

5. Zusammenfassung

Es sollten im Rahmen dieser Arbeit biologisch abbaubare Polyester synthetisiert werden, die mittels verschiedener Initiatoren aus Lactonen ringöffnend polymerisiert wurden. Als Initiator wurde unter anderem das besonders für die Ringöffnende Polymerisationen von Lactonen geeignete Zinn(II)-2-ethylhexanoat (SnOct_2) gewählt. Die daraus resultierenden Polyester dienten danach als Referenzprodukte zu denen Polyestern, die durch verschieden andere Initiatoren synthetisiert wurden. Für diese Polymerisationen kamen das Zinn(II)-acetat (SnAc_2), Bismut(III)-2-ethylhexanoat (BiOct_3), Bismut(III)-acetat (BiAc_3) und Zink(II)-2-ethylhexanoat (ZnOct_2) zum Einsatz. Schliesslich wurden mittels Zink(II)-lactat (ZnLac_2) und verschiedenen Polyethylenglykolen (PEG) aus Lactonen Triblockcopolymere (TBCP) hergestellt.

Zinn(II)-2-ethylhexanoat-initiierte Polymerisation von L-Lactid

Im ersten Teil der Arbeit wurden mittels des klassischen Initiators Zinn(II)-2-ethylhexanoat aus L-Lactid hochmolekulare Polyester bei hohen Temperaturen gewonnen. Die hieraus synthetisierten Polymere sollten für die folgenden Synthesen dieser Arbeit als Referenzprodukte dienen.

Es wurden mehrere Serien mit Monomer/Initiator-Verhältnissen (M/I) zwischen 200 bis 5000 bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt. Bei M/I=200-1000 wurde der thermodynamisch maximale Reaktionsumsatz bereits nach einer Polymerisationszeit von 20 min erreicht, bei M/I=2000 und 5000 nach 1 h. Es wurden zyklische Poly(L-lactid)-Einheiten von bis zu 10000 Da im MALDI-TOF-Massenspektrum nachgewiesen. Die maximalen MG der Polymere korrelierten mit den Maximalumsätzen und wurden nach den entsprechenden Reaktionszeiten erreicht.

Aufgrund des „back-biting“-Prozesses nahmen die η_{inh} und somit die MG der Poly(L-lactide) mit fortschreitender Polymerisationszeit ab und erreichten nach 48 h einen Wert von 0.2 dL/g. Durch azeotrope Entfernung von Wasserspuren mit trockenem Mesitylen wurde die Anzahl an linearen Poly(L-lactiden) mit Wasserendgruppe minimiert, was durch die MALDI-TOF-MS eindeutig nachgewiesen wurde.

Zinn(II)-acetat-initiierte Polymerisation von L-Lactid

In diesem Kapitel wurden analog zu den SnOct_2 -initiierten Polymerisationen Serien mit $M/I=200$ -2000 bei 180°C durchgeführt. Wie bei SnOct_2 wurden hier die maximalen Umsätze nach 20 min bzw. 1 h erreicht, wobei die maximalen MG ebenfalls nach diesen Polymerisationszeiten vorlagen. Es wurden η_{inh} bei $M/I=200$ zwischen 0.13-1.03 dL/g, bei $M/I=2000$ zwischen 0.17-1.72 dL/g erreicht. Auch hier wurde die Anzahl an linearen Produkten durch azeotrope Entfernung von Wasserspuren mit tr. Mesitylen erfolgreich minimiert.

Bismut(III)-2-ethylhexanoat-initiierte Polymerisation von L-Lactid

Es wurden zwei Serien mit $M/I=2000$ bzw. 5000 bei 180°C durchgeführt. Die maximalen Reaktionsumsätze wurden im Vergleich zu denen von SnOct_2 deutlich später erreicht, nämlich nach 8 bzw. 48 h. Die maximalen inhärenten Viskositäten lagen zwischen 0.18 bis 0.61 dL/g ($M/I=2000$) bzw. 0.05 bis 0.38 dL/g ($M/I=5000$). Jedoch verlief der „back-biting“-Prozess bei diesen Serien etwas langsamer, so dass nach 48 h Polymerisationszeit Viskositäten von 0.41 bzw. 0.28 dL/g gemessen wurden, die deutlich über denen der SnOct_2 -initiierten Polyestern lagen.

Durch Zusatz von Benzylalkohol als Cointiator wurden hier höhere MG erreicht.

Durch Zusatz von tr. Mesitylen wurde das MG ebenfalls erhöht und die Anzahl an linearen Poly(L-lactiden) mit Wasserendgruppe verkleinert.

5. Zusammenfassung

Bismut(III)-acetat-initiierte Polymerisation von L-Lactid

Es wurden analog zu den BiOct_3 -initiierten Polymerisationen Serien mit $M/I=2000$ bzw. 5000 bei 180°C durchgeführt. Im direkten Vergleich zu denen liefen diese Reaktionen etwas schneller ab, wobei höhere η_{inh} erreicht wurden. Diese lagen zwischen 0.18 bis 0.70 dL/g ($M/I=2000$) bzw. 0.24 bis 0.66 dL/g ($M/I=5000$). Analog zu den SnOct_2 - bzw. SnAc_2 -initiierten Polymerisationen lagen nach 48 h Polymerisationszeit Viskositäten von 0.18 ($M/I=2000$) bzw. 0.24 dL/g ($M/I=5000$) vor. Durch Zusatz von tr. Mesitylen wurde bei $M/I=2000$ eine höhere maximale η_{inh} von 0.75 dL/g bei gleichzeitiger Minimierung von linearen Poly(L-lactiden) mit Wasserendgruppe erreicht.

Zink(II)-2-ethylhexanoat-initiierte Polymerisation von L-Lactid

Es wurden hier ebenfalls analog zu den BiOct_3 -initiierten Polymerisationen zwei Serien bei 180°C durchgeführt. Im direkten Vergleich zu denen wurden die maximalen Umsätze ähnlich schnell erreicht. Die maximalen MG lagen in der selben Größenordnung.. Es wurden Viskositäten von 0.21 bis 0.53 dL/g ($M/I=2000$) bzw. 0.29 bis 0.48 dL/g ($M/I=5000$) gemessen. Durch Zusatz von Benzylalkohol als Coinitiator wurden höhere Viskositäten erreicht und zwar 0.34 bis 0.65 dL/g ($M/I=2000$) bzw. 0.35 bis 0.57 dL/g ($M/I=5000$).

Zink(II)-lactat-initiierte Synthese von Triblockcopolymeren aus verschiedenen Lactonen und Polyethylenglykolen

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Triblockcopolymere hergestellt, indem verschiedene Lactone mittels Zink(II)-lactat und verschiedenen Polyethylenglykolen ringöffnend polymerisiert wurden. Im MALDI-TOF-Massenspektrum wurden neben den beabsichtigten Triblockcopolymeren auch zyklische Produkte der Monomereinheiten und lineare Polyester mit Wasserendgruppe nachgewiesen.

6. Summary

In the context of this dissertation biologically degradable polyesters should be synthesized out of several lactones by using different initiators in ring opening polymerizations. As suitable initiator for ring opening polymerization of lactones tin(II) 2-ethylhexanoate (SnOct_2) was used. The resulting polymers should serve as reference products for the polyesters which were polymerized by other initiators. For such polymerizations the following initiators were used: tin(II) acetate (SnAc_2), bismuth(III) 2-ethylhexanoate (BiOct_3), bismuth(III) acetate (BiAc_3) and zinc(II) 2-ethylhexanoate. Finally zinc(II) lactate and several polyethylene glycoles as coiniciators were used for the synthesis of triblock copolymers (TBCP) out of different lactones.

Tin(II) 2-ethylhexanoate-initiated polymerization of L-lactide

In the first part of this work the classic initiator SnOct_2 was used for the preparation of highly molecular polyester at high temperatures by ring opening polymerization of L-lactide. The products of this part should serve as reference polymers for the further polymers of this dissertation. Different series were carried out with monomer/initiator conditions (M/I) between 200 to 5000 at 180 °C. At M/I=200 to 1000 the thermodynamically maximum of the reaction conversion was reached already after 20 minutes of reaction time, at M/I=2000 and 5000 after 1 h. Cyclic poly(L-lactide) units up to 10000 Da were found in the MALDI-TOF mass spectra. The maximum of the molecular weight (MG) of the polymers correlated with the maximum reaction conversion and were reached after corresponding time. Due to the “back-biting” process the inherent viscosities and therefore the MG of the poly(L-lactides) were reduced with the progress of the polymerization time and reached the value of 0.2 dL/g after 48 h. By the removal of moisture traces with dry mesitylene the quantity of the linear poly(L-lactides) with water endgroups were minimized, which was proved by MALDI-TOF mass spectra.

6. Summary

Tin(II) acetate-initiated polymerization of L-lactide

In this chapter several series analogous to the SnOct₂-initiated series were carried out with M/I=200 to 2000 at 180 °C. Corresponding to SnOct₂ the maximum reaction conversions were reached after 20 minutes respectively 1 h polymerization time and also the maximum MG after that time. The inherent viscosities at M/I=200 were between 0.13 to 1.03 dL/g, at M/I=2000 between 0.17 to 1.72 dL/g. Traces of moisture were here also successfully removed by addition of dry mesitylene.

Bismuth(III) 2-ethylhexanoate-initiated polymerization of L-lactide

Two series with M/I=2000 and 5000 were prepared at 180 °C. The maximum reaction conversion were in comparison to those of SnOct₂-initiated polymerizations obviously reached later after 8 respectively 48 h of reaction time. The maximum of inherent viscosities were between 0.18 to 0.61 dL/g (M/I=2000) or 0.05 to 0.38 dL/g (M/I=5000). However the “back-biting” process elapsed here at a lower speed. This caused after 48 h polymerization time inherent viscosities of 0.41 (M/I=2000) respectively 0.28 dL/g (M/I=5000), which were obviously values above those of the SnOct₂-initiated series. By addition of benzene alcohol as coinitiator polymers with higher MG were synthesized. By addition of dry mesitylene the quantity of linear Poly(L-lactides) with water endgroups was minimized.

Bismuth(III) acetate-initiated polymerization of L-lactide

Analogous to the chapter before series with M/I=2000 and 5000 were carried out at 180 °C. In direct comparison these polymerizations proceeded a little bit faster and higher inherent viscosities were measured. They were between 0.18 to 0.70 dL/g (M/I=2000) and 0.24 to 0.66 dL/g (M/I=5000). Analogous to the SnOct₂- and SnAc₂-initiated polymerizations inherent viscosities of 0.18 (M/I=2000) respectively 0.24 dL/g (M/I=5000) were found after 48 h polymerization time. By addition of dry

mesitylene at M/I=2000 the maximum inherent viscosity of 0.75 dL/g was reached at the simultaneous reduction of the quantity of the linear poly(L-lactides) with water endgroups.

Zinc(II) 2-ethylhexanoate-initiated polymerization of L-lactide

Analogous to the BiOct₃-initiated series two series with the same M/I were carried out at 180 °C. In direct comparison the maximum reaction conversions were reached at the similar time. The maximum MG were in the same order of magnitude. Inherent viscosities of 0.21 to 0.53 dL/g (M/I=2000) respectively 0.29 to 0.48 dL/g (M/I=5000) were measured. By addition of benzene alcohol as coinitiator higher values of inherent viscosities like 0.34 to 0.65 dL/g (M/I=2000) respectively 0.35 to 0.57 dL/g (M/I=5000) were found.

Zinc(II) lactate-initiated synthesis of triblock copolymers out of different lactones and polyethylene glycoles

In the final part of this work triblock copolymers were synthesized by ring opening polymerization of different lactones using zinc(II) lactate (ZnLac₂) and several polyethylene glycoles as coiniciators. Besides the intended products cyclic products of the monomer units and linear polyesters with water endgroup were found in the MALDI-TOF mass spectra.