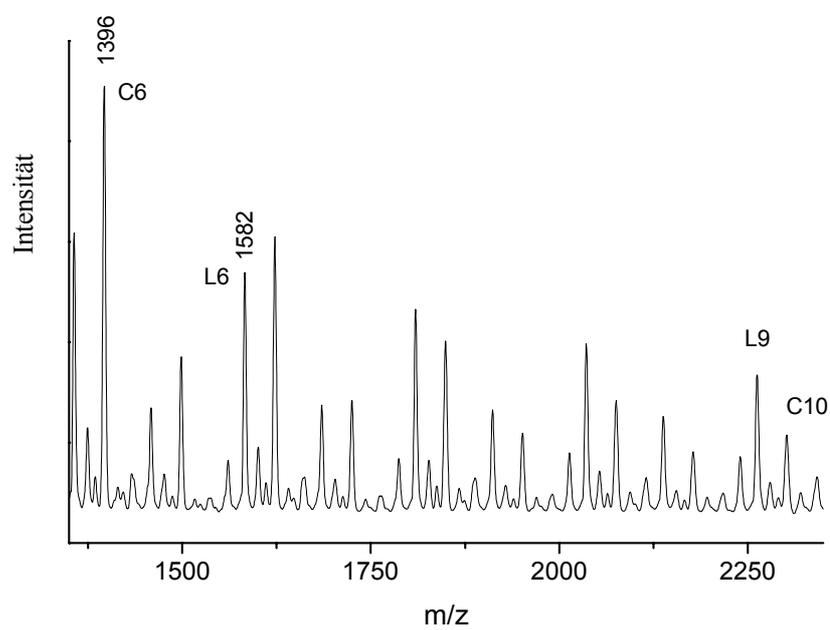


Abb. 3.47 Ausschnitt eines MALDI-TOF-Massenspektrums von **3.101**

3.5 Synthese und Reaktionen zyklischer aromatischer Oligocarbonate

In den vorherigen Teilen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal gezeigt, daß die ringöffnende Polykondensation zweier zyklischer Monomere möglich ist. Gegenstand der Untersuchungen waren aliphatische Verbindungen. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, zu untersuchen, inwieweit dieses neue Konzept auf die Darstellung aromatischer Polymere ausgedehnt werden kann.

3.5.1 Darstellung zyklischer Oligocarbonate aus Bisphenol A

Da verwendbare monodisperse aromatische Carbonate, die einen für die ringöffnende Polykondensation geeigneten Schmelzpunkt besitzen, nur schwer zugänglich sind, wurden Gemische zyklischer Oligocarbonate aus Bisphenol A hergestellt.

Zur Darstellung dieser Oligocarbonate wird Bisphenol A (4,4'-Isopropylidendiphenol) mit Bisphenol-A-bischloroformiat (BABC) und Pyridin in wasserfreiem Dichlormethan umgesetzt (Abb. 3.48).

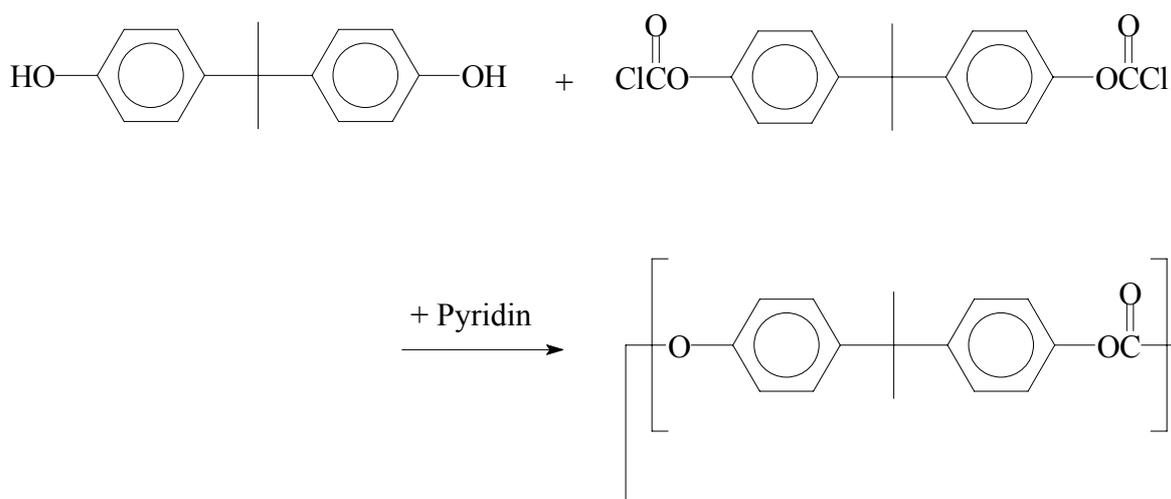


Abb. 3.48 Darstellung von Oligo(bisphenol-A-carbonat)

Ziel dieser Umsetzung ist es, einen möglichst hohen Anteil an Zyklisierung zu erreichen. Um dies zu erreichen, wurde die Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode¹⁴⁹ angewendet. Diese Methode beruht auf der Erkenntnis, daß ein bifunktionelles Monomer grundsätzlich die Wahl zwischen Zyklisierung und Dimerisierung hat bzw. ein Oligomer die Wahl zwischen Zyklisierung und Polykondensation. Eine hohe Verdünnung ist Voraussetzung für die Synthese von Zyklen, da mit der Verdünnung die Wahrscheinlichkeit der intramolekularen gegenüber der intermolekularen Reaktion zunimmt. Das MALDI-TOF Massenspektrum der dargestellten Oligocarbonate zeigt bereits, daß ein hohes Maß an Zyklisierung erreicht werden konnte, jedoch eine geringe Fraktion an linearen Produkten noch vorhanden ist. Durch zusätzliche Phosgenierung der Oligocarbonate konnte schließlich ein Höchstmaß an Zyklisierung mit sehr geringen linearen Anteilen erreicht werden (Abb. 3.49). Aufgrund der großen Toxizität des Phosgen wurde bei der Umsetzung Diphosgen eingesetzt. Diphosgen zeigt die gleiche chemische Wirkung wie Phosgen, läßt sich aber, da es eine Flüssigkeit ist, wesentlich einfacher und sicherer handhaben.

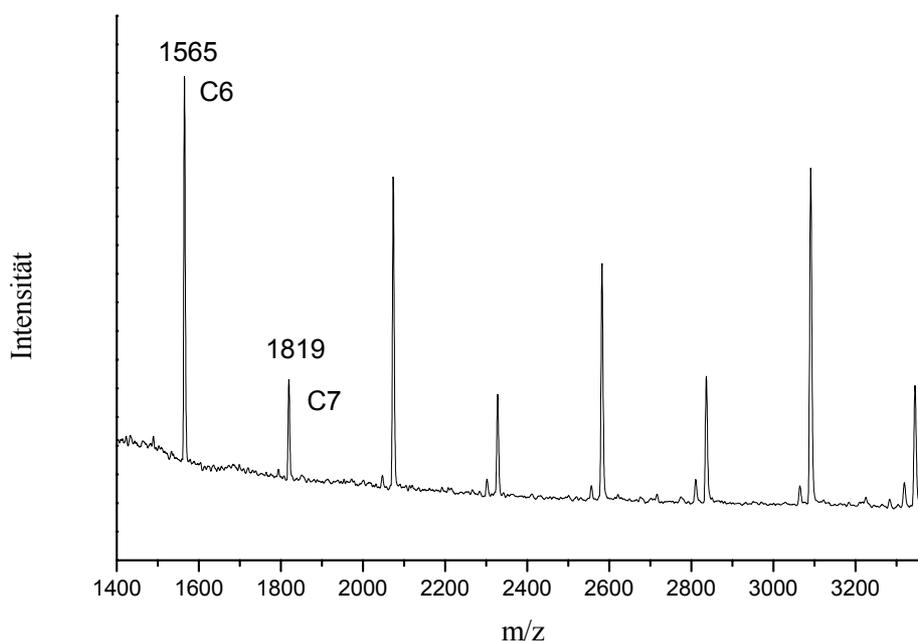


Abb. 3.49 Ausschnitt aus dem MALDI-TOF Massenspektrum der phosgenierten Oligo(bisphenol-A-carbonat)

Ein interessantes Ergebnis, welches eingehender in Kapitel 3.5.3 diskutiert wird, ist das Vorkommen von Zyklen mit ungeradzahigen Ringgliedern im MALDI-TOF Massenspektrum (Abb. 3.53). Diese dürften bei Kondensation von bifunktionellen Monomeren mit jeweils gleichartigen funktionellen Gruppen (A-A-, B-B-Monomere) nicht auftreten.

3.5.2 Versuche zur ringöffnenden Polykondensation aromatischer zyklischer Oligocarbonate

Für die ersten Experimente wurde die Umsetzung von zyklischen Oligocarbonaten aus Bisphenol A mit GA bzw. BA gewählt. Bei erfolgreicher ringöffnender Polykondensation sollte ein aromatischer Polyester entstehen (Abb. 3.50).

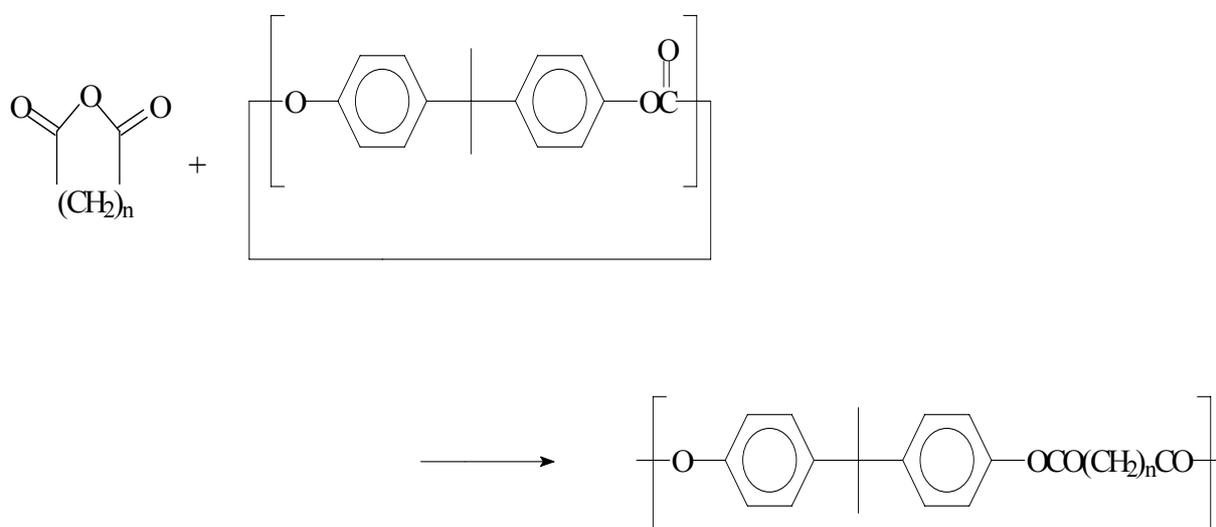


Abb. 3.50 Umsetzung von aromatischen zyklischen Carbonaten mit aliphatischen zyklischen Anhydriden

Aufgrund der positiven Erfahrungen bei der Polykondensation von Ethylensulfit und TMC wurden die zwei Katalysatoren DMAP und Chinolin verwendet. Auf den Einsatz von BF_3 -Etherat wurde verzichtet, da Phenylester in Gegenwart von Lewisäuren bei höheren Temperaturen eine Fries-Umlagerung eingehen, die im Prinzip einer intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung gleichkommt. Im Gegensatz zu vorherigen Polykondensation mußte aufgrund der höheren Schmelztemperatur der Oligo(bisphenol-A-carbonate) die Reaktionstemperatur auf 200 °C erhöht werden. In allen Fällen erfolgte eine vollständige Umsetzung der Oligocarbonate (Tabelle 3.23), doch ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß keine definierten Polyester entstanden sind, sondern aufgrund von zahlreichen Nebenreaktionen ein komplexes Reaktionsgemisch. Dies spiegelt sich auch in den sehr niedrigen inhärenten Viskositäten wieder.

Tabelle 3.23 Umsetzungen der Oligo(bisphenol-A-carbonate) mit zyklischen Anhydriden, 200 °C, 16 h

Nr.	Anhydrid	Katalysator	Ausbeute [%]	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}$ [dl/g]
3.139	GA	DMAP	89	0.08
3.140	GA	Chinolin	88	0.05
3.141	BA	DMAP	84	0.07
3.142	BA	Chinolin	88	0.05

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{g/l}$ in Dichlormethan

Da vollaromatische Polyester in der Regel eine hohe Thermostabilität besitzen, sollte es bei der Verwendung aromatischer zyklischer Anhydride wie Diphensäureanhydrid zu weniger zersetzungsbedingten Nebenreaktionen kommen.

Diphensäureanhydrid wird durch Acetylierung von Diphensäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen¹⁵⁰. Durch mehrfache azeotrope Entfernung der anfallenden Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Chlorbenzol erfolgt der Ringschluß zum Anhydrid (Abb. 3.51). Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol und Sublimation wird schließlich die reine Verbindung erhalten.

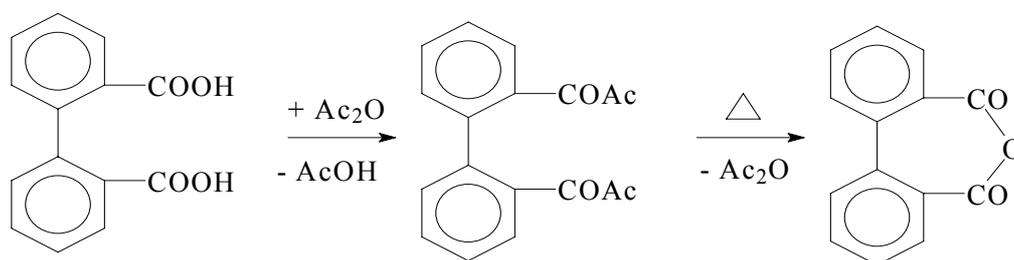


Abb. 3.51 Darstellung von Diphensäureanhydrid

Die Umsetzungen von Oligo(bisphenol-A-carbonat) mit Diphensäureanhydrid erfolgten mit Chinolin und DMAP als Katalysatoren bei 200 °C (Tabelle 3.24). Die Ergebnisse waren aber ebenso unbefriedigend wie bei der Umsetzung mit aliphatischen Anhydriden. Ein vollständiger Umsatz konnte erreicht werden, doch wiederum zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen, daß keine definierten Polyester entstanden sind, sondern komplexe Produktgemische. Die inhärenten Viskositäten fallen wiederum sehr niedrig aus.

Tabelle 3.24 Umsetzungen von Oligo(bisphenol-A-carbonate) mit Diphensäureanhydrid, 200 °C, 16 h

Nr.	Anhydrid	Katalysator	Ausbeute [%]	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}}$ [dl/g]
3.143	Diphensäureanhydrid	DMAP	89	0.09
3.144	Diphensäureanhydrid	Chinolin	88	0.08

a) gemessen bei 25°C mit $c = 2 \text{ g/l}$ in Dichlormethan

3.5.3 Untersuchungen zur Darstellung zyklischer Oligocarbonate aus Bisphenol A

Wie in Kapitel 3.5.1 kurz erwähnt, weist das MALDI-TOF Massespektrum (Abb. 3.53) der Umsetzung von BABC mit Bisphenol A Makrozyklen mit ungeradzahligem Ringgliedern auf. Bei der Kondensation von bifunktionellen Monomeren mit gleichartigen funktionellen

Gruppen des Typs (A-A + B-B) ist eine Zyklisierungsreaktion nur nach jedem zweiten Reaktionsschritt möglich, da nur dann unterschiedliche, miteinander reaktionsfähige Gruppen vorliegen. Daher sind nur Dimere, Tetramere, Hexamer usw. zyklisierungsfähig. Das Auftreten ungerader Zyklen ist ein Indiz dafür, daß die Umsetzung von BABC nach einem unbekanntem Mechanismus verläuft. Überraschenderweise finden sich in der chemischen Literatur kaum Arbeiten über Zyklisierung, obwohl die Umsetzung von BABC mit Bisphenol A lange bekannt ist. 1962 konnten H. Schnell et al. zyklische tetramere Carbonate neben den anfallenden Poly(bisphenol-A-carbonaten) isolieren¹⁵¹. Die Isolierung gelang durch fraktionierte Fällung und Kristallisation, was dazu führte, daß andere Zyklen unentdeckt blieben. A. Horbach et al. zeigten 1980, daß unter idealen Bedingungen Zyklen die Hauptprodukte sind¹⁵². Eine Auftrennung bzw. eine massenspektrometrische Identifizierung fand jedoch nicht statt.

Ein möglicher Mechanismus der Bildung von Zyklen mit ungeraden Ringgliedern ist in Abb. 3.52 für einen dreigliedrigen Zyklus dargestellt. Nach der Kondensation von Bisphenol A mit 2 Molekülen BABC wird ein Molekül Phosgen abgespalten und es kommt zum Ringschluß. Durch Freisetzung des Phosgens wird der Ringschluß aus entropischen Gründen begünstigt.

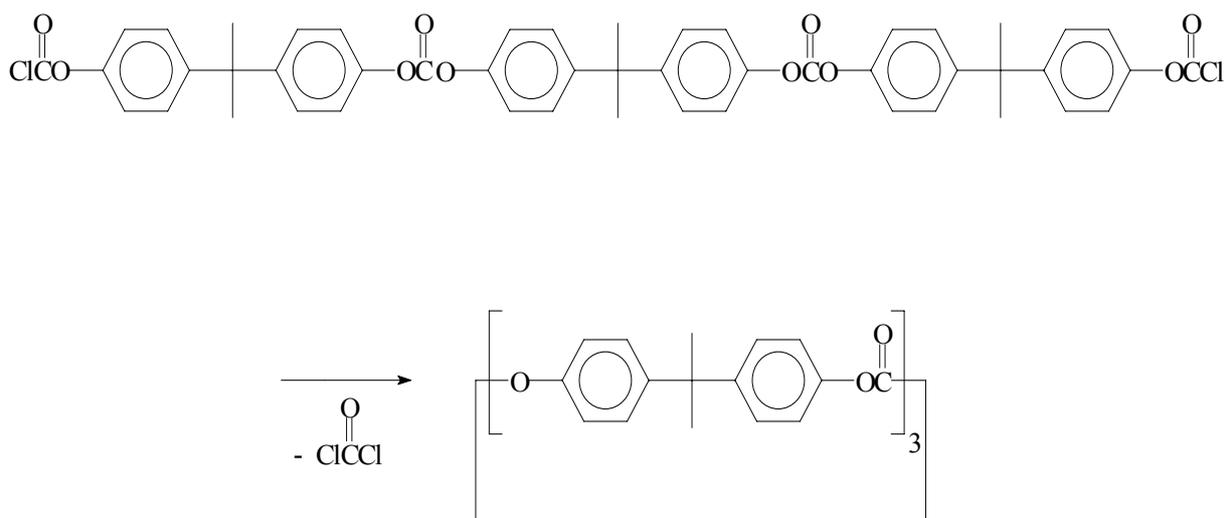


Abb. 3.52 Möglicher Reaktionsmechanismus der Bildung eines dreigliedrigen Zyklus

Die erste Serie von Experimenten hatte das Ziel, die idealen Bedingung für ein Höchstmaß an Zyklen mit ungeraden Ringgliedern zu finden. Dazu wurde die Umsetzung von BABC mit Bisphenol A mit einem Überschuß von 2 und 7 % an BABC bei 0 °C, RT und in siedendem Dichlormethan/Dioxan-Gemisch durchgeführt. In allen Fällen konnten ungerade Zyklen nachgewiesen werden, jedoch waren deren Fraktionen bei den nicht bei RT durchgeführten Umsetzungen klein. Am höchsten war der Anteil der Zyklen mit ungeraden Ringgliedern bei RT und einem 2%igen Überschuß an BABC (Abb. 3.53).

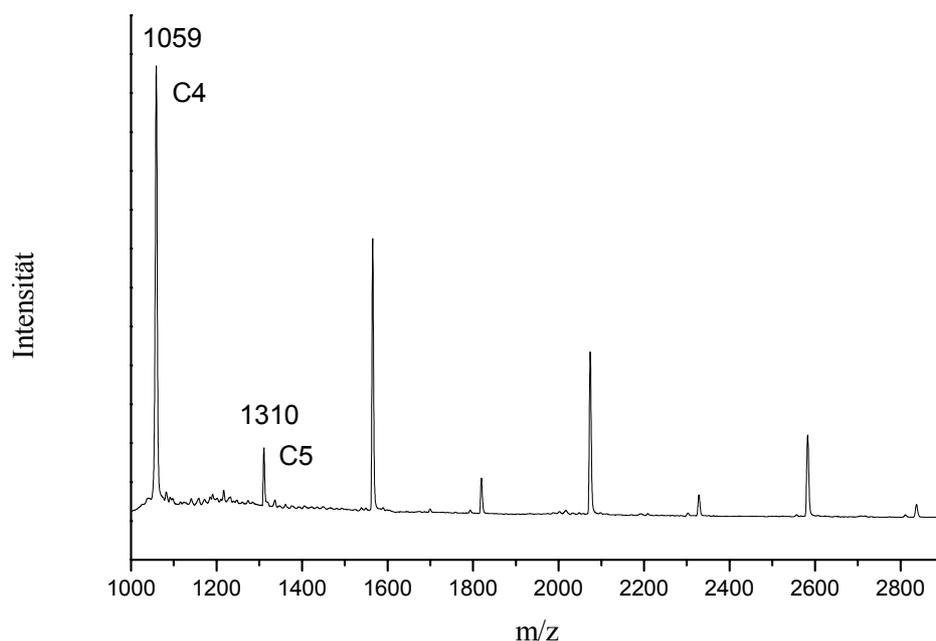


Abb. 3.53 MALDI-TOF-Massenspektrum der Oligo(bisphenol-A-carbonate) durch Umsetzung von BABC (2% Überschuß) mit Bisphenol A bei RT

Eine Konsequenz des Auftretens ungerader Zyklen ist es, daß bei der Darstellung von Copolymeren nach der oben diskutierten Methode Polymere entstehen müssten, welche keine alternierende sondern eine statistische Sequenz aufweisen. Um dies zu überprüfen, wurden 2,7-Napthalindiol oder 1,6-Hexandiol mit BABC und Pyridin bei 0 °C, RT und in siedendem Dichlormethan/Dioxan-Gemisch umgesetzt (Abb. 3.54). In keinem Fall konnten jedoch statistische Copolymere isoliert werden, sondern nur Verbindungen mit alternierender Sequenz (Tabelle 3.25). Die Überprüfung der Sequenz erfolgte mit Hilfe der ^{13}C -NMR-

Spektroskopie. Die Abb. 3.55 zeigt einen Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums von **3.149**, welches entsprechend einer alternierenden Sequenz ausschließlich ein CO-Signal bei 153.81 ppm aufweist. Leider waren die isolierten Copolymere nicht zugänglich für eine MALDI-TOF massenspektroskopische Untersuchung, da sie trotz optimierter Einstellung des Spektrometers nicht zu vermessen waren. So konnte nicht geklärt werden, in welchem Maße Zyklen oder lineare Produkte auftreten. Da beim angenommenen Reaktionsmechanismus die Abspaltung des Phosgens gerade bei der Zyklisierung stattfindet, wäre in diesem Zusammenhang die Kenntnis über die genaue Zusammensetzung der Copolymere wünschenswert gewesen.

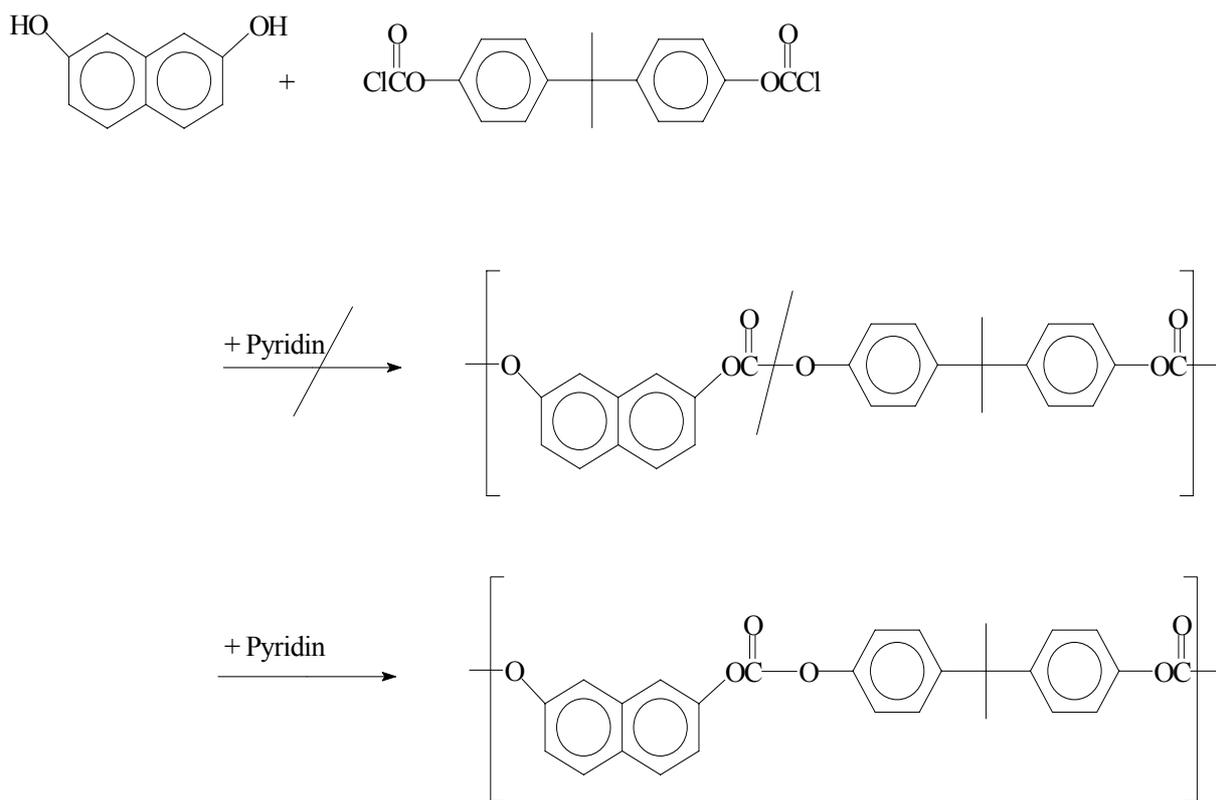


Abb. 3.54 Umsetzungen von BABC mit 2,7-Naphtalindiol

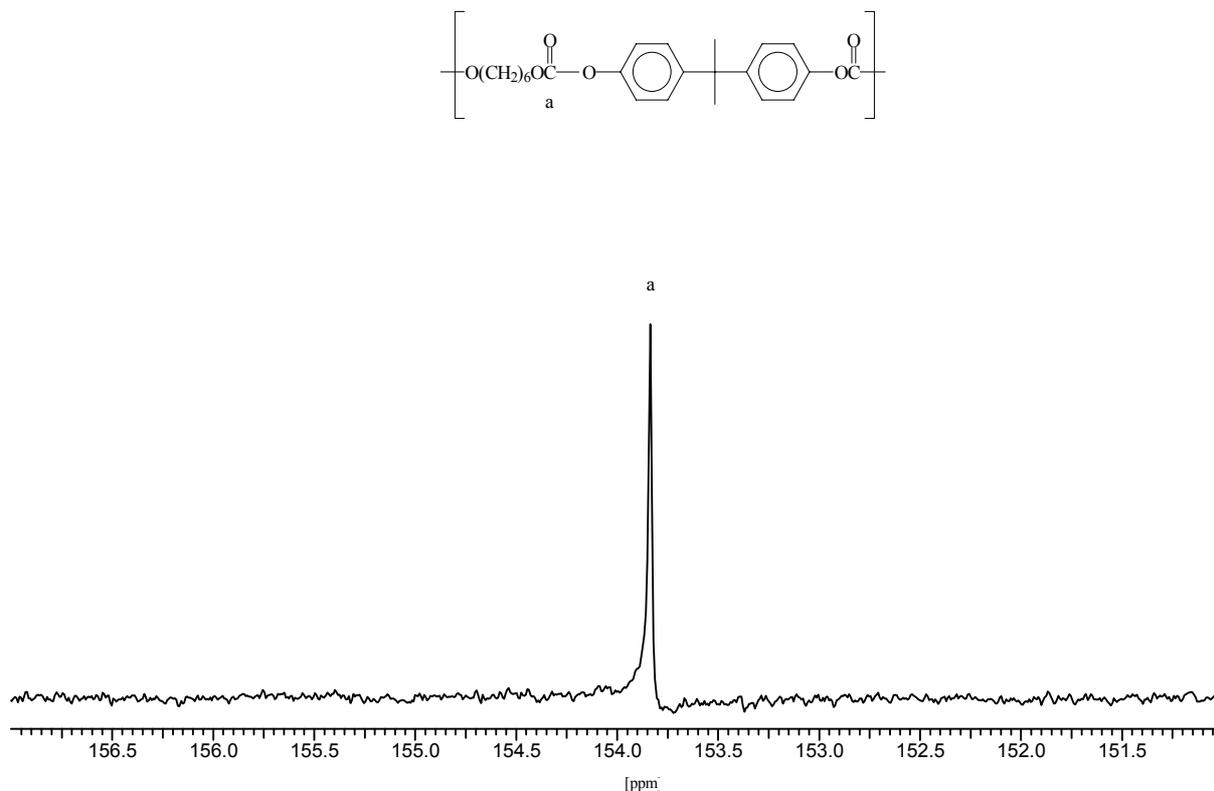

 Abb. 3.55 Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums von **3.149**

Tabelle 3.25 Umsetzungen von BABC mit 2,7-Naphtalindiol oder 1,6-Hexandiol

Nr.	Monomer	Reagenz	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}$ [dl/g]	Sequenz ^{b)}
3.145	2,7-Napthalindiol	BABC	0	87	0.12	alternierend
3.146	2,7-Napthalindiol	BABC	21	85	0.09	alternierend
3.147	2,7-Napthalindiol	BABC	64	81	0.07	alternierend
3.148	1,6-Hexandiol	BABC	0	75	0.10	alternierend
3.149	1,6-Hexandiol	BABC	21	82	0.08	alternierend
3.150	1,6-Hexandiol	BABC	64	77	0.07	alternierend

a) gemessen bei 25°C mit $c=2\text{g/l}$ in Dichlormethan

b) bestimmt durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es Indizien gibt, die dafür sprechen, daß die Darstellung von Poly bzw. Oligo(bisphenol-A-carbonaten) durch Kondensation von BABC mit Bisphenol A nach einem unbekanntem Mechanismus verläuft. Insbesondere das Auftreten von Zyklen mit ungeraden Ringgliedern weist darauf hin. Die genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist momentan noch Gegenstand weiterer Untersuchungen im Arbeitskreis Kricheldorf.

4. Experimenteller Teil

4.1. Meßmethoden und Geräte

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker 400-Avance-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 400.14 MHz gemessen. Es wurden 5mm Probenröhrchen verwendet. Als Lösungsmittel kamen Chloroform-d₁ mit Tetramethylsilan als interner Standard, Dichlormethan-d₂ und DMSO-d₆ zum Einsatz. ¹³C-NMR-Spektren wurden bei einer Messfrequenz von 100.62 MHz gemessen. Verwendung fanden dabei 5 oder 10 mm Probenröhrchen. Die Auswertung erfolgte nach 1. Ordnung.

Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)

DSC-Kurven wurden mit einem rechnergesteuerten Differentialkalorimeters vom Typ DSC 4 von Perkin-Elmer oder vom Typ DSC 940 der Firma DuPont aufgenommen. Die Proben wurden in einem Aluminumpfännchen unter Stickstoff mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von 20 °C pro Minute vermessen.

Viskositätsmessungen

Die inhärenten Viskositäten wurden mit einem auf 20 oder 25 °C thermostatisierten Ubbelohde-Viskosimeter (0c Kapillare der Firma Schott) bestimmt. Die Durchlaufzeiten wurden mit einem Viskoboy 2 der Firma Lauda gestoppt. Als Lösungsmittel diente Dichlormethan, wobei die Konzentration jeweils 2 g/l betrug.

Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Messungen wurden vom GPC-Labor des Inst. f. Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Als Elutionsmittel fand THF Verwendung. Die Trennung erfolgte über vier PSS-SDV-Gel-Säulen mit Porengrößen von 10^6 , 10^5 , 10^4 und 10^3 Å.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät Modell 530 der Firma Büchi gemessen und sind unkorrigiert.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung des Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Röntgenweitwinkeldiffraktometrie

Die Röntgenweitwinkeldiffraktogramme wurden mit einem Goniometer D500 der Firma Siemens in Verbindung mit einer Siemac V aufgenommen. Als Röntgenquelle diente Ni-gefilterte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54$ Å).

Röntgenkleinwinkeldiffraktometrie

Die Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme wurden mit Synchrotronstrahlung (0.15 nm) des HASYLAB (DESY, Hamburg) und einem zweidimensionalen CCD-Detektor aufgenommen.

Zugversuche

Zug-Dehnungsmessungen erfolgten an Folien, die mit einer Heizpresse vom Typ RO-8 der Firma Metrowatt hergestellt wurden. Die Proben wurden bei 20 °C über der Schmelztemperatur der Polymere aufgeschmolzen und 5 min bei einem Druck von 1 kN/mm² verpreßt. Für die Zugversuche wurden S3A Schulterstäbe nach DIN 53544 verwendet. Die Vermessung erfolgte an einer Zwick Md 1445 mit einer konstanten Abzugsgeschwindigkeit von 10 mm/min. Die Längenänderung wurde mit einem induktiven Wegaufnehmer oder über die Traverse aufgezeichnet.

MALDI-TOF Massenspektroskopie

MALDI-TOF Massenspektren wurden an einem Bruker Biflex III im positiven Reflektronmodus unter Verwendung eines gepulsten Stickstofflaser erhalten. Als Matrix diente 1,8,9-Anthracentriol. Die Substrate wurden mit Kaliumtrifluoracetat versetzt.

4.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Tab. 4.1 Sicherheitsdaten der eingesetzten Substanzen

Chemikalie	Bezugsquelle	R-Sätze	S-Sätze	Reinheit [%]
Adipinsäure (Xi)	Merck	36	-	99
3-Amino-1-propanol	Merck	21/22-34	26-36/37/39-45	98
BABC (C)	Bayer	34-20/21/22	26-36/37/39-45-25	
Bernsteinsäure (Xi)	Merck	36/37/38	26-36	99
Bernsteinsäureanhydrid (Xi)	Merck	36/37	25	99
Bismuttrichlorid (Xi)	Merck	36/38	26-36	97
Bisphenol A ^{a)} (Xn)	Merck	36/37/38-43	24-26-37	98
Bortrifluorid-Etherat (C,F)	Aldrich	14/15-34	26-28-36/37-39-45	-
1,4-Butandiol ^{b)}	Aldrich	22	-	99
Butylzintrichlorid (T)	Aldrich	25-34-51/53	26-36/37/39-45-61	96
ϵ -Caprolacton ^{c)}	Aldrich	-	-	99
Calciumhydrid(F)	Merck	15	7/8-24/25-43.12	95
Chinolin ^{c)} (Xn)	Merck	21/22-37/38-41	26-36/37/39	97
Chlortrimethylsilan (F,C)	Bayer	11-14-35-37	16-26-36/37/39-45	techn.
Dibutylzinndichlorid (T)	Aldrich	25-34-51/53	26-36/37/39-45-61	96
Dibutylzinndioxid (T)	Merck	25-36/37	22-26-37-45	98
Diphenylcarbonat (Xn)	Merck	22	22-24/25	96
Diphensäure	Aldrich	36/37/38	26-37/39	95

4. Experimenteller Teil

Fortsetzung Tabelle 4.1

Chemikalie	Bezugsquelle	R-Sätze	S-Sätze	Reinheit [%]
Diphosgen (T,C)	Lancaster	23-34-36/37	26-36/37/39-45	97
DMAP (Xn)	Aldrich	24/25-36/37/38	26-36/37/39-45	99
Essigsäureanhydrid (C)	Merck	10-34	26-45	98
Ethylencarbonat ^{d)}	Lancaaster	36/38	26-36	99
Ethylenglykol ^{b)} (Xn)	Merck	22	3	99
Ethylensulfit ^{e)}	Aldrich	-	23-24/25	99
Glutarsäureanhydrid ^{d)} (Xi)	Aldrich	21-36/37/38	26-36	96
1,6-Hexandiol ^{b)}	Merck	-	23-24/25	97
L-Lactid	Boehringer-Ingelheim	36/37/38	26-37/39	-
2,7-Naphtalindiol (Xn)	Merck	36/37/38	26-36	98
Natrium (F, C)	Merck	14/15-34	5.2-8-43.3	99
Natriumsulfat	Merck	-	-	99
PEG 1000 ^{b)}	Aldrich	-	-	-
PEG 2000 ^{b)}	Aldrich	-	-	-
PEG 4600 ^{b)}	Aldrich	-	-	-
Phosphorpentasulfid (Xn,O)	Merck	11-20/22-29	-	95
Polycaprolacton	Aldrich	-	-	-
Sebacinsäure (Xi)	Merck	36/37/38	26-36	97
Bis(trimethylsilyl)sebacat	AK	-	-	-
TEBA-Cl (Xi)	AK	-	-	99
Thionylchlorid (C)	Merck	14-34-37	26-45	99
Trimethylencarbonat ^{d)}	Boehringer-Ingelheim	36/37/38	26-37/39	-
Tetramethylencarbonat	AK	-	-	-
TMGA	Aldrich	36/37/38	26-36	98
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Merck	36/37/38	26-37	98

4. Experimenteller Teil

Fortsetzung Tabelle 4.1

Chemikalie	Bezugsquelle	R-Sätze	S-Sätze	Reinheit [%]
Zinkdichlorid (C)	Merck	34	7/8-28-45	98
Zinndichlorid (C)	Aldrich	22-34-37	26-36/37/39-45	98
Zinntetrachlorid (C)	Aldrich	34-37-40	7/8-26-36/37-45	98

- a) Umkristallisation aus Toluol
- b) Codestillation mit abs. Toluol
- c) Destillation über Calciumhydrid
- d) Umkristallisation aus abs. Essigester
- e) Destillation über Phosphorpentoxid

Tabelle 4.2 Sicherheitsdaten der eingesetzten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Bezugsquelle	R-Sätze	S-Sätze	Reinigung ^{a)}
Aceton (F)	Merck	11	9-16-23.2-33	-
Chloroform (Xn)	Merck	47-20/22-38-40-48	53-36/37	1
Chlorbenzol (Xn)	Merck	10-20-51/53	24/25-61	1
Dichlormethan (Xn)	Merck	40	23.2-24/25-36/37	1
Diethylether (F ⁺)	Merck	12-19	9-16-29-33	2
Dimethylsulfoxid	Merck	-	24/25	-
Dioxan (Xn, F)	Merck	11-36/37-40	16-36/37	2
Essigsäureethylester (F)	Merck	11	16-23.2-29-33	3
Ethanol (F)	Merck	11	7-16	-
Methanol (T, F)	BASF	111-23-25	2-7-16-24	2
Petrolether (60/70) (F)	Merck	11	9-16-29-33	-
Pyridin (Xn, F)	Merck	11-20/21/22	26-28.1	1

4. Experimenteller Teil

Fortsetzung Tabelle 4.2

Lösungsmittel	Bezugsquelle	R-Sätze	S-Sätze	Reinigung ^{a)}
Tetrahydrofuran (Xi, F)	Merck	11-19-36/37	16-29-33	2
Toluol (Xn, F)	Merck	47-11-20	53-16-25-29-33	2

- a) Reinigungsmethoden:
1. Destillation über P_2O_5
 2. Destillation über Natrium
 3. Destillation über Calciumhydrid

R-Sätze:

R10: Entzündlich

R11: Leichtentzündlich

R12: Hochentzündlich

R14: Reagiert heftig mit Wasser

R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase

R17: Selbstentzündlich an der Luft

R 20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen

R 21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut

R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

R 23: Giftig beim Einatmen

R 24: Giftig bei Berührung mit der Haut

R25: Giftig beim Verschlucken

R26: Sehr giftig beim Einatmen

R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut

R28: Sehr giftig beim Verschlucken

R29: Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase

- R30:** Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
- R32:** Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
- R35:** Verursacht schwere Verätzungen
- R36:** Reizt die Augen
- R37:** Reizt die Atemorgane
- R38:** Reizt die Haut
- R39:** Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
- R40:** Irreversibler Schaden möglich
- R41:** Gefahr ernster Augenschäden
- R43:** Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- R45:** Kann Krebs erzeugen
- R46:** Kann vererbare Schäden verursachen
- R48:** Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
- R49:** Kann Krebs erzeugen beim Einatmen

S-Sätze:

- S02:** Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S05.2 :** Unter Petroleum aufbewahren
- S07:** Behälter dicht geschlossen halten
- S08:** Behälter trocken halten
- S09:** Behälter an einem gelüfteten Ort aufbewahren
- S15:** Vor Hitze schützen
- S16:** Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
- S17:** Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S18:** Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben

S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken

S21: Bei der Arbeit nicht rauchen

S22: Staub nicht einatmen

S23.1: Gas nicht einatmen

S24: Berührung mit der Haut vermeiden

S25: Berührung mit den Augen vermeiden

S26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen

S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen

S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen

S30: Niemals Wasser hinzugießen

S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen

S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

S37: Geeignete Schutzhandschuhe tragen

S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen

S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen

S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren

S51: Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden

S53: Exposition vermeiden, vor Gebrauch besondere Anweisung einholen

4.3 Synthesen

4.3.1 Monomer- bzw. Initiatorsynthese

Dibutylzinndimethoxid

Zu 9.2 g (0.4 mol) Natrium werden in einer Argon-Atmosphäre 150 ml absolutes Methanol tropfenweise zugegeben. Anschließend werden 60.8 g (0.2 mol) Dibutylzinndichlorid in 200 ml absolutem Toluol zugetropft. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird durch Destillation im Diffusionspumpenvakuum gereinigt.

Ausbeute: 44 g (75 % d. Th.)

Siedepunkt: 120 °C /0.01 torr

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 0.94 (6 H, t), 1.26-1.78 (12 H, m), 3.58 (6 H, s) ppm.

2,2-Dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepan (DSDOP)

In einer Argon-Atmosphäre werden 59 g (200 mmol) Dibutylzinndimethoxid und 18 g (200 mmol) absolutes 1,4-Butandiol unter Rühren auf 100 °C und im weiteren Verlauf über Intervalle auf 170 °C erhitzt. Das entstehende Methanol wird destillativ aus dem Gleichgewicht entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Ausbeute: 52g (82 % d. Th.)

Siedepunkt: 150 °C / 0.01 torr

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 0.92 (6 H, t), 1.21-1.67 (16 H, m), 3.90 (4 H, t) ppm.

Sebacinsäuredichlorid

202.25 g (1 mol) Sebacinsäure werden mit 397 g (3 mol) Thionylchlorid unter Rückfluß in einer Argonatmosphäre 6 h erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute : 208 g (87 % d. Th.)

Siedepunkt: 168 °C/ 12 torr

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 1.2-1.9 (12 H, m), 2.91 (4 H, t) ppm.

Thiobernsteinsäureanhydrid¹³⁷

Ein Gemisch aus 59 g (0.5 mol) Bernsteinsäure und 60 g (0.27 mol) Phosphorpentasulfid gibt man unter Rühren zu einer Lösung von 158 g (2 mol) Pyridin in 750 ml Dioxan und erhitzt 4 h auf 80 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt zweimal destilliert.

Ausbeute: 34 g (56 % d. Th.)

Siedepunkt: 49-51 °C/ 0.01 torr

Schmelzpunkt: 29-30 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ= 3.09 (4 H, s) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃) δ= 41.03 (2 C), 200.88 (2 C) ppm.

Adipinsäureanhydrid¹³¹

200 g (1.37 mol) Adipinsäure werden mit 600 ml Essigsäureanhydrid 4h unter Rückfluß in einer Argonatmosphäre erhitzt.. Anschließend wird die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid destilliert. Das Rohprodukt wird zweimal destillativ gereinigt.

Ausbeute: 36 g (13 % d. Th.)

Siedepunkt: 105 °C/0.1 torr

Schmelzpunkt: 19 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 1.956 (4 H, s), 2.73 (4 H, s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CD_2Cl_2) δ = 23.62 (2 C), 34.69 (2 C), 168.82 (2 C) ppm.

Diphensäureanhydrid¹⁴⁴

50 g (0.2 mol) Diphensäure werden mit 300 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 4 h in einer Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Essigsäureanhydrid und die gebildete Essigsäure destillativ entfernt. Danach wird das Rohprodukt mit 300 ml absolutem Chlorbenzol aufgenommen, auf 150 °C erhitzt und das entstehende Essigsäureanhydrid jeweils dreimal mit 300 ml Chlorbenzol azeotrop entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Chlorbenzol umkristallisiert und anschließend bei 185 °C im Vakuum sublimiert.

Ausbeute: 22 g (50 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 225 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.55-7.86 (8 H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3) δ = 128.96 (2 C), 129.12 (2 C), 130.45 (2 C), 130.91 (2 C), 133.46 (2 C), 135.22 (2 C), 162.99 (2 C) ppm.

Berechnet: C 74.98 H 3.60

Gefunden: C 75.07 H 3.46

Trimethylenurethan¹⁴¹

0.78 g (2.5 mmol) Dibutylzinndimethoxid werden unter Rühren zu einer Mischung von 75 g (0.99 mol) 3-Amino-1-propanol und 218.2 g (1.02 mol) Diphenylcarbonat gegeben und für eine Stunde auf 140 °C erhitzt. Anschließend wird das entstehende Phenol im Vakuum

entfernt und das Rohprodukt destillativ gereinigt. Das reine Produkt wird schließlich durch Umkristallisation aus Essigester/Aceton 4:5 erhalten.

Ausbeute: 51 g (51 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 84-86 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.951-2.047 (2 H, m), 3.35-3.38 (2 H, m), 4.28-4.31 (2 H,m), 6.51-6.78 (1 H, br. s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3) δ = 21.54 (1 C), 40.12 (1 C), 67.17 (1 C), 155.18 (1 C) ppm.

4.3.1 Polymersynthesen

Synthese von Multiblockcopolymeren mit Polyester-Weichsegment

A) mit PCL/TMC-Copolymeren als Weichsegment (Tabelle 3.2)

In einem Glasreaktor werden in einer Argonatmosphäre 50 mmol $\epsilon\text{-Cl}$, 12.5 mmol TMC, 5 g Chlorbenzol und die entsprechende Menge DSDOP 2 h bei 80 °C unter starkem Rühren polymerisiert. Anschließend wird die dem Monomerverhältnis entsprechende Menge L-Lactid in 5 g Chlorbenzol zugegeben. Nach 2 h bei 80 °C wird Sebacinsäuredichlorid in 1 ml Chlorbenzol zugegeben. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird das Polymer in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Diethylether gefällt und bei Raumtemperatur in Vakuum getrocknet.

B) mit Poyl(TMC) als Weichsegment (Tabelle 3.4)

In einem Glasreaktor werden in einer Argonatmosphäre 50 mmol TMC, 5 g Chlorbenzol und die entsprechenden Menge DSDOP 2 h bei 80 °C unter Rühren polymerisiert. Anschließend wird die dem Monomerverhältnis entsprechende Menge L-Lactid in 5 g Chlorbenzol zugegeben. Nach 2 h bei 80 °C wird Sebacinsäuredichlorid in 1 ml Chlorbenzol zugegeben.

Nach 16 h bei Raumtemperatur wird das Polymer in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Diethylether gefällt und bei Raumtemperatur in Vakuum getrocknet.

Synthese von Multiblockcopolymeren mit PEG-Weichsegmenten (Tabelle 3.6)

In einem Glasreaktor werden in einem Argonstrom die entsprechende Menge Dibutylzinndimethoxid mit der dem Monomerverhältnis entsprechenden Menge Polyethylenglykol 1 h auf 140 °C erhitzt. Anschließend wird Vakuum angelegt und 2 h auf 160 °C erhitzt. Danach wird auf 80 °C abgekühlt, L-Lactid zugegeben und 2h bei 80 °C polymerisiert. Folgend wird Sebacinsäuredichlorid in 1 ml Chlorbenzol zugegeben. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird das Polymer in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Diethylether gefällt und bei Raumtemperatur in Vakuum getrocknet.

Sebacinsäureanhydrid

10.40 g (30 mmol) Bis(trimethylsilyl)sebacat und 10 mg Tribenzylammoniumchlorid werden mit 7.18 g (30 mmol) Sebacinsäuredichlorid auf 120 °C und innerhalb von 3 h über Intervalle auf 200 °C in einem schwachen Stickstoff erhitzt. Anschließend wird für 30 min Vakuum angelegt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Rohprodukt ohne weitere Charakterisierung weiter eingesetzt.

Oligo(bisphenol-A-carbonat)

Methode A

45.6 g (0.2 mol) Bisphenol A mit 32.8 g (0.41 mol) Pyridin in 600 ml abs. Dichlormethan und 71.2 g (0.2 mol) BABC in 600 ml abs. Dichlormethan werden zu 2 l abs. Dichlormethan langsam zugetropft. Nach 36 h bei Raumtemperatur wird zweimal mit 0.5 N HCl und zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird das Produkt in 500 ml abs. Dichlormethan aufgenommen und mit 31.64 g (0.4 mol) Pyridin versetzt. Dann werden langsam 9.89 g (50 mmol) Diphosgen in 50 ml abs. Dichlormethan zugetropft. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird zweimal mit 0.5 N HCl und zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 30 g (58 % d. Th.)

Schmeltpunkt: 208-210 °C

$\eta_{inh} = 0.53$ dl/g

Methode B

5.71 g (25 mmol) Bisphenol A mit 4.15 g (52.5 mmol) abs. Pyridin in 50 ml abs. Dichlormethan werden mit 9.01 g (25.5 mmol) BABC in 50 ml abs. Dichlormethan langsam zu 125 ml abs. Dichlormethan zugetropft. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird zweimal mit 0.5 N HCl und zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 5.14 g (81 % d. Th.)

Schmeltpunkt: 210-211 °C

$\eta_{inh} = 0.48$ dl/g

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.67 (6 H, s), 7.15-7.26 (8 H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3) δ = 31.33 (2 C), 42.97 (1 C), 120.57 (2 C), 128.34 (2 C), 148.69 (1 C), 149.35 (1 C), 152.57 (1 C) ppm.

Polykondensation von BABC mit 1,6-Hexandiol oder 2,7-Naphtalindiol (Tabelle 3.25)

4.825 (61 mmol) Pyridin in 15 ml abs. Dichlormethan werden langsam bei 0 °C (a), bei RT (b) oder in der Siedehitze (c) zu 1.733 g (15 mmol) 1,6-Hexandiol oder 2.403 g (15 mmol) 2,7-Naphtalindiol in einem Gemisch von 30 ml abs. Dioxan und 70 ml abs. Dichlormethan zugetropft. Der Ansatz wird 7 Tage im Eisschrank aufbewahrt (a) oder 16 h bei RT gerührt. Ansonsten wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 16 h bei RT gerührt. Das Polymer wird in kaltem Methanol gefällt und in Vakuum getrocknet.

Mit 1,6-Hexandiol als Comonomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.47-1.51 (m, 4 H), 1.65 (s, 6 H), 1.76-1.79 (m, 4 H), 4.25 (t, 4 H), 7.06-7.23 (8 H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3) δ = 25.35 (2 C), 28.43 (2 C), 30.89 (2 C), 42.44 (1 C), 120.46 (4 C), 127.31 (4 C), 147.98 (1 C), 148.99 (1 C), 153.81 (1 C) ppm.

Mit 2,7-Naphtalindiol als Comonomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.68 (s, 6 H), 7.19-7.39 (8 H, m), 7.40-7.42 (m, 2H), 7.73-7.74 (m, 2H), 7.86-7.88 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3) δ = 30.90 (2 C), 42.59 (1 C), 117.98 (2 C), 120.37 (2 C), 120.55 (2 C), 128.01 (2 C), 129.62 (2 C), 129.67 (1 C), 148.43 (1 C), 148.90 (1 C), 149.35 (1 C), 152.12 (1 C) ppm.

Polykondensation von Ethylensulfit mit zyklischen Anhydriden**(Tabelle 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.13)**

30 mmol Ethylensulfit, 30 mmol zyklisches Anhydrid und 0.3 mmol BF₃-Etherat oder Chinolin werden unter Rühren in einem Reaktor mit Gasauslassventil in einer Argonatmosphäre 16 h auf 180 °C erhitzt. Der kalte Polyester wird in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Diethylether gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Tabelle 4.3 NMR-spektroskopische Daten der Polykondensation von Ethylensulfit mit Anhydriden

Anhydrid	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃), δ(ppm)	¹³ C-NMR (100.62 MHz, CDCl ₃), δ(ppm)
BA	2.67 (4 H,s), 4.30 (4 H, t)	29.18 (2 C), 62.77 (2 C), 172.41 (2 C)
GA	1.94-1.96 (2 H, m), 2.41 (4 H, t), 4.28 (4 H, t)	24.42 (1 C), 33.32 (2 C), 65.41 (2 C), 172.99 (2 C)
TMGA	1.48-1.52 (8 H, m), 2.57 (4 H, s), 4.30 (4 H, t)	24.42 (2 C), 38.58 (2 C), 42.27 (2 C), 43.26 (1 C), 172.51 (2 C)
Adipinsäure-anhydrid	1.67 (4 H, s), 2.37 (4 H, s), 4.32 (4 H, t)	24.50 (2 C), 34.01 (2 C), 62.50 (2 C), 173.50 (2 C)
Sebacinsäure-anhydrid	1.29 (8 H, s), 1.61 (4 H, s), 2.29-2.31 (4 H, m), 4.21 (4 H, t)	25.19 (4 C), 29.44 (2 C), 34.31 (2 C), 62.39 (2 C), 173.93 (2 C)
Thiobernstein-säureanhydrid	2.67 (4 H,s), 4.30 (4 H, t)	29.19 (2 C), 62.77 (2 C), 172.41 (2 C)

Polykondensation von Ethylenglykol mit zyklischen Anhydriden (Tabelle 3.12)

100 mmol trockenes Ethylenglykol, 100 mmol zyklisches Anhydrid und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden in 100 ml abs. Chlorbenzol auf 150-160 °C erhitzt. 80 ml Chlorbenzol werden langsam abdestilliert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Dichlormethan verdünnt und der Polyester aus kaltem Diethylether ausgefällt. Das Produkt wird bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Polykondensation von TMC oder EC mit zyklischen Anhydriden (Tabelle 3.14, 3.15, 3.22)

30 mmol Carbonat, 30 mmol zyklisches Anhydrid und 0.3 mmol BF₃-Etherat oder Chinolin werden unter Rühren in einem Reaktor mit Gasauslassventil in einer Argonatmosphäre 16 h auf 180 °C erhitzt. Der kalte Polyester wird in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Diethylether gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Tabelle 4.4 NMR-spektroskopische Daten der Polykondensation von TMC oder EC mit Anhydriden

Anhydrid	Carbonat	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃), δ(ppm)	¹³ C-NMR (100.62 MHz, CDCl ₃), δ(ppm)
GA	EC	1.92-1.96 (2 H, m), 2.41 (4 H, t), 4.27 (4 H, t)	20.38 (1 C), 33.39 (2 C), 62.52 (2 C), 173.122 (2 C)
GA	TMC	1.86-2.01 (4 H, m), 2.40 (4 H, t), 4.23 (4 H, t)	20.35 (1 C), 28.46 (1 C), 61.32 (2 C), 77.52 (2 C), 173.52 (2 C)
TMGA	TMC	1.48-1.52 (10 H, m), 2.57 (4 H, s), 4.30 (4 H, t)	24.52 (2 C), 28.36 (1 C), 38.47 (2 C), 42.42 (2 C), 43.28 (1 C), 172.45 (2 C)
Thiobernstein-säureanhydrid	TMC	2.14 (2 H, t), 2.99 (4 H, t), 4.43 (4 H, t)	28.31 (1 C), 29.31 (2 C), 61.63 (2 C)

Polykondensation von TMC mit GA und L-Lactid oder ϵ -Cl (Tabelle 3.18)

30 mmol Carbonat, 30 mmol zyklisches Anhydrid, die entsprechende Menge L-Lactid oder ϵ -Cl und 0.3 mmol BF_3 -Etherat werden unter Rühren in einem Reaktor mit Gasauslassventil in einer Argonatmosphäre 16 h auf 180 °C erhitzt. Der kalte Polyester wird in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Diethylether gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

5 Zusammenfassung

Biologisch abbaubare Polymere finden seit vielen Jahren eine verstärkte Anwendung in der Medizin und Pharmazie. Sie werden vor allem als chirurgische Implantate oder Nähfäden, als resorbierbare Wundverbände und „drug-delivery“-Systeme sowie als Stützmaterial im Dentalbereich eingesetzt. Daher besteht ein großes Interesse an neuen Polymersystemen mit maßgeschneiderten Eigenschaften sowie an der Entwicklung neuer Synthesestrategien, um die Eigenschaften der biologisch abbaubaren Polymeren den geforderten Anwendungsprofilen besser anpassen zu können.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden mittels der ROPPOC-Methode verschiedene biologisch abbaubare Multiblockcopolymere aus zyklischen Monomeren synthetisiert. Diese bestehen aus phasensegregierten Weich- und Hartsegmenten. Es konnte gezeigt werden, daß die Eigenschaften dieser Polymersysteme sich leicht durch Variierung der Einbauverhältnisse steuern lassen.

Mit ϵ -Cl/TMC, ϵ -Cl/L-Lactid und TMC finden aufgrund unterschiedlicher Glasübergangstemperaturen verschiedene Monomere bzw. Monomergemische Verwendung zur Darstellung der Weichsegmente. Das Hartsegment besteht in allen Fällen aus Poly(L-Lactid). Als Initiatorsystem kam DSDOP, eine zyklische Zinnverbindung, zum Einsatz. Die ersten Versuche mit Poly(ϵ -Cl/TMC) als Weichsegment führten mit Chloroform als Lösungsmittel, wie die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigte, nur zu partiell umgeesterten statistischen Copolymeren mit kurzen Blocksequenzen. Durch den Einsatz von Chlorbenzol als Lösungsmittel konnten die Reaktionszeiten bei praktisch gleicher Reaktionstemperatur drastisch erniedrigt werden, so daß eine Reihe von Multiblockcopolyestern erfolgreich dargestellt werden konnte. ^{13}C -NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen bestätigen den Blockaufbau dieser Polymere. Versuche zur Darstellung von Multiblockcopolymeren mit Poly(ϵ -Cl/L-Lactid) als Weichsegment führten nicht zum gewünschten Erfolg, da aufgrund von Umesterungen wiederum nur statistische Copolymere mit kurzen Blocksequenzen entstanden sind. Dagegen verliefen die Synthesen von Polymeren mit Poly(TMC) als Weichsegment durchweg erfolgreich. Bei sämtlichen dargestellten Multiblockcopolymere konnten inhärente Viskositäten um 1.0 dl/g erreicht werden und die Ausbeuten um die 85 % lagen auf einem konstant hohen Niveau. Zug-Dehnungsmessungen bestätigen die elastischen

Eigenschaften der dargestellten Polymere, wobei die Polymere mit Poly(ϵ -Cl/TMC) als Weichsegment deutlich elastischer und weicher sind als die Polymere mit Poly(TMC) als Weichsegment. Durch Variierung der Einbauverhältnissen konnte gezeigt werden, daß sich die Eigenschaften dieser Multiblockcopolymeren leicht einem gewünschten Anforderungsprofil anpassen lassen. So führte bei **3.8** die Verdopplung der Kettenlänge des Weichsegmentes zu einer Erniedrigung des E-Moduls um das Zehnfache und zu einer Erhöhung der Bruchdehnung um den Faktor 2.5.

Als Erweiterung des ROPPOC-Synthesekonzeptes wurden Multiblockcopoly(etherester) dargestellt. Dabei finden Polyethylenglykole mit unterschiedlichen Molekulargewichten als Weichsegment Verwendung. Als Initiatorsystem kam im Gegensatz zur obigen Variante Dibutylzinndimethoxid zum Einsatz. Die Darstellung dieser Copolymeren verlief erfolgreich, wobei die Molekulargewichte verglichen mit den obigen Polymersystemen geringer ausfielen. ^{13}C -NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen bestätigen den Blockaufbau der Copoly(ester-ether).

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden biologisch abbaubare Polyester durch Polykondensation von zwei zyklischen Monomeren dargestellt. Hierbei sollte geklärt werden, inwieweit diese neue Synthesestrategie erfolgreich und anwendbar ist. Aus Ethylensulfit und zyklischen aliphatischen Anhydriden konnte mit Hilfe von basischen Katalysatoren (DMAP und Chinolin) und Lewissäuren (BF_3 -Etherat und SnCl_4) verschiedene definierte Polyester dargestellt werden. Unabhängig vom eingesetzten Katalysator konnten allerdings nur niedrige Molekulargewichte um 0.20 dl/g erreicht werden.

Ferner wurde das Konzept der ringöffnenden Polykondensation an einer Reihe aliphatischer Zyklocarbonate und zyklischer Anhydride überprüft. Die Polykondensationen von EC mit GA verliefen erfolgreich, wenn basische Katalysatoren zum Einsatz kamen. Analoge Polykondensationen mit TMC waren mit basischen Katalysatoren und Lewissäuren erfolgreich. Mit einem Überschuß an TMC oder TMGA wurden Copoly(estercarbonate) mit Molekulargewichten bis zu 16000 Da dargestellt. Weiterhin wurden Copolymeren aus TMC und GA mit L-Lactid oder ϵ -Caprolacton synthetisiert.

Dagegen führten Versuche zur Darstellung von aromatischen Polyestern mit Hilfe der ringöffnenden Polykondensation nicht zum Erfolg. Es wurde versucht, Oligo(bisphenol-A-

carbonat) mit aliphatischen oder aromatischen Zykloanhydriden umzusetzen. Jedoch entstanden durchweg keine definierten Polyester, sondern nur komplexe Produktgemische.

Wichtige Erkenntnisse konnten jedoch bei Untersuchungen zur Synthese von Oligo(bisphenol-A-carbonaten) aus BABC und Bisphenol A gewonnen werden. Diese Polykondensation verläuft nach einem unbekanntem Mechanismus, da MALDI-TOF Massenspektren Zyklen mit ungeradzahligen Ringgliedern aufweisen.

Diese Ergebnisse demonstrieren zum ersten Mal, daß Polykondensationen mit zwei Heterozyklen möglich sind. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß im Falle von Ethylensulfit zwei Heterozyklen, die einzeln nicht homopolymerisiert werden können, in der Lage sind, eine Copolykondensation einzugehen und definierte Polyester zu ergeben. Polykondensationen mit Thiobbernsteinsäureanhydrid führen zu schwefelfreien Polyester und damit zu wichtigen Erkenntnissen bezüglich des Reaktionsmechanismus. Es konnten durchweg nur niedrige Molekulargewichte erreicht werden so daß diese Synthesemethode vom präparativen Standpunkt kaum interessant ist. MALDI-TOF Massenspektren zeigen, daß der Grund für die Begrenzung der Molekulargewichte die Bildung von zyklischen Oligo- und Polyester durch „back-biting“- Abbau ist. Die Synthese aromatischer Polyester war nach dieser Methode nicht möglich, hier müssen neue Katalysatoren gefunden werden, die niedrige Reaktionstemperaturen ermöglichen und somit Nebenreaktionen minimieren. Weiterhin unterscheiden sich die thermodynamischen Aspekte der ringöffnenden Polykondensation von zwei Heterozyklen signifikant von denen der Polykondensation zweier linearen Monomeren. Durch drei vereinfachte Modellsysteme wurde demonstriert, daß die Änderung der Entropie von der Ringgröße abhängt und einen weiten Bereich von positiven bis zu negativen Werten einnehmen kann.

6 Summary

For many years biodegradable polymers have been used for manifold applications in the fields of medicine and pharmacy. They are mainly used as surgical implants or sutures, plasters for burns and as matrices in specific drug delivery systems. Therefore there is a great interest in new polymer systems with tailored properties and in the development of new synthesis strategies to enlarge and improve the possibilities to modify the structure and therewith the properties of these polymers.

In the first part of this work various biodegradable multiblock copolymers from cyclic monomers were synthesized by the ROPPOC method. These consist of phase segregated soft and hard segments. It has been shown that the properties of these polymer systems can easily be controlled via the variation of the monomer ratios.

Because of different glass transition temperatures with ϵ -Cl/TMC, ϵ -Cl/L-lactide and TMC different monomers or mixtures of monomers were used for the synthesis of the soft segment. In all cases the hard segments consist of poly(L-lactide). As initiator system DSDOP, a cyclic tin compound, was used. The first experiments with poly(ϵ -Cl/TMC) as soft segment and chloroforme as solvent led, as shown by the ^{13}C -NMR-spectroscopy, to partially transesterificated random copolymers with short block sequences. By using chlorobenzene the reaction times could be drastically reduced, so that a number of multiblock copolyesters was successfully synthesized. ^{13}C -NMR-spectroscopy and DSC-measurements confirm the block structure of these polymers. The synthesis of multiblock copolymers with poly(ϵ -Cl/L-lactide) as soft segment was not successful because, due transesterification only random copolyesters with short block sequences resulted. On the other hand all synthesis of polymers with poly(TMC) as soft segment were successful. All synthesized multiblock copolymers had high viscosities about 1.0 dL/g and the yields around 85 % were of a consistantly high standard. Tensile tests confirm the elastic properties of the synthesized polymers whereby the polymers with poly(ϵ -Cl/L-lactide) as soft segment are significantly more elastic and softer than the polymers with poly(TMC) as soft segment. It has been shown, that the properties of these multiblock copolymers can be easily adapted to a desired application profile via the variation of the monomer ratios. So the doubling of the chain length of the soft segment of **3.8** led to a

decrease of the E-modulus by the factor 10 and to an increase of the elongation at break by the factor 2.5.

As an extension to the ROPPOC synthesis concept various Multiblockcopoly(ether ester)s were synthesized. As soft segments, poly(ethylen glycol)s with different molecular weights were used. In contrast to the above variant dibutylzinndimethoxid was used as initiator system. The synthesis of these copolymers were successful, but the molecular weights were compared with the polymer systems above a little lower. ^{13}C -NMR-spectroscopy and DSC-measurements confirm the block structure of these copoly(ether ester)s.

In the second part of this work biodegradable polyesters were synthesized by polycondensation of two cyclic monomers. It was to be evaluated how far this new synthesis strategy is successful and applicable. With basic catalysts (DMAP and quinoline) and Lewis acids (BF_3 and SnCl_4) different defined polyesters from ethylen sulfite and cyclic aliphatic anhydrides were prepared. Irrespective of which catalyst was used, only polyesters with inherent viscosities of 0.20 dL/g were isolated.

Furthermore the concept of the ring opening polycondensation was checked on a number of cyclic aliphatic carbonates and cyclic anhydrides. The polycondensation of EC with GA were successful when basic catalysts were used. Analogous polycondensations with TMC were successful, when basic catalysts and Lewis acids were used. With an excess of TMC or TMGA copoly(ester carbonate)s with molecular weights up to 16000 Da were synthesized. Furthermore copolymers from TMC and GA with L-lactide oder ϵ -caprolactone were synthesized.

In contrast to the results above, experiments to synthesize aromatic polyesters by ring opening polycondensation were not successful. An attempt to polycondensate Oligo(bisphenol-A carbonate)s with aliphatic or aromatic cyclic anhydrides led only to the formation of complex low molar mass reaction products as indicated by ^1H - and ^{13}C -NMR-spectroscopy.

However, important knowledge could be gained from examinations referring to the synthesis of Oligo(bisphenol-A-carbonate)s from BABC and Bisphenol A. This polycondensation proceeds according to an unknown mechanism, because MALDI-TOF mass spectra show cycles with uneven-numbered rings.

These results demonstrate for the first time that polycondensations with two heterocycles as monomers are possible. It is remarkable that two heterocycles which cannot undergo any homopolymerization are capable of “copolycondensation” yielding a well defined homopolyester. Polycondensations with succinyl sulfide led to polyester free of sulphur and therefore to important knowledge regarding the reaction mechanism. Regardless of the catalyst only moderate molecular weights were obtained. Thus, this approach is not particularly attractive from the preparative point of view. As MALDI-TOF mass spectra reveal, the formation of cyclic oligoesters as a result of ring-chain equilibration involving “back-biting” makes a major contribution to the limitation of the molecular weights. The synthesis of aromatic polyesters was not successful, therefore new catalysts must be found, which allow polycondensation at low reaction temperatures, so that “back-biting” and other side reactions are significantly reduced. Furthermore polycondensations of two heterocycles are remarkable for their thermodynamical properties, which are quite different from the classical case involving two linear monomers. By three simplified model systems it was demonstrated that the change of the entropy depends on the ring size and can vary to a large extent from positive up to negative values.

7 Literatur

- 1 G. Zaby, *Kunststoffe* **91**, 238 (2001)
- 2 Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Schriftenreihe Umwelt Nr. 271, Bern, 1996
- 3 E. Grigat, W. Littek, W. Schulz-Schlitte, *Kunststoffe* **87**, 628 (1997)
- 4 E. Schröter, *Kunststoffe* **88**, 888 (1998)
- 5 R. Reiß, *Research* **4**, 20 (1990)
- 6 A.-C. Albertsson, S. Karlsson, *Acta Polymer* **46**, 114 (1995)
- 7 M. Vert, *Angew. Chem.* **166**, 155 (1989)
- 8 T. Hayashi, *Prog. Polym. Sci.* **19**, 663 (1994)
- 9 E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **8**, 305 (1996)
- 10 P. J. Doherty, *Advances in Biomaterials* 10, Elsevier, Amsterdam (1992)
- 11 H. Planck, *Kunststoffe und Elastomere in der Medizin*, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, (1993)
- 12 D. L. Wise, D. J. Trantolo, D. E. Altobelli, M. J. Yaszemski, J. D. Gresser, E.R. Schwartz, *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering*, Marcel Dekker, New York, (1995)
- 13 A. Lendlein, *Chiuz* **5**, 279 (1999)
- 14 A. Thiede, B. Lünstedt in „Degradation Phenomena on Polymeric Biomaterials“ (Eds. H. Planck, M. Dauner, M. Renardy), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992)
- 15 D.K. Gilding, A. M. Reed, *Polymer* **20**, 1459 (1979)
- 16 J. W. Leenslag, A. J. Pennings, R. R. M. Bos, F. R. Rozemar, G. Boering, *Biomaterials* **8**, 70 (1987)
- 17 O. M. Börtmann, J. Bone, *J. Surg.* **73A**, 148 (1991)
- 18 M. Vert, *Makrom. Chem., Makromol. Symp.* **6**, 109 (1986)
- 19 F. G. Hutchinson, B. J. A. Furr, *Trends in Biotechnology* **5**, 102 (1987)
- 20 R. S. Langer, J. P. Vacanti, *Science* **260**, 920 (1993)
- 21 R. S. Langer, J. P. Vacanti, *Scientific American* **273**, 130 (1995)
- 22 R. P. Lanza, R. S. Langer, W. L. Chick, *Principles of tissue engineering*, Academic Press, Austin (1996)
- 23 M. Ajioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2125 (1995)
- 24 H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, *Polym. Bull* **9**, 276 (1983)

- 25 D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1633 (1994)
- 26 H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Symp.* **103**, 85 (1996)
- 27 D. Wassermann, U. S. Patent 3,375,088 (1971)
- 28 P. J. A. In't Veld, E. M. Velner, P. Van de Witte, J. Hamhuis, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Polym. Sci.-Chem.* **A35**, 219 (1997)
- 29 M. S. Reeve, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *Macromolecules* **26**, 888 (1993)
- 30 D.B. Johns, R.W. Lenz, A. Luecke, Ring-Opening Polymerization (Eds.: K.J. Ivin, T. Saegusa), **Vol. 1**, Elsevier Applied Science Publisher, New York, (1984)
- 31 C.G. Pitt, Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems (Eds.: M. Chasin, R.S. Langer), M. Dekker, New York, (1990)
- 32 J.V. Koleske, (Eds.: D.R. Paul, S. Newman), Polymer Blends, Academic Press, New York, **Vol. 2**, (1979)
- 33 M. R. Brunstedt, J. M. Anderson, *Mater. Sci. Technol.* **14**,373 (1992)
- 34 R. F. Storey, K. R. Herring, D. C. Hoffman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **29**, 1759 (1991)
- 35 J. Heushen, R. Jérôme, Ph. Teyssiè, *Macromolecules* **14**, 242 (1981)
- 36 N. K. Kalfoglu, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 2541 (1983)
- 37 O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York (1979)
- 38 H.Sawada, in 3rd Int. Sci. Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Osaka, Japan, 47, (1993)
- 39 A.-C. Albertsson, Y. Liu, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **A34**, 1457 (1997)
- 40 M.C. Luyten, E.J.F. Bögels, G.O.R. Alberda, van Ekenstein, G. ten Brinke, W. Bras, B.E. Komanschek, A.J. Ryan, *Polymer* **38**, 509 (1997)
- 41 H. R. Kricheldorf, J. Jenssen, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A26**, 631 (1989)
- 42 H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, J. Jenssen, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **60**, 119 (1992)
- 43 H. R. Kricheldorf, B. Wegen-Schulz, *Polymer* **36**, 4997 (1995)
- 44 H. R. Kricheldorf, B. Wegen-Schulz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **32**, 2193 (1995)
- 45 H. R. Kricheldorf, B. Wegen-Schulz, *J. Makromol. Sci. Pur Appl. Chem.* **A32**, 1847 (1995)
- 46 H. R. Kricheldorf, B. Wegen-Schulz, J. Jenssen, *Macromol. Symp.* **131**, 421 (1998)
- 47 H. R. Kricheldorf, J. Jenssen, I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.* **192**, 2391 (1991)
- 48 H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **191**, 1975 (1990)

- 49 W. Hovenstadt, A. J. Müller, H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **11**, 271 (1990)
- 50 A.-C. Albertsson, M. Sjöling, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **A29**, 43 (1992)
- 51 I. Engelberg, J. Kohn, *Biomaterials* **12**, 292 (1990)
- 52 X. Q. Liu, Z. C. Li, F. S. Du, F. M. Li, *Polym. Bull* **42**, 649 (1999)
- 53 X. Chen, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 547 (1998)
- 54 R. F. Storey, S. C. Warren, C. J. Allison, A. D. Puckett, *Polymer* **38**, 6295 (1997)
- 55 H. Höcker, H. Keul, *Adv. Mater.* **6 (1)**, 21 (1994)
- 56 A. Löfgren, A.-C. Albertsson, P. Dubois, R. Jérôme, *J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C35**, 379 (1995)
- 57 B. Weegen-Schulz, Dissertation, Hamburg 1993
- 58 H. R. Kricheldorf, J.M. Jonte, R. Dunsing, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **A23 (4)**, 495 (1986)
- 59 H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **A24 (1)**, 1345 (1987)
- 60 H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Serra, *Macromolecules* **20**, 2050 (1987)
- 61 H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chem.* **56**, 179 (1962)
- 62 H. R. Kricheldorf, J.M. Jonte, R. Dunsing, *Makromol. Chem.* **187**, 771 (1986)
- 63 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J.M. Jonte, *Makromol. Chem.* **186**, 955 (1985)
- 64 A. Hofmann, R. Szymanski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.* **185**, 655 (1984)
- 65 S. Slomkowski, R. Szymanski, A. Hofmann, *Makromol. Chem.* **186**, 2283 (1985)
- 66 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J.M. Jonte, *Ibid.* **186**, 955 (1985)
- 67 H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, R. Dunsing, *Ibid.* **186**, 2285 (1985)
- 68 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J.M. Jonte, *Macromolecules* **17**, 2173 (1984)
- 69 H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14**, 405 (1993)
- 70 H. R. Kricheldorf, M.V. Sumbel, *Makromol. Chem.* **189**, 317 (1988)
- 71 H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Serra i Albet, *Makromol. Chem.* **188**, 2453 (1987)
- 72 H. R. Kricheldorf, J. Jensen, *J. Makromol. Sci. Chem.* **A26 (4)**, 631 (1989)
- 73 H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, *Ibid.* **56**, 187 (1962)
- 74 A. Hirao, M. Hayashi, *Acta Polym.* **50**, 219-231 (1999)
- 75 Y. Yamashita, K. Ito., Y. Hashizuka, *Macromolecules* **10**, 821 (1977)
- 76 Y. Yamashita, K. Ito., *Ibid.* **11**, 68 (1978)
- 77 S. Penczek, S. Sosnowski, S. Slomkowski, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A20**, 979 (1983)
- 78 S. Kühling, H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem. Suppl.* **15**, 9 (1989)

- 79 H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **21**, 286 (1988)
- 80 A. Hofman, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.* **185**, 91 (1984)
- 81 Z. Jedlinski, W. Walach, P. Kurcok, G. Adams, *Ibid.* **192**, 2051 (1991)
- 82 Z. Jedlinski, M. Kowalczyk, P. Kurcok, *Macromolecules* **24**, 1299 (1991)
- 83 S. Sosnowski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Ibid.* **26**, 5526 (1993)
- 84 H. R. Kricheldorf, N. Scharnagl, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A26**, 951 (1989)
- 85 C. L. Brode, J.V. Koleske, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.* **A6**, 1109 (1972)
- 86 R. D. Lundberg, E.F. Cox, Ring-Opening Polymerization, Vol. 2, (K.G. Frisch, S.L. Reegen, Eds) New York (1969)
- 87 T. Ouhadi, C. Stevens, Ph. Teyssie, *Makromol. Chem. Suppl* **1**, 191 (1974)
- 88 Ph. Dubois, C. Jakobs, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **24**, 2266 (1991)
- 89 Ph. Dubois, C. Jakobs, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **24**, 3027 (1991)
- 90 P. Vanhoone, C. Jakobs, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **25**, 37 (1992)
- 91 A. Löfgren, A.-C. Albertsson, Ph. Dubois, Ph. Teyssie, *Macromolecules* **27**, 5556 (1994)
- 92 H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *Makromol. Chem.* **194**, 1653 (1993)
- 93 A. Duda, *Macromolecules* **27**, 576 (1994)
- 94 Y. Li, *J. Controlled Release* **27**, 247 (1993)
- 95 H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Polym. Bull.* **14**, 491 (1985)
- 96 H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.* **A30**, 441 (1993)
- 97 S. J. McLain, N.E. Drysdale, *Polym. Prepr.* **33(1)**, 174 (1992)
- 98 S. J. McLain, T.M. Ford, N.E. Drysdale, *Polym. Prepr.* **33(2)**, 463 (1992)
- 99 W.M. Stevels, M.J.K. Ankone, P.J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1153 (1995)
- 100 H. Yasuda, *Chem. Macromol. Symp.* **67**, 187 (1993)
- 101 H. R. Kricheldorf, T. Mang, J.M. Jonte, *Ibid.* **17**, 2173 (1984)
- 102 H. R. Kricheldorf, J. Jensen, I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.* **192**, 2391 (1991)
- 103 G. Rafler, J. Dahlmann, *Acta Polymer.* **43**, 91 (1992)
- 104 H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, *Macromolecules* **33**, 702 (2000)
- 105 S. J. McLain, N. E. Drysdale, *Polym. Prep.* **33**, 174 (1992)
- 106 S. J. McLain, T. M. Ford, N. E. Drysdale, *Ibid.* **33**, 463 (1992)
- 107 H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yoketa, S. Miyake, N. Nakamura, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **67**, 187 (1993)
- 108 W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Makromol. Chem. Phys.* **196**, 1153 (1995)

- 109 H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, S. Eggerstedt, K. Hauser, *Macromol. Symp.* **128**, 121 (1998)
- 110 Y. Poirier, D. E. Dennis, C. Nawrath, C. Somerville, *Adv. Mat.* **5**, 30 (1993)
- 111 A. Lendlein, P. Neuenchwander, U. W. Suter, *Makromol. Chem. Phys.* **199**, 2785 (1998)
- 112 H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, *Macromolecules* **28**, 6718 (1995)
- 113 H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, S. Bush, *Macromolecules* **29**, 1375 (1996)
- 114 H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, *Macromolecules* **29**, 8689 (1996)
- 115 H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, N. Schittenhelm, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 273 (1998)
- 116 H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 587 (1999)
- 117 H. R. Kricheldorf, K. Hauser, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 319 (1999)
- 118 H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 587 (1999)
- 119 H. R. Kricheldorf, K. Hauser, *Macromolecules* **31**, 614 (1998)
- 120 H. R. Kricheldorf, K. Hauser, *Ibid* **31**, 614 (1998)
- 121 H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *J. Polym. Sci.-Chem.* **A36**, 137 (1998)
- 122 H. R. Kricheldorf, D. Langanke, *Macromolecules* **32**, 3559 (1999)
- 123 H. R. Kricheldorf, D. Langanke, *Ibid* **200**, 1183 (1999)
- 124 H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *Macromolecules* **31**, 6403 (1998)
- 125 H. R. Kricheldorf, A. Stricker, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1726 (1999)
- 126 C. Marega, A. Marigo, V. Di Noto, R. Zannetti, *Makromol. Chem.* **193**, 1599 (1992)
- 127 T. Kobayashi, K. Hirota, *Kobunshi Ronbunshu* **49**, 687 (1992)
- 128 T. Kobayashi, H. Kitagawa, S. Kobayashi, EU-Pat. 0 116 673, **1984**
- 129 T. Kobayashi, H. Kitagawa, S. Kobayashi, S. Toyobo, EU-Pat. 0 095 189, **1983**
- 130 F. J. Huntjens, A. H. J. Brouwer, EU-Pat. 0 013 461, **1979**
- 131 H. W. Berendse, G. H. W. Buning, C. Schröder, US.-Pat. 5 914 386, **1999**
- 132 R. W. Lenz, „Biodegradable Polymers“ in *Adv. Polymer Sci.*, (Eds.: N. A. Peppas, R. S. Langer), **107**, 3 (1993)
- 133 D. Langanke, Dissertation, Hamburg 2000
- 134 H. R. Kricheldorf, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 528 (2000)
- 135 H. R. Kricheldorf, B. Fechner, *Macromolecules* **34**, 3517 (2001)
- 136 J. W. Hill, *J. Am. Soc.* **52**, 4113 (1930)
- 137 H. R. Kricheldorf, D. Lübbers, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **11**, 83 (1990)
- 138 H. Rash, K. Rode, *J. Chromatogr. A* **699**, 24 (1995)

- 139 H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 283 (1998)
- 140 W. H. Carothers, J. A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2560 (1929)
- 141 W. H. Carothers, G. L. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 710 (1930)
- 142 W. Rzehak, G. Simchen, *Chimia* **41**, 153 (1987)
- 143 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1992)
- 144 A.-A. Shaik, M. Richter, H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **39**, 3371 (2001)
- 145 A. Schindler, Y. M. Hibionada, C. G. Pitt, *J. Polym. Sci. Polym. Ed.* **20**, 319 (1982)
- 146 I. A. P. P. van Dijk, I. A. M. Smit, F. G. Feijen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21**, 197 (1983)
- 147 S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 373 (1996)
- 148 H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, *Macromolecules* **26**, 5991 (1993)
- 149 K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67A**, 139 (1934)
- 150 A. Graebe, *Liebigs Ann. Chem.* **247**, 261 (1888)
- 151 H. Schnell, L. Bottenbruch, *Makromol. Chem.* **57**, 1 (1962)
- 152 A. Horbach, H. Vernaleken, K. Weirauch, *Makromol. Chem.* **181**, 111 (1980)

Lebenslauf

Daten zur Person

Name: Oliver Petermann
Geburtsdatum: 11.10.73 in Hamburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1980-1984 Grundschule Hochallee, Hamburg
1984-1993 Sophie-Barat-Schule, Hamburg

Hochschulausbildung

10/1993 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg
05/1998 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. Thiem mit dem Titel: "Darstellung von Galaktose-3-sulfat und isosterer Analoga"
02/1999 Ernennung zum Dipl.-Chemiker
04/1999 Beginn der Promotion am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

Beschäftigungsverhältnisse

05/1998-02/1999 Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie
10/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, im April 2002