

**Universität  
Rostock**



Traditio et Innovatio



# **Dissertation**

## **Untersuchungen zur Dimetallcyanid- katalysierten Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid**

wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von

**Robert Bratsch**

Rostock, April 2013

- 
1. Gutachter: Prof. U. Kragl, Universität Rostock
  2. Gutachter: Prof. A. Liese, Technische Universität Hamburg-Harburg

Datum der Verteidigung: 16.07.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2010 bis April 2013 unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. U. Kragl* am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock erstellt.

---

In Erinnerung an Anne

## Danksagung

---

Meinem Lehrer und Betreuer, *Prof. Dr. Udo Kragl*, möchte ich herzlich für die interessante Thematik und die wissenschaftliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank meinem Themenleiter, *Dr. Eckhard Paetzold*, für seine Unterstützung, dieses Thema im Rahmen einer Dissertation bearbeiten zu können, die gutmütige Beantwortung unzähliger Fragen, angeregte Diskussionen und die entgegenkommende Hilfestellung bei wissenschaftlichen Problemen.

Bei *Dr. Johann Klein*, der mich als Leiter der Plattform *Silicone & Sealants* bei *Henkel AG & Co KGaA* über die gesamte Promotion begleitet und unterstützt hat, bedanke ich mich für seine direkte und unkomplizierte Art, Fragen zu stellen und zu beantworten. Seinem Mitarbeiter und Projektbetreuer, *Dr. Jan-Erik Damke*, danke ich für den angeregten Informationsaustausch und unzählige gute Ideen und Hilfestellungen.

Ich danke meinen Laborkolleginnen und Laborkollegen. Insbesondere bei *Marion Marquardt* und *Marleen Winterberg* möchte ich mich für die tolle Arbeitsatmosphäre und Unterstützung bei der Meisterung verschiedenster Hürden mit nicht immer chemischem Hintergrund bedanken. *Marta Woznicka*, *Jens Baumgard* und *Steve Hillbrandt* danke ich für die immer angenehme Stimmung im Labor.

Der Abteilung Analytik des LIKATs, insbesondere *Dr. Christine Fischer* und *Katrin Fiedler*, danke ich für die Vielzahl der angefertigten GPC-Analysen. Besonderer Dank gilt Herrn *Dr. Dirk Michalik*, welcher eine große Anzahl zeitaufwändiger  $^{13}\text{C}$ -IG NMR-Messungen zur Strukturklärung durchgeführt hat.

Weiterhin möchte ich *Dr. Thomas Werner* und seinen Mitarbeitern, *Willi Desens* und *Hendrik Büttner*, für die Möglichkeit der Durchführung von *in-situ*-Infrarot-spektroskopischen Untersuchungen danken.

Den Mitarbeitern der Werkstatt *Gerd Ackermann*, *Thomas Rall* und *Klaus-Peter Schwemin* danke ich für die Anfertigung und Reparatur diverser Arbeitsinstrumente, sowie ihren Hilfestellungen bei technischen Fragen. Für die zahlreichen beantworteten Fragen zur Haustechnik und für die Reparatur diverser elektrischer Geräte, danke ich *Axel Radke*, *Andreas Hutter*, *Gerd Schiller* und *Andreas Schupp*.



*Jens Bindernagel, Detlef Salzwedel* und *Andreas Koch* danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen bei Soft- und Hardwareproblemen.

*Dr. Torsten Dwars* aus dem Bereich Einkauf danke ich für die Vielzahl an tiefgehenden Gesprächen und die Möglichkeit zum Erhalt von Verbrauchsmaterialien auch außerhalb der festgelegten Zeiten.

Dem Glasbläser des LIKATs, *Matthias Auer*, gilt mein Dank für die Anfertigung von diversen Glasgeräten, welche in dieser Arbeit Anwendung fanden.

Abschließend möchte ich meinen Freunden für die Zeit neben dem Studium danken. Besonderer Dank geht an meine Eltern, meine Frau und meinen Sohn und meine Tochter, ohne deren Verständnis und Unterstützung mein Studium nicht möglich gewesen wäre.



**Kurzfassung:**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter zur Steuerung von definierten Produkteigenschaften für die Dimetallcyanid-katalysierte Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid. Das verwendete Katalysatorsystem galt in bisherigen Veröffentlichungen als schlecht geeignet zur Synthese von hochmolekularen Polypropylencarbonaten. Vor allem durch den Einsatz von Lösungsmitteln konnten Molmassen und Carbonatgehalte weit über den in der Literatur für diese Katalysatorsysteme üblicherweise angegebenen Werten erreicht werden. Mit den in dieser Arbeit erreichten Ergebnissen ist es möglich, die Reaktionsbedingungen Temperatur, CO<sub>2</sub>-Druck, Katalysatorkonzentration und Stoffmengenanteil des Lösungsmittels so zu wählen, dass Produkte mit definierten Kenngrößen reproduzierbar herzustellen sind.

**Abstract:**

This thesis describes influence of different reaction parameters to control defined product properties in double-metal-cyanide catalyzed copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide. In general previous publications describe the used catalyst species as less useful for synthesizing polypropylene carbonate with high molecular mass and carbonate amount. These characteristic values could be improved to a large extent, mainly through application of solvents in the process. It was possible to get reproducible processes and products with defined properties, by varying different reaction conditions like temperature, carbon dioxide pressure, catalyst concentration and mole fraction of the chosen solvent.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Zielstellung der Arbeit</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>10</b>
3.1. Historischer Hintergrund der Poly(Epoxid)-Synthese .....	10
3.2. Technische Herstellung von Propylenoxid.....	10
3.3. Katalysatorsysteme .....	13
3.3.1. Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von PO .....	13
3.3.2. Koordinative Katalysatoren für die Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	14
3.3.2.1. Homogene Systeme .....	16
3.3.2.2. Einfache heterogene Metall-Salz Katalysatoren .....	16
3.3.2.3. DMC-Katalysatoren.....	17
3.4. Koordinative Ringöffnungs-Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	18
3.5. Eigenschaften und Struktur von Polypropylencarbonat (PPC) .....	20
3.5.1. Carbonatanteilbestimmung über <sup>1</sup> H-NMR .....	24
3.5.2. Regioregularität und resultierende Taktizität .....	27
3.5.3. Stereoregularität .....	28
3.5.4. Molmassenverteilung.....	28
<b>4. Ergebnisse</b> .....	<b>32</b>
4.1. Stand der Technik.....	32
4.2. DMC-katalysierte Copolymerisation von Propylenoxid mit Kohlenstoffdioxid.....	34
4.2.1. DMC-Katalysatorsystem .....	37
4.2.2. Starter-Funktion .....	40
4.2.3. Reinigung der Rohprodukte.....	42
4.2.4. Einfluss und Auswahl des Lösungsmittels.....	45
4.2.4.1. Allgemeine Erkenntnisse .....	45
4.2.4.2. Ergebnisse der Lösungsmittelvariation .....	46
4.2.5. Einfluss des Druckes .....	49
4.2.5.1. Voruntersuchungen ohne Verwendung von Lösungsmittel .....	50
4.2.5.2. Reaktionen unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel.....	51
4.2.6. Einfluss der Katalysatormenge .....	53
4.2.6.1. Voruntersuchungen ohne Verwendung von Lösungsmitteln .....	53
4.2.6.2. Ergebnisse zum Einfluss der Katalysatormenge .....	55

---

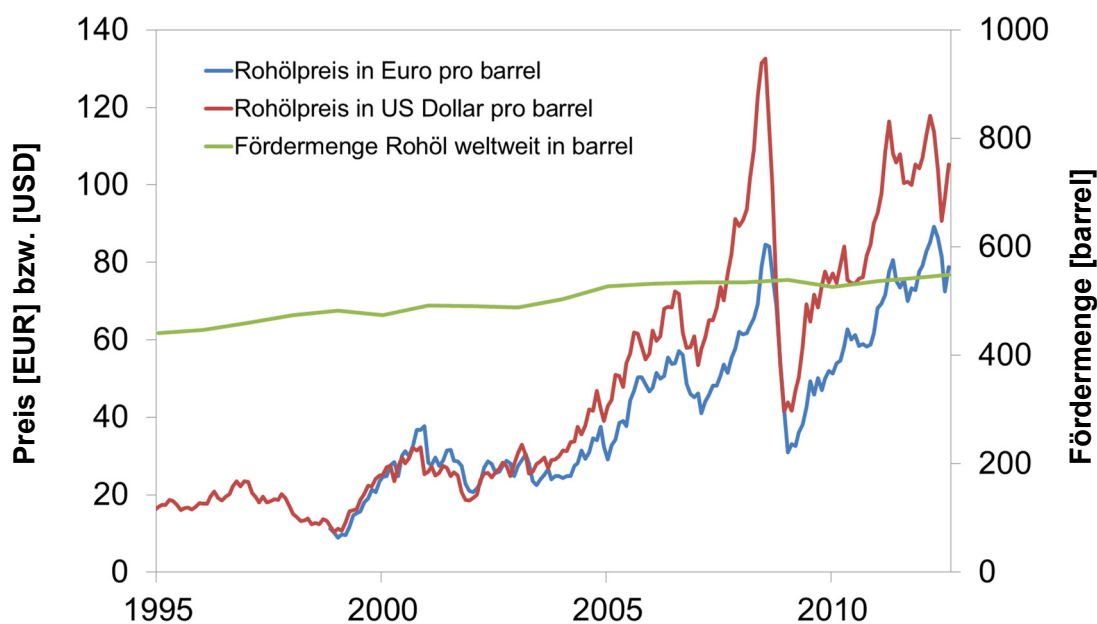
4.2.7. Einfluss der Temperatur .....	58
4.2.8. Maßstabsvergrößerung (scale-up) .....	64
4.2.9. Untersuchungen per <i>in-situ</i> Infrarotspektroskopie .....	65
4.2.10. Zusammenführung und Optimierung der Einzelparameter .....	72
<b>5. Diskussion und Ausblick.....</b>	<b>76</b>
5.1. Diskussion .....	76
5.2. Ausblick .....	86
5.2.1. Niedrigviskose Polypropylencarbonate .....	88
5.2.2. Copolymerisation von Epoxid-Analoga.....	90
<b>6. Zusammenfassung.....</b>	<b>92</b>
<b>7. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>94</b>
<b>8. Anhang .....</b>	<b>105</b>
8.1. Anhang A - Experimenteller Teil.....	105
8.1.1. Analytische Methoden und Geräte .....	105
8.1.2. Technische Abbildung Autoklaven und allgemeine Versuchsdurchführung.....	107
8.1.2.1. Technische Abbildung 100 ml Autoklav.....	107
8.1.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen im 100 ml Maßstab .....	108
8.1.2.3. Technische Abbildung 2.000 ml Autoklav.....	111
8.1.2.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen im 2.000 ml Maßstab .....	111
8.1.3. Aufarbeitung Rohprodukte .....	113
8.1.4. Deckblatt Patent WO002012136657A1.....	114
8.2. Anhang B - Referenzen, Analytik, Spektren .....	115
8.2.1. NMR - Referenzen .....	115
8.2.2. IR - Referenzen .....	116
<b>9. Verzeichnisse.....</b>	<b>120</b>
9.1. Abkürzungsverzeichnis.....	120
9.2. Strukturverzeichnis .....	122
9.3. Abbildungsverzeichnis.....	123
9.4. Tabellenverzeichnis.....	125
9.5. Formelverzeichnis .....	126
9.6. Schemataverzeichnis .....	127



## 1. Einleitung

Die prognostizierte Verknappung von Erdölvorkommen innerhalb des nächsten Jahrhunderts stellt neue Anforderungen an die Nutzbarkeit von nachwachsenden Rohstoffen. Von großem Interesse ist die Nutzung von Kohlenstoffdioxid als natürlicher, häufig vorkommender, nicht toxischer und nicht brennbarer C<sub>1</sub>-Baustein innerhalb chemischer Synthesen. Die äußerst hohe thermodynamische Stabilität schränkt die Anwendung hierbei stark ein. Der Zugang wird durch die seit 40 Jahren bekannte katalytische Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit hochenergetischen Epoxiden ermöglicht<sup>[1, 2]</sup>.

Die hieraus resultierenden Produkte finden eine Vielzahl an potenziellen Anwendungen. Polycarbonate werden als Verpackungsmaterial, Klebstoff oder Synthesebaustein für weitere Produkte genutzt. Cyclische Carbonate finden industrielle Anwendung als aprotische Lösungsmittel, Weichmacher, Additive, sowie als Substrate für niedermolekulare Verbindungen.



**Abbildung 1.1:** Rohölpreis in Euro und US Dollar und weltweite Fördermenge in barrel (ca. 160 l)<sup>[3]</sup>

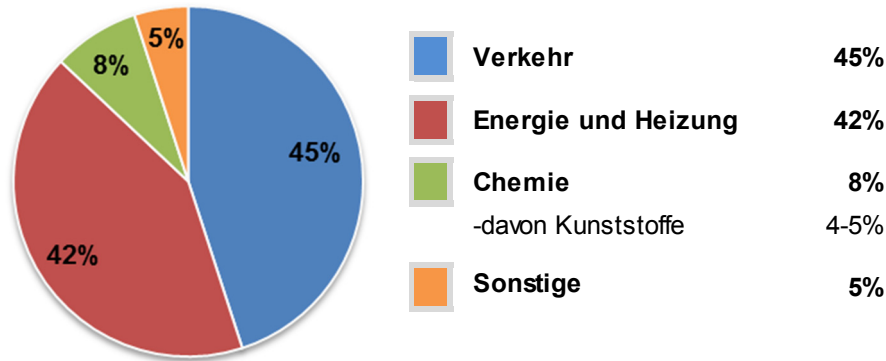
Kohlenstoffdioxid als natürlich vorkommender, ungiftiger und nicht brennbarer C<sub>1</sub>-Rohstoff rückt seit einigen Jahren verstärkt in den Fokus von Industrie und Wissenschaft. Hierbei fallen häufig die Schlagworte Erdölpreis und Klimawandel. Obwohl die chemische Industrie am Erdölverbrauch mit nur 8 % beteiligt ist<sup>[4]</sup> (Abbildung 1.2), wirkt sich der zunehmende höhere finanzielle Aufwand zur Förderung von bis dato als nicht erschließbaren

## 1. Einleitung

---

Erdölvorkommen und der damit verbundene Anstieg des Rohölpreises in den letzten Jahren immer deutlicher aus. Der Fortschritt der Fördermöglichkeiten sorgt weiterhin für einen Anstieg der Fördermenge.<sup>[3]</sup>

---



**Abbildung 1.2:** Nutzung des Erdöls nach Bereichen<sup>[4]</sup>

---

Der Anteil an anthropogen erzeugtem Kohlenstoffdioxid liegt bei ca. 30 Gigatonnen pro Jahr (Gt/a), während der des natürlichen Ausstoßes über 600 Gt/a beträgt. Somit trägt der Mensch nur zu 5 % des weitweiten CO<sub>2</sub>-Eintrages bei<sup>[5, 6]</sup>. Eine Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Rohstoff aus der Notwendigkeit des Klimaschutzes mag auf dieser Basis fragwürdig scheinen.

Kohlenstoffdioxid als C<sub>1</sub>-Baustein zu verwenden, steht aufgrund der nahezu endlosen Verfügbarkeit und Ungefährlichkeit in ständigem wissenschaftlichen und industriellen Interesse<sup>[7, 8]</sup>. Großes Ziel aktueller Forschung ist, in industriellen Prozessen überschüssig anfallendes Kohlenstoffdioxid nutzbar zu machen und als Rohstoff in wertschöpfende Produkte zu überführen.<sup>[9]</sup>

Basierend auf dem Ziel der globalen Reduktion des ungenutzten CO<sub>2</sub>-Ausstoßes wurden 2005 Emissionsrechte eingeführt. Diese finanzielle Abhängigkeit des Zertifikatehandels brachte die Industrie dazu, verschiedenste Möglichkeiten der direkten Überführung von CO<sub>2</sub> aus Rauch- und Abgasen<sup>[10-12]</sup> in wertvolle stoffliche Ressourcen zu erschließen<sup>[13, 14]</sup>.

Ziel ist die Nutzung in Synthesen von organochemischen Verbindungen<sup>[15]</sup> (z.B. Polycarbonaten), welche eine Wertsteigerung für die weitere Verwendung darstellt, verglichen zu z.B. einfachen unrentablen anorganischen Carbonat-Fällungen.

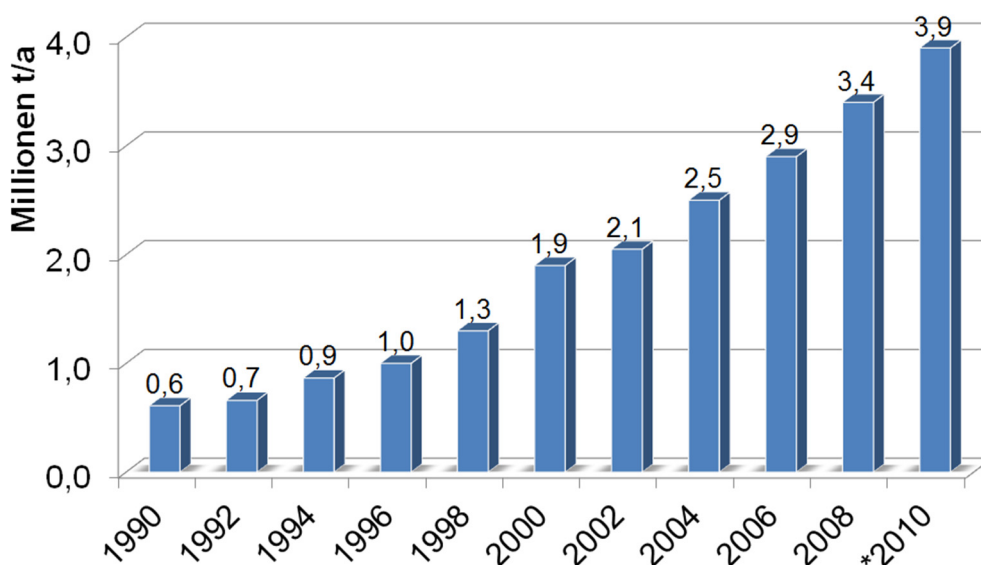


Der Ersatz von kritisch zu handhabenden C<sub>1</sub>-Bausteinen in C-C-Knüpfungsreaktionen, wie z.B. Phosgen<sup>[16-18]</sup>, stellt einen weiteren Antrieb für Forschung und Industrie dar, CO<sub>2</sub> als leicht einsetzbaren Rohstoff zu etablieren. Zur heutigen Zeit stellen industrielle Prozesse mit Verwendung von Phosgen noch in den meisten Fällen die wirtschaftlichere Variante dar. Das Risiko der Verwendung von Phosgen wird durch den Stand der heutigen Technik auf eine als ungefährlich zu beurteilende Komponente der Reaktionsführung minimiert.

1953 wurde durch *H. Schnell* bei *BAYER* die Stoffklasse der Polycarbonate<sup>[19]</sup> entdeckt und unter dem Namen *Makrolon* patentiert und unabhängig davon von *D.W. Fox* bei *General Electric* in den USA als fest gewordene Masse in einer Vorratsflasche gebildet. Diese neuartigen thermoplastischen Kunststoffe bieten gute Eigenschaften in Lichtdurchlässigkeit, hoher mechanischer Festigkeit und guter Wärmebeständigkeit.

Ab 1958 erfolgte die großtechnische Produktion. Die größte Anwendung findet sich beim Bau von Gehäusen für Küchenmaschinen, zur Herstellung von Geräten in der Elektrotechnik wie Schaltern oder Steckern, im Fahrzeugbau, in Sicherheitsverglasungen oder Schutzhelmen, als auch in Datenträgern, wie CD-ROM, DVD oder Blu-Ray<sup>[20]</sup>.

Die weltweite Jahresproduktion an Polycarbonaten ist in *Abbildung 1.3* dargestellt. Da in den letzten Jahren Alternativen zur Speicherung von Daten auf Datenträgern (CD, DVD) entwickelt wurden, ist ein Rückgang der Produktion an Polycarbonaten ab 2010 prognostiziert. Der Anteil von Polycarbonat am weltweiten Kunststoffverbrauch beträgt in etwa 1,5 %.<sup>[21]</sup>

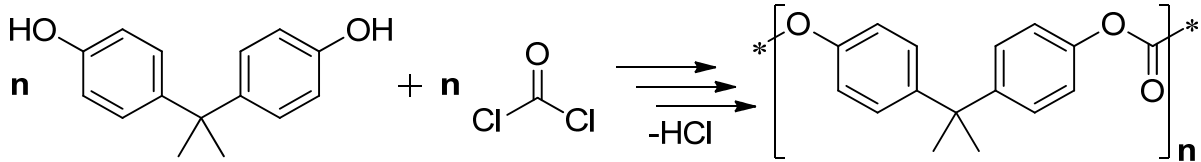


**Abbildung 1.3:** Jahresproduktion an Polycarbonaten inkl. Blends<sup>[21, 22]</sup> (\*2010 prognostiziert)

## 1. Einleitung

---

Polycarbonate wurden in der Vergangenheit und werden auch heutzutage noch zu großen Anteilen per Polykondensation von Diolen (z.B. Bisphenol A) und Phosgen (*Schema 1.1*) hergestellt.



**Schema 1.1:** Polykondensation von Bisphenol A mit Phosgen zur Herstellung von Polycarbonaten

---

Die Vermeidung von Phosgen als Synthesebaustein ist angestrebt<sup>[16-18]</sup>. Eine Alternative ist die Umesterung eines Kohlensäurediesters zum gewünschten Polymer oder die Verwendung von CO<sub>2</sub>, welches allerdings durch seine thermodynamisch stark gehemmte Reaktionsfähigkeit nur mit hochenergetischen Verbindungen, wie z.B. Epoxiden, aktiviert werden kann.

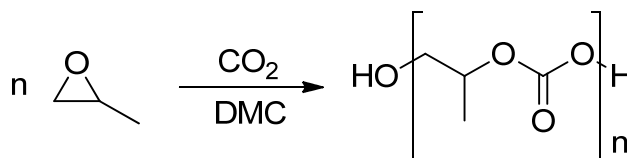
Eine breite Palette an heterogenen als auch homogenen Katalysatoren wurde seither für die Anwendung entwickelt. Eines dieser Katalysatorsysteme ist ein heterogener Doppel-Metall-Cyanid-Komplex (*DMC*), welcher in vorhergehenden Arbeiten der Arbeitsgruppe ausgiebig für die Homopolymerisation von Propylenoxid (*PO*) getestet und verbessert wurde. In der Katalyse von *PO* und Kohlenstoffdioxid zeigt dieses System bei der Herstellung von Polycarbonaten eine hervorragende Aktivität.

Es fällt auf, dass trotz zahlreicher Untersuchungen zur Steigerung der Katalysatoraktivität und des Anteils CO<sub>2</sub> in hochpolymerem Polypropylencarbonat (*PPC*) das Zusammenwirken von Katalysatorsystemen und geeigneten Lösungsmitteln bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und die damit verbundenen Reaktionsergebnisse kaum untersucht wurden.

## 2. Zielstellung der Arbeit

Im steigenden Interesse der Nutzung von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein rücken Alternativen bei der Herstellung von Polycarbonaten mit hohen Molmassen, hohem Carbonatanteil, geringer Polydispersität und geringem cyclischen Carbonatanteil in den Fokus der Industrie und Forschung<sup>[23]</sup>. Die geforderte Produktqualität ist häufig nur unter Verwendung von hohem Druck und hoher Temperatur zu erreichen.

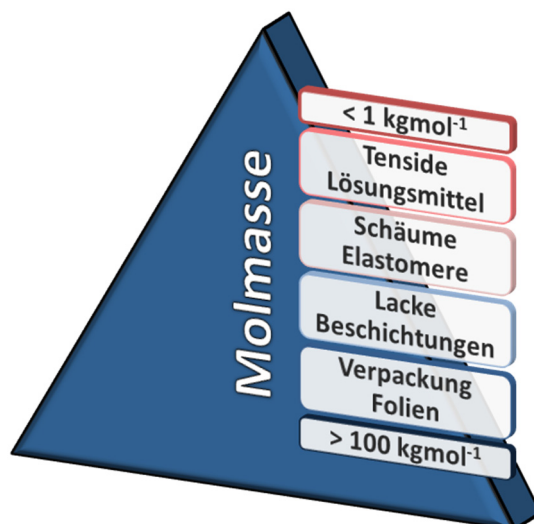
Dazu soll der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Doppel-Metall-Cyanid(DMC)-katalysierte Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid (*Schema 2.1*) systematisch untersucht werden. Dies sind Temperatur, Druck, verwendete Lösungsmittel und deren Stoffmengenanteil, die Einflüsse einer Maßstabsvergrößerung und die Konzentration des Katalysators. Diese Arbeit soll Alternativen zu den bekannten Reaktionen in z.B. superkritischem CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) aufzeigen.



**Schema 2.1:** DMC-katalysierte Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu Polypropylencarbonat

Es soll untersucht werden, ob eine Umsetzung von Propylenoxid zu Polypropylencarbonat an DMC-Katalysatoren bei möglichst milden Reaktionsbedingungen in einem Lösungsmittel zu vergleichbaren Produkten führt wie die lösungsmittelfreie Umsetzung oder die Synthese in superkritischem CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>), das sich wie ein Lösungsmittel verhält.

Die Homopolymerisation von PO steht bei Anwesenheit von CO<sub>2</sub> in Konkurrenz zur Bildung des Carbonats, da das PO und CO<sub>2</sub> beide in der Lage sind, am aktiven Metallzentrum des Katalysators zu koordinieren. Die möglichen aufeinander folgenden Koordinierungsreihenfolgen am Metall sind PO/CO<sub>2</sub> und PO/PO, wodurch sich im Verlaufe der Reaktion Teile an Polyetherstrukturen zwischen die Polycarbonatstrukturen einfügen können und kein perfekt alternierendes Polycarbonat als Produkt entsteht. Die Bildung von cyclischen Carbonaten gilt es, der Zielstellung der Arbeit folgend, möglichst gering zu halten. Zur Herstellung von cyclischem Propylencarbonat sind einfache wirtschaftlich erprobte Prozesse bekannt<sup>[24-26]</sup>.



**Abbildung 2.1:** Verwendung von Polypropylencarbonaten verschiedener Molmassen

---

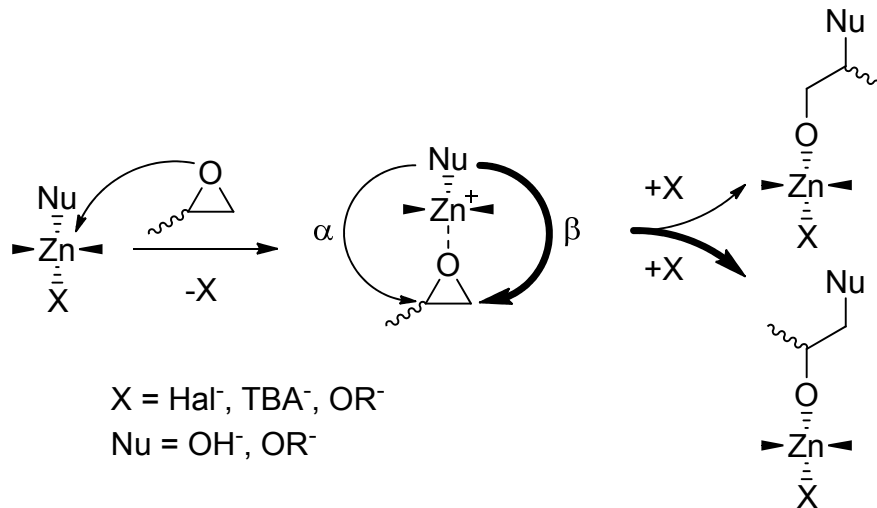
Die Bereiche der industriellen Anwendung verschiedener Copolymerisationsprodukte aus PO und CO<sub>2</sub> sind basierend auf den unterschiedlichen Kettenlängen des erhaltenen PPCs in *Abbildung 2.1* sortiert nach Kettenlänge dargestellt.

Limitierend für die Umsetzung von Kohlendioxid ist dessen thermodynamische Stabilität<sup>[27]</sup>. Eine Aktivierung kann mit hochenergetischen Verbindungen, wie z.B. Epoxiden<sup>[28]</sup> erfolgen. Diese Art der Aktivierung und Umsetzung von CO<sub>2</sub> wird in dieser Arbeit weiter verfolgt.

Die Initialisierung der Reaktion erfolgt durch Koordination des Epoxidsauerstoffs des Propylenoxids am aktiven Zink-Metallzentrum des DMC-Katalysators. Im Folgeschritt kann ein Nukleophil, welches als weiterer Ligand am Zink in räumlicher Nähe zum Alkyrling des Epoxids steht, an zwei verschiedenen Stellen angreifen.<sup>[29]</sup>

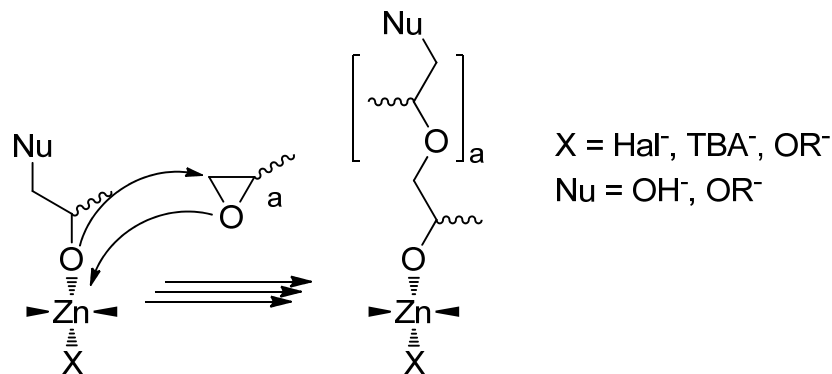
Der mögliche  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Angriff am Epoxidring ist in *Schema 2.2* dargestellt. Dieser mit der S<sub>N</sub>2-Substitution vergleichbare Mechanismus bevorzugt aufgrund der geringeren sterischen Hinderung der Methylgruppe am  $\alpha$ -C-Atom den Angriff am  $\beta$ -C-Atom.

Der Einfluss der Regioselektivität wird in den folgenden Darstellungen der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig, sondern nur für den bevorzugten  $\beta$ -Angriff und das daraus resultierende Produkt dargestellt.



**Schema 2.2:** Regioselektiver Initialisierungsschritt der Koordinierung von PO an das aktive Zn-Metallzentrum von DMC-Katalysatoren

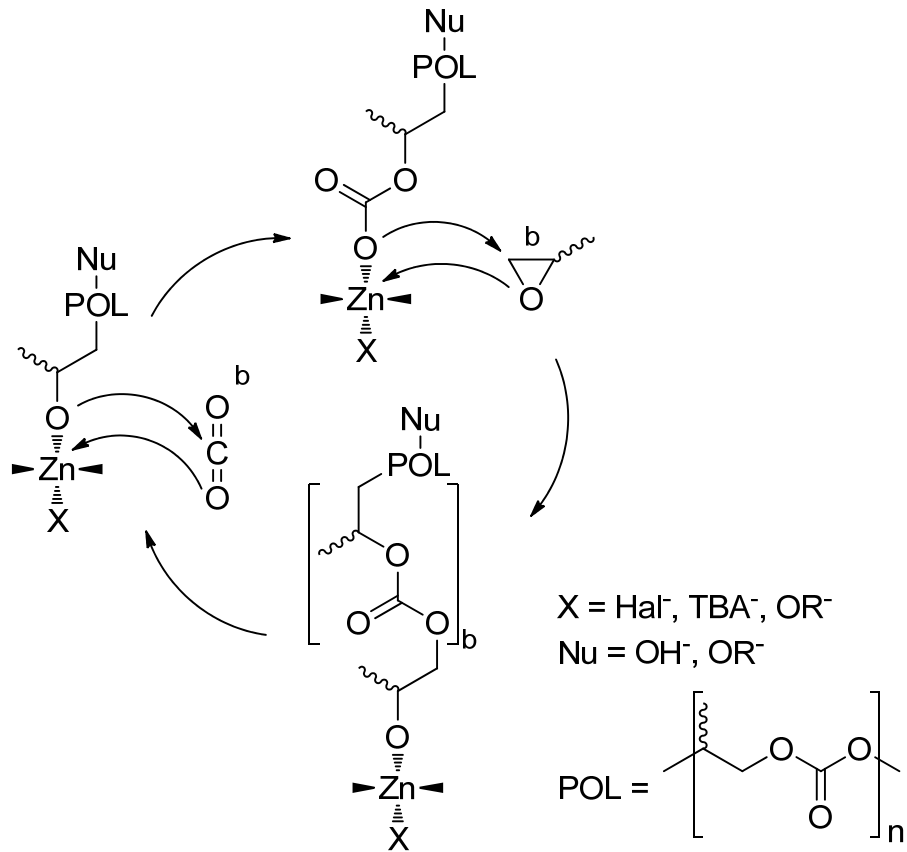
In *Schema 2.3* ist der sich wiederholende Reaktionsschritt der Homopolymerisation von PO dargestellt. Nach Regenerierung des Katalysators erhält man reines PPG, welches in Abhängigkeit von gewählten enantiomeren Edukten und der Wahl des Katalysators definierte Taktizität und Stereozentren aufweist.



**Schema 2.3:** Homopolymerisation von Propylenoxid an Zn/Co-DMC-Katalysatoren

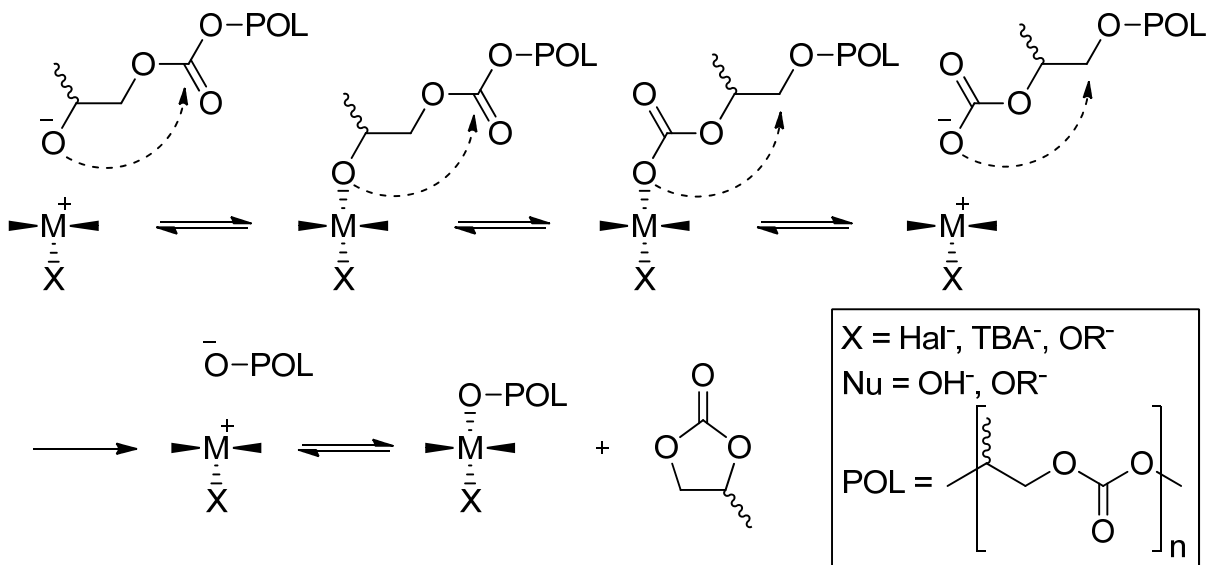
Die gleichzeitig alternierend ablaufende Koordination von  $\text{CO}_2$ , welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Copolymerisation von PO und  $\text{CO}_2$  darstellt, ist in *Schema 2.4* dargestellt. Es werden abwechselnd PO und  $\text{CO}_2$  am Metallzentrum koordiniert und bilden PPC. Die in dieser Arbeit nicht gewünschte Seitenreaktion zum cyclischen Nebenprodukt cPC kann aus der Koordination von nur einem PO gefolgt von einem  $\text{CO}_2$  und anschließender Abspaltung des Katalysatorkomplexes erfolgen.

## 2. Zielstellung



**Schema 2.4:** Bildung von alternierendem Polypropylencarbonat

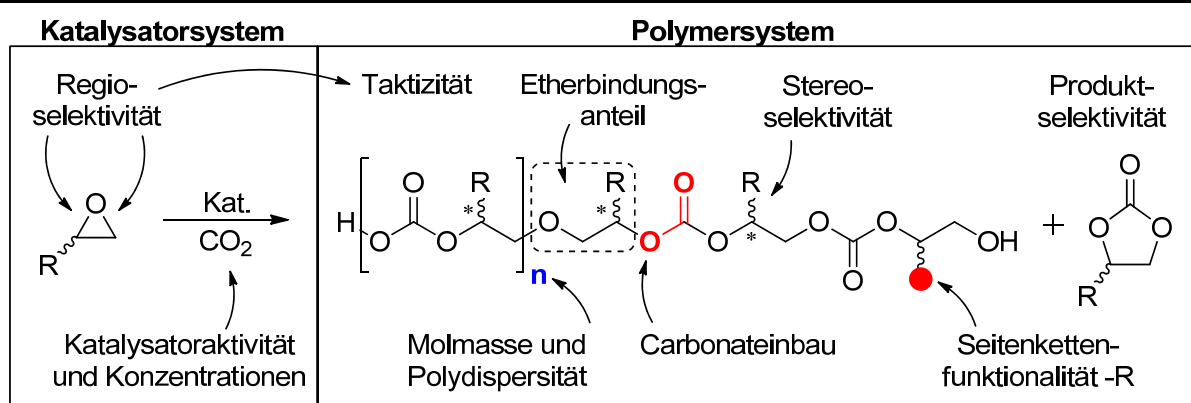
Das ungewünschte Nebenprodukt cPC kann direkt aus dem Katalysezyklus der Carbonatbildung, aber auch aus sog. „back biting“ aus langkettigen Polycarbonaten entstehen (Schema 2.5).<sup>[30, 31]</sup>



**Schema 2.5:** Seitenreaktion: Bildung von cPC über den „back biting“- Mechanismus

Bei Temperaturen unter 150 °C<sup>[32]</sup> und Entfernung der Restkonzentration an Katalysator ist PPC mehrere Monate stabil<sup>[30, 33]</sup>. Langzeitlagerung bei Raumtemperatur und nicht erfolgte Entfernung oder Desaktivierung der Katalysatorspezies führen zum Abbau des Polymers unter Bildung von cPC und einhergehend immer kurzkettingeren PPCs.<sup>[34, 35]</sup> Die daraus folgende Bildung von ungewünschten Produkten und Erhöhung der Polydispersität des Produktes soll, wenn der Fokus auf hochmolekulare Produkte gelegt ist, grundsätzlich vermieden werden.

Eine Vielzahl von Faktoren bestimmt die Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden und die daraus resultierenden Produkte. In *Schema 2.6* ist die Reaktion von Epoxiden mit einfach organischem Rest (-R) unter CO<sub>2</sub>-Druck zu allgemein Polycarbonat und cyclischem Carbonat dargestellt. Es wird deutlich, wie viele Eigenschaften des Produktes durch Wahl des Substrates, Katalysators und diverser Reaktionsparameter beeinflusst werden können.



**Schema 2.6:** Einflussfaktoren in der Ringöffnungs-Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub>

Für die folgende Betrachtung einzelner Faktoren wird basierend auf der Zielstellung der Arbeit ausschließlich Propylenoxid als Epoxid eingesetzt und untersucht.

Diese Arbeit soll den Einfluss der Variation von Druck, Temperatur, Katalysatorkonzentration, Lösungsmittelart und -menge auf das Reaktionssystem Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid an Dimetallcyanidkatalysatoren untersuchen. Vorrangiges Ziel ist es, Reaktionsparameter festlegen zu können, unter denen Polypropylencarbonat mit

- hoher Molmasse ( $M_n$  nahe  $100 \text{ kgmol}^{-1}$ )
- kleiner Polydispersität ( $PDI < 2,5$ )
- geringem Anteil Nebenprodukt im Rohprodukt ( $\omega$  (cPC)  $< 3\%$ )
- hohem Carbonatanteil im Polymer ( $f(\text{CO}_2)_{100\%} \sim 80\%$ , entspr.  $\omega$  (CO<sub>2</sub>)  $\sim 40\%$ )

reproduzierbar herzustellen ist.

### 3. Theoretische Grundlagen

#### 3.1. Historischer Hintergrund der Poly(Epoxid)-Synthese

Der Grundstein zur Copolymerisation von Epoxiden wird durch deren Homopolymerisation gelegt. 1859 wurde Ethylenoxid (EO) erstmals von *Wurtz*<sup>[36]</sup> synthetisiert. Kurz danach gelang auch die Polymerisation zu Polyethylenglycol (PEG) durch Reaktion von EO mit Wasser, bzw. Ethylenglycol mit Essigsäure. 1860 wurde nach selbigem Verfahren Propylenoxid (PO) synthetisiert und erstmalig erwähnt. Ab 1925 erfolgten weiterführende Untersuchungen durch *Union Carbide*, aber technisch interessant wurde PO als Komponente zur Herstellung von Polyurethanen erst nach dem zweiten Weltkrieg. Seitdem sind Produktion, Kapazität und Preis kontinuierlich bis auf Jahre der Rezession angestiegen<sup>[37]</sup>.

#### 3.2. Technische Herstellung von Propylenoxid

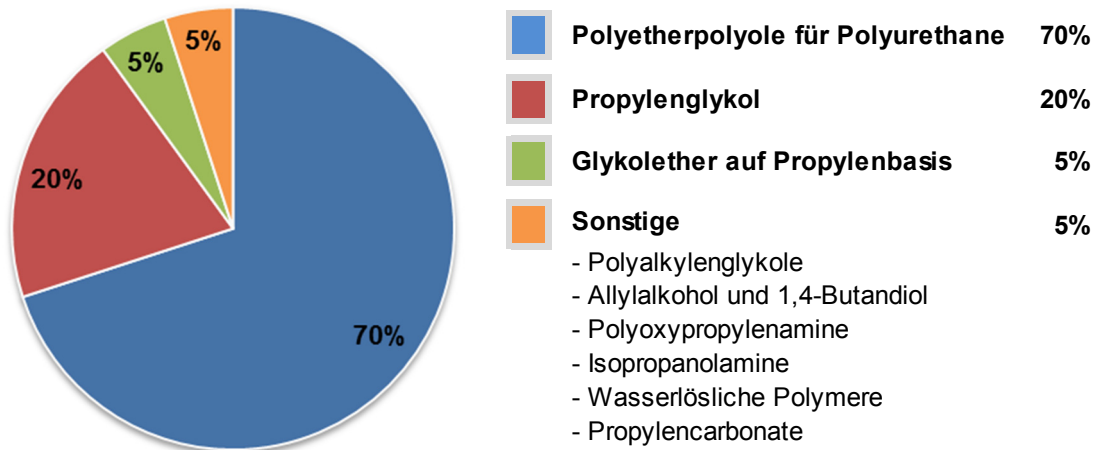
Propylenoxid (Propenoxid, PO, 1,2-Epoxypropan, Methyloxiran) ist eine wasserklare, karzinogene, brennbare und leichtflüchtige Substanz mit einem Siedepunkt von 34 °C und einem süßlichen, etherartigen Geruch. Es ist in Wasser in weiten Bereichen gut löslich und mit den meisten organischen Lösungsmitteln vollständig mischbar.

Sowohl die Polarität als auch die Ringspannung machen Propylenoxid zu einem äußerst reaktiven Molekül und ermöglichen eine einfache Ringöffnungsreaktion mit vielen verschiedenen Substanzen zu einer Vielzahl von Derivaten. Reaktionen mit aktiven Wasserstoffatomen, Chlor oder Ammoniak können sogar unkatalysiert ablaufen.

Propylenoxid wird aus Propen gewonnen und hauptsächlich zur Herstellung von wasserlöslichen Propylenglycol-Derivaten verwandt, kann aber auch als Korrosionsschutzzusatz für Pestizide, Kühlflüssigkeiten und Desinfektionsmittel Verwendung finden.

1985 belief sich die Produktion von Propylenoxid weltweit auf etwa 2,9 Megatonnen (Mt), 1991 auf etwa 4,2 Mt, 2001 ca. 4,8 Mt und 2007 rund 6,6 Mt.<sup>[38]</sup> Für 2012 ist ein Produktions- und Verbrauchsvolumen von ca. 8,2 Mt prognostiziert. Die Anteile der Hauptzielprodukte von Propylenoxid als Rohstoff sind in *Abbildung 3.1* für das Jahr 2012 dargestellt.<sup>[39]</sup>





**Abbildung 3.1:** Anteil der Hauptzielprodukte von Propylenoxid

Eine Direktoxidation von Propen mit Sauerstoff zu Propylenoxid ist zwar technisch möglich, aber unwirtschaftlich, weil die Reaktion mit einer geringen Selektivität und unter Bildung mehrere Oxidationsprodukte abläuft, die aufwändig getrennt werden müssten. Folgende Verfahren haben sich industriell durchgesetzt.

#### **Chlorhydrinverfahren:**

Beim Chlorhydrinverfahren werden aus Propen bei 30-50 °C in einer Zweiphasenreaktion mit Chlor und Wasser durch *in-situ* Erzeugung von hypochloriger Säure Chlorpropanole gebildet, welche in zwei isomeren Formen (1-Chlor-propan-2-ol, 2-Chlor-propan-1-ol) vorliegen. Durch Umsetzung mit Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und den hierin enthaltenen Hydroxidionen werden in einem zweiten Reaktionsschritt Propylenoxid und Wasser gebildet. Das hierbei entstehende Nebenprodukt Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) fällt mit 200 kg pro 100 kg Propylenoxid an und führt zu einer großen Abwasserbelastung.<sup>[39]</sup>

Der Anteil Propylenoxid, der nach dem Chlorhydrinverfahren hergestellt wird, lag 1985 weltweit bei rund 55 %, 1991 bei etwa 52 % und 2010 nur noch bei rund 34 %.

#### **Cooxidation mit organischen Hydroperoxiden / Oxiran-Verfahren:**

Bei diesen Verfahren wird Propen mit Hilfe organischer Hydroperoxide zu Propenoxid umgesetzt. Prinzipiell kann eine Vielzahl von organischen Hydroperoxiden hergestellt werden z.B. ausgehend von *iso*-Butan, *iso*-Pentan, Cyclohexan und Ethylbenzol. Aus Gründen der Verwertbarkeit und Nachfrage haben sich jedoch nur die Hydroperoxide des Cyclohexans und Ethylbenzols durchgesetzt.

### 3. Theoretische Grundlagen

---

Die Epoxidierung von Propen erfolgt bei der *Prileschajew-Reaktion* über die katalytische Umsetzung mit einem Hydroperoxid, dessen reaktive Peroxidgruppe mit der Doppelbindung des Propens reagiert. In der Styrol-Variante wird Styrol mit Sauerstoff in das entsprechende Peroxid überführt, das mit Propen zu Propylenoxid reagiert. Das parallel entstehende 1-Phenylethanol (Phenylmethylcarbinol) reagiert weiter zu Styrol, das durch Oxidation wieder in das entsprechende Peroxid umgewandelt wird. Pro Tonne produziertes Propylenoxid fallen bei diesem Verfahren ca. 1,8 Tonnen Styrol als Koppelprodukt an.

In der *iso*-Butan-Variante wird *iso*-Butan durch Oxidation in *tert*-Butylhydroperoxid überführt, das mit Propen zu PO und *tert*-Butanol reagiert. Das *tert*-Butanol kann anschließend durch Dehydratisierung in *iso*-Buten und dieses durch Hydrieren wieder in *iso*-Butan zurückgeführt werden.

#### **Flüssigverfahren mit Wasserstoffperoxid: HPPO-Verfahren:**

Im HPPO-Verfahren (*hydrogen peroxide propylene oxide*) wird, der Prileschajew-Reaktion ähnlich, Propylen mit Wasserstoffperoxid umgesetzt. Da als einziges Nebenprodukt Wasser entsteht, gilt dieses Verfahren als besonders wirtschaftlich und umweltfreundlich. Es benötigt eine vorgeschaltete Anlage zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, aber muss im Gegensatz zu den anderen Verfahren keine Infrastruktur oder Märkte für Nebenprodukte aufweisen.

Die koreanische SKC hat in Ulsan (Südkorea) im Jahr 2008 die weltweit erste großtechnische Anlage zur Herstellung für Propylenoxid nach dem *Evonik/Uhde-HPPO*-Verfahren in Betrieb genommen. Die Anlage hat eine Kapazität von 100.000 Tonnen jährlich. Eine weitere, deutlich größere Anlage, die ein ähnliches Verfahren nutzt, wurde 2008 in Antwerpen errichtet und wird gemeinsam von *BASF* und *Dow Chemical* mit einer Kapazität von 300.000 Tonnen jährlich betrieben.

#### **Enantiomerenreines Propylenoxid:**

Für die Synthese von Propylenoxidenantiomeren wird vom (R)- bzw. (S)-Alanin ausgehend das jeweilige Alanin unter Retention mit Natriumnitrit und Salzsäure zur 2-Chlorpropionsäure umgesetzt. Nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol und Ringschluss mittels Natriumhydroxid wird unter Inversion das (S)- bzw. (R)-Propylenoxid gebildet.

Die Entwicklung der Preise für PO ist über die letzten Jahre direkt mit dem Rohölpreis (siehe Einleitung: *Abbildung 1.1*) verknüpft, da zurzeit keine andere günstigere Rohstoffquelle zur vorwiegenden Herstellung von PO aus Propen genutzt wird.

#### 3.3. Katalysatorsysteme

Die Entwicklung von Katalysatorsystemen für die Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> hat historisch ihren Ursprung in den bekannten Systemen für die Homopolymerisation von PO. Die Anfang der 1970er Jahre hieraus entwickelten einfachen Metallsalzkatalysatoren zeigten auch Aktivität in der Herstellung von Polycarbonaten. Die anfangs minderwertige Qualität der Produkte, als auch der fehlende Markt für Polycarbonate als Rohstoff, sorgte für eine langsame Entwicklung der Forschung und Optimierung dieser Katalysatorsysteme.

Bis Anfang der 1990er Jahre wurden hauptsächlich heterogene Katalysatorsysteme entwickelt. Die Herstellung von PPC mit CO<sub>2</sub> als Substrat wurde erst zum Jahrtausendwechsel mit der neuen Auffassung von Nachhaltigkeit neu etabliert.

Seither sind eine Vielzahl homogener und heterogener Systeme<sup>[40]</sup> mit herausragenden Eigenschaften entwickelt worden. Dennoch existiert bis heute noch kein System, welches die Aktivität und Stabilität eines heterogenen Systems mit der Selektivität und Produktqualität eines homogenen Systems kombiniert.

##### 3.3.1. Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von PO

Die ringöffnende Polymerisation von PO kann anionisch (Basen-katalysiert), kationisch (Säure-katalysiert) oder koordinativ erfolgen.

**Anionische Systeme:** Die anionische Polymerisation von Epoxiden folgt den für Kettenwachstumsreaktionen charakteristischen Reaktionsschritten Initiierung, Wachstum, Kettenübertragung und Kettenabbruch. Als Katalysatoren werden häufig Alkalialkoholate eingesetzt, die durch eine vorgelagerte Reaktion aus dem Hydroxid (z. B. KOH) und einem entsprechenden Alkohol erhalten werden. Weiterhin sind Lewis-Basen in polaren Systemen wie z. B. Alkalimetallalkoholate, -hydroxide oder -hydride, Metallketyle, Amine, Phosphine oder Grignard-Verbindungen als Katalysatorsysteme nutzbar.

Als Starter eignen sich di- und trifunktionelle Alkohole wie Polypropylenglykol, Polyethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaeritritol sowie Saccharose und Zuckeralkohole, z. B. Sorbitol. Für bestimmte Zwecke können auch Diamine und Aminoalkohole als Starter-Komponenten eingesetzt werden. Ein Nachteil dieser Systeme ist die Möglichkeit der Bildung endständiger ungesättigter Polyether durch Bildung von Alkoholaten in einer Abbruchreaktion.

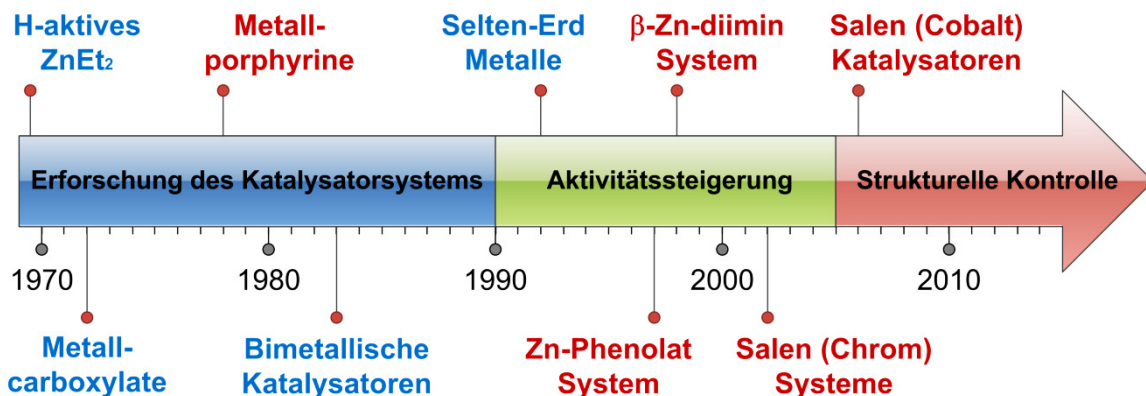
### 3. Theoretische Grundlagen

**Kationische Systeme:** Als kationische Initiatoren können sowohl Brönsted-Säuren als auch Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{BF}_3$  fungieren, die durch Aktivierung der Lewis-basischen Etherbindung das Kettenwachstum vorantreiben. Der Kettenwachstumsschritt kann dabei sowohl über das aktive Monomer als auch das aktivierte Kettenende des Polymers vonstattengehen. Die wachsende Polymerkette kann eine Reihe von Nebenreaktionen eingehen, wobei vor allem die Bildung zyklischer Oligomere wie z.B. von Dioxanderivaten auftritt.

**Koordinative Systeme:** Der koordinative Mechanismus stellt eine Kombination der anionischen und kationischen Polymerisation dar, da ihm eine Koordination des Epoxid-Sauerstoffs am Lewis-sauren Metallzentrum und ein nachfolgender Angriff des Alkoxids durch ein Nukleophil zugrunde liegt. Koordinative Katalysatoren sind von großem industriellen Interesse, da sie hohe Aktivität, Regio- und Stereoselektivität ermöglichen, sowie wenig Nebenreaktionen und somit eine enge Molekularmasseverteilung aufweisen. Eine der bekanntesten Polymerisationsreaktionen mit koordinativen Katalysatorsystemen ist die Ziegler-Natta-Katalyse. Hierbei wurde 1953 die Reaktion von Ethen mit Triethylaluminium bei Raumtemperatur und niedrigem Ethen-Druck zu hochmolekularem Polyethylen entdeckt.

#### 3.3.2. Koordinative Katalysatoren für die Copolymerisation von PO und $\text{CO}_2$

Auf der Basis der Homopolymerisation von Propylenoxid entwickelte *Inoue et al.* in den späten 1960er Jahren eine Copolymerisation von PO mit  $\text{CO}_2$ .<sup>[1, 2]</sup> Es wurden anfänglich bereits bekannte koordinative Systeme eingesetzt, bis dato aber eine Vielzahl neuer heterogener und homogener Katalysatorsysteme entwickelt<sup>[41-43]</sup>. Die Entwicklung der koordinativen Katalysatorsysteme für die Copolymerisation von PO und  $\text{CO}_2$  ist in *Abbildung 3.2* dargestellt<sup>[44]</sup>.



**Abbildung 3.2:** Historische Entwicklung von koordinativen Katalysatorsystemen für die Co-polymerisation von PO und  $\text{CO}_2$  (Heterogene Systeme, Homogene Systeme)

Homogene Katalysatorsysteme zeigen hervorragende Aktivitäten bei langer Reaktionszeit. Sie können außerdem auch leicht aus den Produkten durch Extraktion entfernt werden und verhindern einen späteren Produktabbau. Negative Aspekte der Beurteilung der Produktqualität sind Verfärbungen<sup>[45]</sup> der erhaltenen PPCs und niedrige zu erreichende Molmassen.

Heterogene Systeme zeigten in der Entdeckungsphase noch keine herausragenden Eigenschaften. Reaktionszeit und Aktivität sind hier je nach System unterschiedlich. Einfache Systeme mit Zink als Metallzentrum sind kostengünstig, haben aber geringe Aktivität bei langer Reaktionszeit. Die Entwicklung von Selten-Erd Katalysatoren<sup>[46]</sup> konnte die zu erreichende Molmasse des Produktes deutlich steigern, senkte aber die Aktivität, während bimetallische Katalysatoren hervorragende Aktivität bei geringerer Produktqualität und erhöhter Reaktionszeit mit sich bringen.

**Tabelle 3.1:** Überblick über Katalysatorsysteme zur Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub><sup>[45]</sup>

Kategorie	Typische Katalysatoren	Eigenschaft
Homogene Katalysatoren	Metal-Porphyrine, Zink $\beta$ -Diiminat, Zinc und Cadmium Phenoxide, Metall-Salen oder -Salan Komplexe	1) Hohe katalytische Aktivität, aber lange Reaktionslaufzeiten 2) Eindeutige Katalysatorzusammensetzung 3) Salen- und Porphyrin-Komplexe führen zu ungewünschten Produktverfärbungen 4) Meist Molmassen kleiner 100 kgmol <sup>-1</sup>
Heterogene Katalysatoren	ZnEt <sub>2</sub> - H-aktiviert	Geringe katalytische Aktivität
	Zink-Carboxylate	1) Einfache Herstellung und geringe Kosten 2) Lange Reaktionslaufzeiten
	Doppel-Metall-Cyanid Komplexe	1) Hohe katalytische Aktivität 2) Polymere mit kleinem M <sub>n</sub> und geringem CO <sub>2</sub> -Einbau
	Ternäre Selten-Erden Systeme	1) Hohe M <sub>n</sub> über 100 kgmol <sup>-1</sup> in kurzer Zeit 2) Verbesserung der katalytischen Aktivität erforderlich

Ein Überblick über die Vor- und Nachteile verschiedener Katalysatorsysteme, Aktivität und Produkteigenschaften ist in *Tabelle 3.1* zusammengestellt. Deutlich wird, dass kein System existiert, welches alle gewünschten Produkteigenschaften erreicht, sondern mit der Erfüllung einzelner Ziele häufig eine Qualitäts- oder Aktivitätsminderung an anderer Stelle einhergeht.

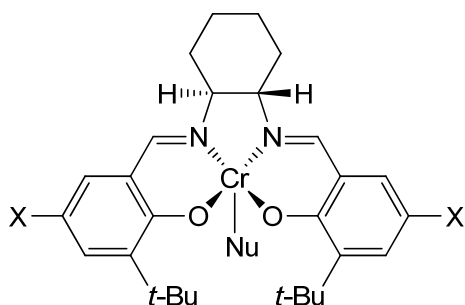
### 3. Theoretische Grundlagen

---

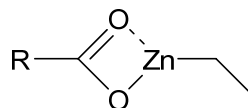
#### 3.3.2.1. Homogene Systeme

Homogene Katalysatorsysteme setzen sich im Vergleich mit heterogenen Katalysatoren durch bessere Mischbarkeit und Verteilung innerhalb der sich bildenden hochmolekularen Produkte ab. Hierdurch können deutlich höhere Aktivitäten und in den meisten Fällen auch hohe Carbonatanteile erreicht werden. Manche dieser Systeme sind auf die Synthese von cyclischem Propylencarbonat (cPC) optimiert<sup>[47]</sup>, welches für die Aufgabenstellung dieser Arbeit nicht relevant ist.<sup>[48]</sup> Nachteile des Systems sind lange Reaktionszeiten und ungewünschte Verfärbung des Produktes<sup>[45]</sup>.

Als chelatisierende Organobrücken werden verschiedenste Organo-Makrocyclen verwendet. Die aktuell meistverwendeten Katalysatoren sind einkernige Salenkomplexe von Al(III), Cr(III)<sup>[49-51]</sup> (*Struktur 3.1*) und Co(III)<sup>[52-55]</sup> mit Aminen oder Ammonium- oder Phosphonium-halogeniden als Cokatalysatoren<sup>[56, 57]</sup>, sowie zweikernige Salenkatalysatoren<sup>[24]</sup>. Auch Zink kann in Organogerüsten koordiniert und aktiviert werden<sup>[58-61]</sup>. Seither wurden vielfältige Katalysatorstrukturen sowie die Einflüsse der Ligandvariationen auf die Produktverteilung und Polymereigenschaften untersucht.<sup>[62, 63]</sup>



**Struktur 3.1:** Beispiel eines homogenen Cr(III)-Salen Katalysators



**Struktur 3.2:** Einfache Darstellung eines heterogenen Zink-Carboxylates

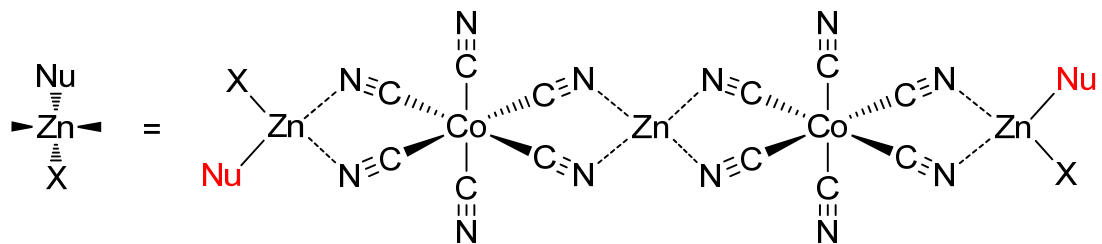
#### 3.3.2.2. Einfache heterogene Metall-Salz Katalysatoren

Beispiele für einfache heterogene Metall-Salz Katalysatoren<sup>[64]</sup> der frühen Entwicklung von Katalysatoren für die Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> sind Di-Ethyl-Zink-Systeme<sup>[65]</sup> und Zink-Carboxylate<sup>[66]</sup> (*Struktur 3.2*) oder Zink-Glutarate<sup>[67]</sup>. Obwohl die Entwicklung dieser Systeme mehr als 40 Jahre zurückliegt, gibt es immer wieder neue Ansätze, diese Grundsysteme neu zu beurteilen und zu verbessern, da die Copolymerisationsaktivität bei sehr geringen Drücken (1–10 bar(a) CO<sub>2</sub>) und niedrigen Reaktionstemperaturen (25-100 °C) zu erreichen ist<sup>[68]</sup>.

## 3.3.2.3. DMC-Katalysatoren

Doppel-Metall-Cyanid-Katalysatoren wurden Anfang der 1970er Jahre entwickelt<sup>[69]</sup>. Die nebeneinander aus wässrigen Lösungen von Metallhalogeniden und Hexacyanometallaten in Anwesenheit von koordinierenden Organoligandsystemen gefällten Metallkomplexe<sup>[70-72]</sup> zeigen eine herausragende Aktivität für die Homopolymerisation von PO unter Bildung von langen Polymerketten nahezu gleicher Länge und somit gleichem Molekulargewicht und niedriger Polydispersität.<sup>[73]</sup>

Die Copolymerisation mit dem zusätzlichen Substrat CO<sub>2</sub> konnte ebenfalls sehr bald danach durchgeführt werden, zeigte aber produktseitig noch keine herausragenden Anwendungseigenschaften neben den historisch zeitgleich entwickelten Kunststoffkonkurrenten und wurde lange Zeit nicht verfolgt. Neben der wässrigen Fällung sind die Herstellung von DMC-Katalysatoren aus Verreibungen und wasserunlöslichen Komponenten beschrieben worden<sup>[74-76]</sup>.



X = Hal<sup>-</sup>, TBA, RO<sup>-</sup>

Nu = RO<sup>-</sup>, Hal<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>

**Struktur 3.3:** Struktur und mögliche Ligandsysteme an Zn/Co-DMC-Katalysatoren

Das entstehende katalytische System ist ohne Verwendung eines Organo-Ligandsystems während der Fällung hoch kristallin<sup>[77]</sup>, aber für die Epoxidsynthese nahezu inaktiv. Durch Zugabe von Organo-Liganden während der Fällung des Katalysators werden kristallin-amorphe Strukturen geschaffen, welche aktive Zentren zur Polymerisation von Epoxiden bieten.<sup>[78, 79]</sup> Häufig verwendete Ligandsysteme sind Alkohole<sup>[80]</sup> und Hydroxyfunktionelle Polymere (z.B. PPG, PEG). In den meisten Fällen wird *t*-Butanol (TBA) verwendet.

Neuere Untersuchungen zum Einfluss der Kristallinität zeigen, dass auch unter hochkristallinen Bedingungen hohe Aktivitäten und Ausbeuten an Organo-Ligand-DMC-Komplexen möglich sein sollen<sup>[81]</sup>.

### 3. Theoretische Grundlagen

---

Es existieren auch zahlreiche Untersuchungen und Patente<sup>[82-89]</sup> zur Steigerung von Aktivität und Ausbeute durch Zugabe von Salzen<sup>[90]</sup> oder Komplexbildnern<sup>[91-95]</sup>. Durch Variation der Zugabe von TBA, Dioxan, Dimethoxyethan (DME) oder 1-Methoxy-2-propanol (MPP) kann die Kristallinität und somit die Aktivität des DMC-Katalysators gesteuert werden. Auch ein Überschuss von  $ZnCl_2$  wirkt sich auf die katalytische Aktivität des Systems aus. Organoliganden erhalten während der Fällung des DMCs aktive Zentren, die für die Koordinierung von z.B. Propylenoxid ideal sind und eine amorphe Struktur des Katalysators bilden.

Außerdem kann die Variation des Metalls im Gerüst<sup>[96, 97]</sup> die katalytischen Eigenschaften deutlich beeinflussen. Es ist das Ziel, Schwermetalle wie Cobalt durch z.B. Eisen<sup>[98, 99]</sup> zu ersetzen. Hierbei rückt unter anderem immer wieder die Senkung der Toxizität und damit verbunden die Grenzwerte des Gehaltes an Schwermetallen in Produkten für den Endverbraucher bei derlei Metall-Substitution in den Fokus. Die resultierenden Zn/Fe-DMC-Katalysatoren können bis heute allerdings noch nicht die gleiche Aktivität wie Zn/Co Systeme erreichen.<sup>[100]</sup>

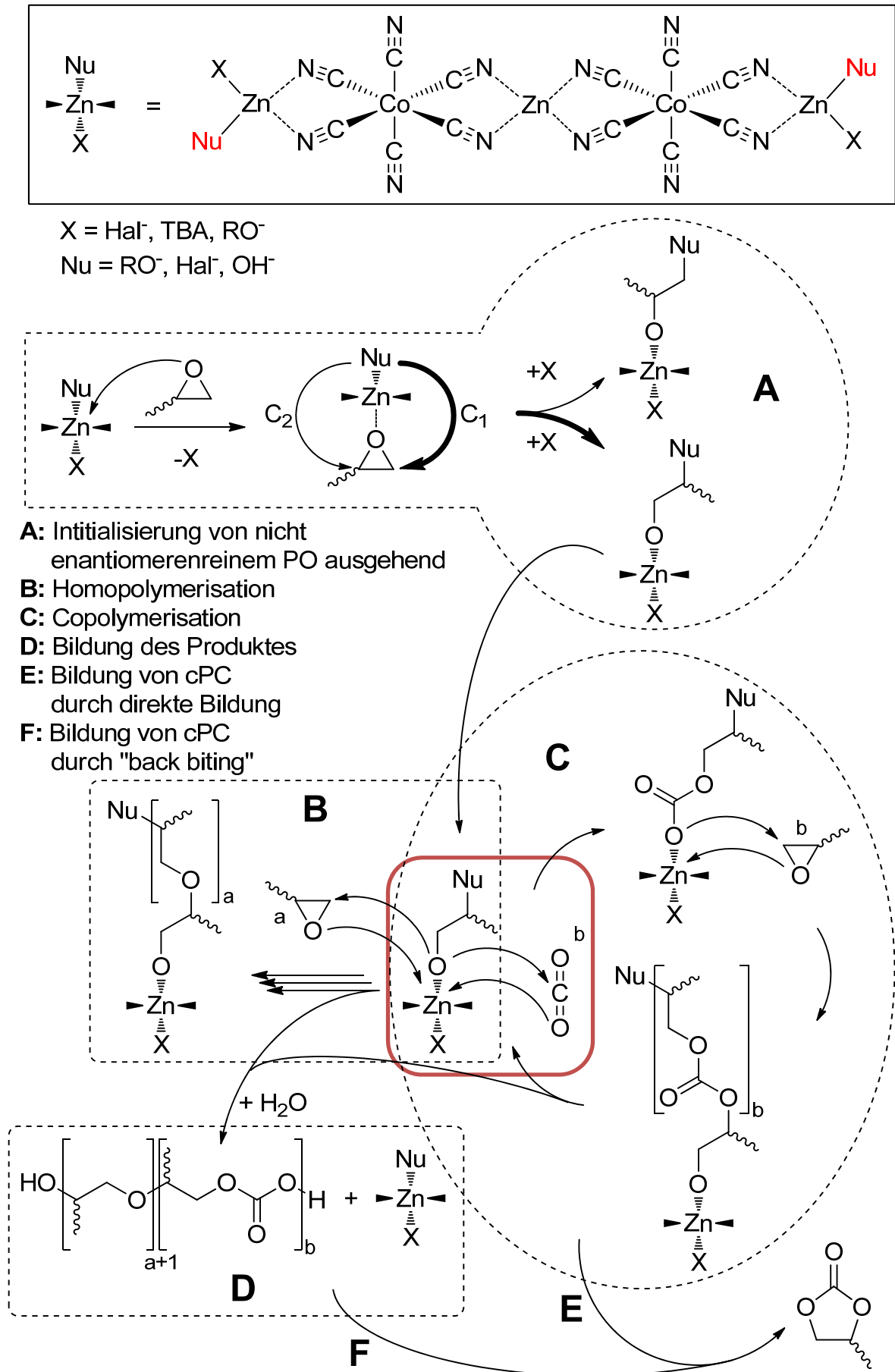
#### 3.4. Koordinative Ringöffnungs-Copolymerisation von PO und $CO_2$

Zunächst sollen die Teilschritte der koordinativen DMC-katalysierten Reaktion von PO und  $CO_2$  detailliert dargestellt werden. Im Folgekapitel wird die zur vollständigen Charakterisierung verwendete Analytik beschrieben.

Die in der Zielstellung bereits dargestellten Einzelschritte des Katalysezyklus sind in *Abbildung 3.3* vollständig erfasst. Der initialisierende Schritt der Polymerisation ist die Koordination eines freien Propylenoxids oder Starters mit z.B. Hydroxylfunktion am Zink des DMC-Katalysators (**Teilschritt A**). Das Zink (II) im DMC mit 18 Valenzelektronen (VE) bildet hierbei unter Abspaltung eines Liganden eine aktive 16 VE-Spezies, welche den Sauerstoff eines Propylenoxids koordiniert.

Nach  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Ringöffnung des Oxiranrings können weitere Koordinationen und Eingliederungen von jeweils PO oder  $CO_2$  an dieser aktiven Spezies erfolgen. Die Homopolymerisation von PO wird in **Teilschritt B**, die Copolymerisation PO +  $CO_2$  in **Teilschritt C** beschrieben. Der rot hinterlegte Kasten zeigt den Koordinierungsschritt des  $CO_2$ . Diese Arbeit soll die Optimierung dieses Schrittes untersuchen. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Abspaltung des PPCs unter Freigabe der Katalysatorspezies. Hierbei wird Dialkohol als Endfunktion gebildet. Unter Anwesenheit von Wasser bildet sich der Dialkohol (Diol). Direkt aus dem **Teilschritt E**, bzw. aus „back biting“ am PPC unter Anwesenheit aktiver Katalysatorspezies kann cyclisches Propylencarbonat (cPC) als Nebenprodukt entstehen.



Abbildung 3.3: Teilschritte der DMC-katalysierten Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>

### 3. Theoretische Grundlagen

---

#### 3.5. Eigenschaften und Struktur von Polypropylencarbonat (PPC)

Reines hochmolekulares PPC hat eine Zersetzungstemperatur von  $>250\text{ °C}$  ( $523\text{ K}$ )<sup>[101]</sup> und ist vollständig bioabbaubar<sup>[102-105]</sup>. Typische Anwendungen sind z.B. sog. Opferkleber in der Herstellung von keramischen Isolierungen und elektronischen Bauteilen. Das aufgebrachte PPC wirkt so lange nicht elektrisch leitend, aber klebend, bis es bei Temperaturen von  $>300\text{ °C}$  rückstandsfrei zersetzt wird.<sup>[106]</sup>

Der Einsatz von Folien ist in landwirtschaftlichen Anwendungen als Treibhausfolie möglich. Durch die vollständige Verrottung innerhalb einer Saison müssen die verwendeten Folien nicht von der Ackerfläche entfernt werden und es entsteht somit kein zusätzlicher personeller Aufwand und es ist keine Entsorgung von Abfällen nötig.

**Tabelle 3.2:** Herstellung von Polypropylencarbonat im industriellen Maßstab<sup>[45, 107]</sup>

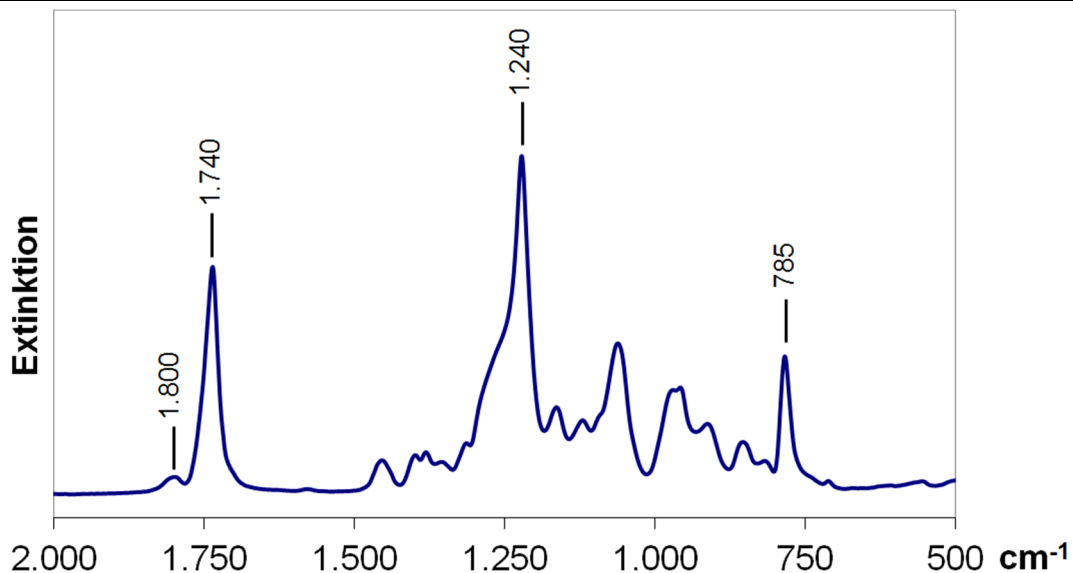
Firma	Standort	Maßstab	Anwendung	Technologieanbieter
Empower Materials	New Castle, USA	Unbekannt	Opferkleber	Unklar
Novomer	Ithaca, USA	Unbekannt	Opferkleber	Cornell University
Mengxi High-tech Group	Inner Mongolia, China	1.000 t	Medizinische Verbände, Verpackungsfilme	Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, CN1257753, US6815529, JP2004263168
China National Offshore Oil Company	Hainan, China	5.000 t	Medizinische Verbände, Verpackungsfilme	Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences
Jinlong Chemical Company	Jiangsu, China	1.000 t	Rohmaterial zur Herstellung von Polyurethanen	Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences
SK Energy	Planung der Produktion von CO <sub>2</sub> -basierten Polymeren in 2011			
Bayer Technology	Hauptfokus Polyether-Polycarbonat-Polyol-Produktion, Forschungsstadium			

PPCs werden industriell im Megatonnen-Maßstab und zu großen Teilen in China produziert. *Tabelle 3.2* zeigt verschiedene Standorte, deren Größen, sowie Verwendung der Produkte und die Herkunft der Technologie. Die Produkte von Jinlong Chemical Company und Bayer Technology sind im niedrigen Molmasse- und wahrscheinlich auch Carbonatanteilbereich anzutreffen. Die Produkte sind niedrig viskos und können z.B. direkt als *Backbones* zur Herstellung von Polyurethanen über Isocyanatkupplungen weiterverwendet werden.

Die direkte Verwendung von reinem hochmolekularem PPC ist in Bauteilen oder Oberflächen aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur von 40 °C (313 K) häufig nicht möglich<sup>[108]</sup>. Dies kann durch Modifizierung des Produktes in „Blends“ (Polymermischungen) oder durch „Endcapping“ (Polymerendfunktionalisierung) beeinflusst und gezielt gesteuert werden<sup>[109-113]</sup>.

### IR-Spektren

Die qualitative Analyse der IR-Banden gibt deutliche Signale der Carbonat Streckschwingung bei 1.740 und 1.240  $\text{cm}^{-1}$  für PPC, sowie 1.800 und 785  $\text{cm}^{-1}$  für cPC. Die charakteristischen Banden von PO liegen bei 842, 1.415 und 3.000  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die Bande bei 3.000  $\text{cm}^{-1}$  meist durch die Materialart der ATR- Sonde oder des Lichtleiters deutlich an Intensität verliert. Es erfolgt daher ausschließlich eine Auswertung des Fingerprintbereichs zwischen 800 und 1.800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 3.4:** IR-Spektrum von P(co-PC, co-PO) und Restanteil an cPC (Rohprodukt)

**PPC:** 1.740  $\text{cm}^{-1}$ , 1.240  $\text{cm}^{-1}$ ; **cPC:** 1.800  $\text{cm}^{-1}$ , 785  $\text{cm}^{-1}$ ; **PO:** 847  $\text{cm}^{-1}$ , 1.415  $\text{cm}^{-1}$

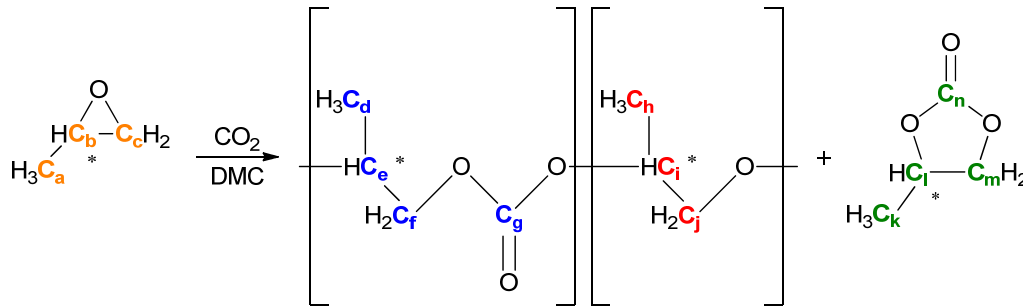
Die Referenzspektren von PO, cPC,  $\text{CO}_2$ , DMC und DCM sind im Anhang (*Kapitel 8.2.2*) dargestellt.

ATR-IR-Spektren wurden grundsätzlich nach Abschluss jeder Reaktion angefertigt, da sie eine schnelle qualitative Aussage über die Produktzusammensetzung ermöglichen. *In-situ* IR-Messungen konnten nur für ausgewählte Reaktionen bei kleinen Reaktionsdrücken durchgeführt werden.

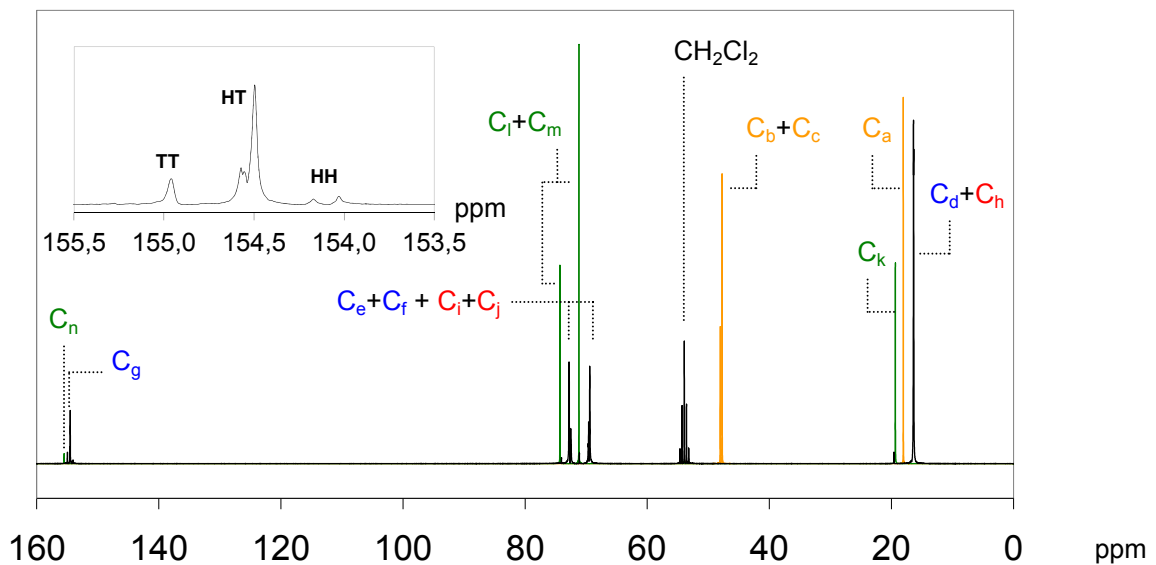
### 3. Theoretische Grundlagen

#### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden unter  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung aufgenommen. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, wobei das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als „Lock“ und interner Standard relativ zu TMS verwendet wurde:



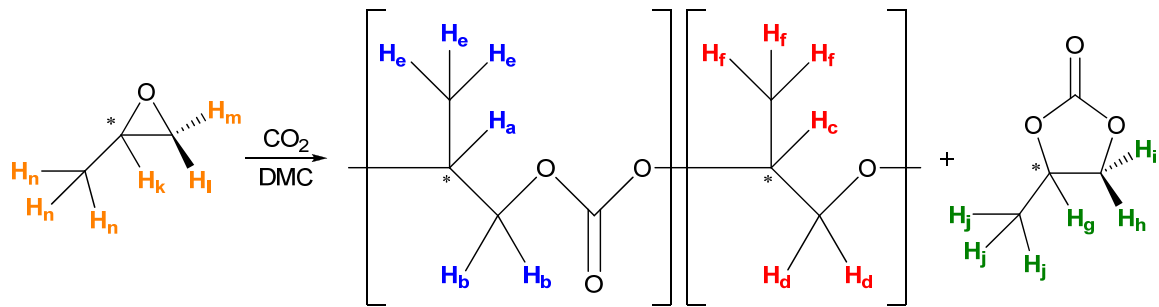
**Schema 3.1:** Reaktion von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu P(co-PC, co-PO) und cPC (C-Differenzierung)



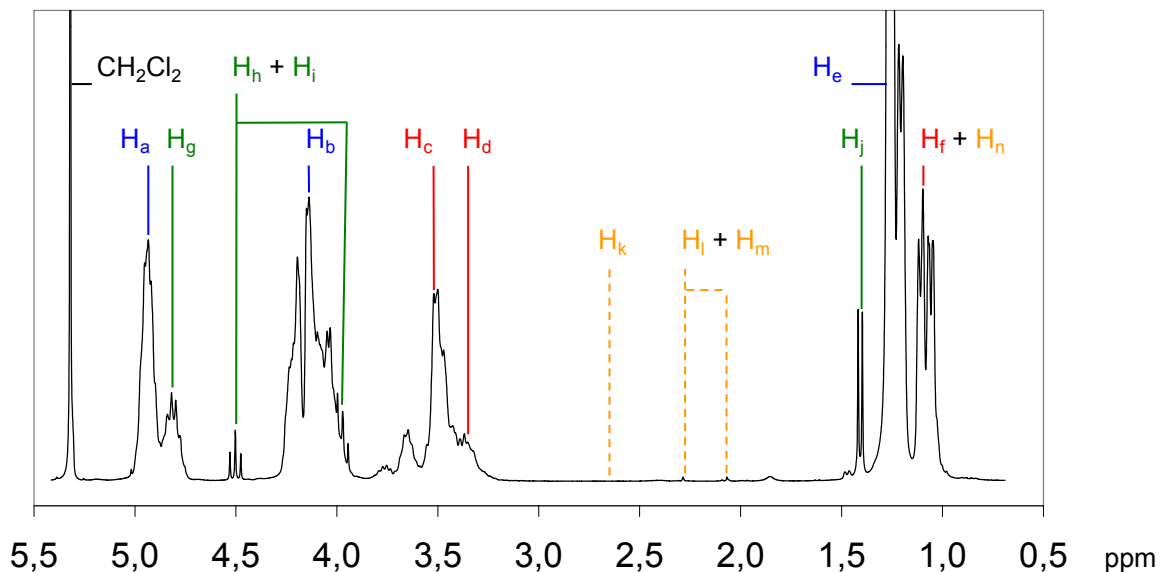
**Abbildung 3.5:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von PPC, cPc und PO (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Die Analyse des  $^{13}\text{C}$ -NMR lässt außerdem eine Auswertung der in *Schema 2.2* dargestellten Regioselektivität der PO-Ringöffnung zu. Hierzu werden die Resonanzen zwischen 154 und 155 ppm ausgewertet. Die Signale liefern eine Aussage über die Regioregularität im Polymer. Man kann bei 154,0 und 154,2 ppm die Head-Head-Anordnung auswerten, bei 154,5 und 154,6 ppm Head-Tail und 154,9 bis 155,0 ppm Tail-Tail. Hierauf wird in *Kapitel 3.5.2* näher eingegangen.

Um die Polymerstruktur von PPC zu charakterisieren, werden bevorzugt  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Auswertung herangezogen, da diese schnell mit guter Auflösung zu erhalten sind und zugleich eine quantitative Analyse über die Resonanzflächen zulassen. Um integrierbare  $^{13}\text{C}$ -Spektren ( $^{13}\text{C-IG}$ ) zu erhalten, ist aufgrund der erhöhten Zyklenzahl eine hohe Messdauer erforderlich.



**Schema 3.2:** Reaktion von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu P(co-PC, co-PO) und cPC (H-Differenzierung)



**Abbildung 3.6:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Zuordnung der Signale von PPC (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*Abbildung 3.6*) zeigt beispielhaft die charakteristischen Signale vom P(co-PC, co-PO) Copolymer mit einem Anteil von cPC und Spuren von PO, welches vom Rohprodukt einer PO/ $\text{CO}_2$ -Copolymerisation aufgenommen wurde. Die detaillierten Resonanzdaten aller Reaktionsteilnehmer im  $^1\text{H-NMR}$  sind im Anhang (*Kapitel 8.2.1*) zu finden.

### 3. Theoretische Grundlagen

---

#### 3.5.1. Carbonatanteilbestimmung über $^1\text{H-NMR}$

Zur Charakterisierung des  $\text{CO}_2$  bzw. Carbonatanteils im Polymer werden verschiedene Größen herangezogen. Der Faktor  $f(\text{CO}_2)$  definiert den Gehalt an  $\text{CO}_2$  im Verhältnis zu Monomereinheiten im Polymer. In der Literatur werden zwei Varianten beschrieben.

Häufig wiederzufinden ist die Variante, den prozentualen Anteil  $\text{CO}_2$  an allen Eduktteilen darzustellen. Reines PPC besteht aus zwei Eduktteilen, reines PPO aus einem. Für reines alternierendes PPC resultiert ein Maximalwert von 50%, daher die Kennzeichnung  $f(\text{CO}_2)_{50\%}$ .<sup>[114]</sup>

---

$$f(\text{CO}_2)_{50\%} = \frac{\text{CO}_2}{2 \cdot \text{PPC} + \text{PPO}} \leq 50\%$$

**Formel 3.1:** Definition von  $f(\text{CO}_2)_{50\%}$

---

Eine andere Möglichkeit ist,  $\text{CO}_2$  im Verhältnis zu PO im Produkt darzustellen (*Formel 3.4*). Es resultiert für reines alternierendes PPC ein Maximalwert von 100%, welches auch hier wieder im Index  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$  kenntlich gemacht wird.<sup>[115]</sup> In dieser Arbeit wird ausschließlich  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$  zur Angabe des Carbonatgehaltes verwendet.

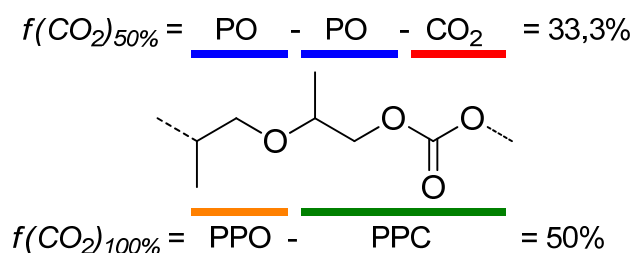
---

$$f(\text{CO}_2)_{100\%} = \frac{\text{CO}_2}{\text{PPC} + \text{PPO}} \leq 100\%$$

**Formel 3.2:** Definition von  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$

---

In *Schema 3.3* ist die unterschiedliche Möglichkeit der Auswertung schematisch für ein Polypropylencarbonat mit  $f(\text{CO}_2)_{50\%} = 33,3\%$  und  $f(\text{CO}_2)_{100\%} = 50\%$  dargestellt.



**Schema 3.3:** Beispiel für die unterschiedliche Berechnung des Carbonatgehaltes von Poly(co-propylenoxid, co-propylencarbonat) mit dem Verhältnis PPG:PPC = 1:1

---

**<sup>1</sup>H NMR Analytik zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Rohproduktes:**

Die für P(co-PC, co-PO) charakteristischen Signale liegen bei:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ 4,9 [1H, CH (**H<sub>a</sub>**)], 3,9-4,3 [2H, CH<sub>2</sub> (**H<sub>b</sub>**)],  
3,2-3,8 [3H, CH<sub>2</sub>, CH (**H<sub>c</sub>**, **H<sub>d</sub>**)], 1,3 [3H, CH<sub>3</sub> (**H<sub>e</sub>**)], 1,1 [3H, CH<sub>3</sub> (**H<sub>f</sub>**)].

Weiterhin sind die Signale für cPC als Nebenprodukt zu finden:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ 4,8 [1H, CH (**H<sub>g</sub>**)], 4,5 [1H, CH (**H<sub>h</sub>**)],  
4,0 [1H, CH (**H<sub>i</sub>**)], 1,4 [3H, CH<sub>3</sub> (**H<sub>j</sub>**)].

Ein Referenzspektrum von reinem PO liefert Signale bei:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ 2,6 [1H, CH (**H<sub>k</sub>**)],  
2,1-2,3 [2H, CH, CH (**H<sub>l</sub>**, **H<sub>m</sub>**)], 1,1 [3H, CH<sub>3</sub>(**H<sub>r</sub>**)].

In der Auswertung von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zur Carbonatbestimmung werden die zwischen 3,0 und 5,2 ppm liegenden Signale für P(co-PC, co-PO) und cPC ausgewertet. Durch Integration der Signale 4,9-5,0 (**H<sub>a</sub>**, **H<sub>g</sub>**); 4,5 (**H<sub>h</sub>**); 3,9-4,3 (**H<sub>b</sub>**, **H<sub>i</sub>**) und 3,2-3,8 (**H<sub>c</sub>**, **H<sub>d</sub>**) lässt sich das Verhältnis PPC zu PPO zu cPC bestimmen. Da die Integralflächen von **H<sub>g</sub>**, **H<sub>h</sub>** und **H<sub>i</sub>** identisch sind, werden von den Integralflächen 4,9-5,0 (**H<sub>a</sub>**, **H<sub>g</sub>**) und 3,9-4,3 (**H<sub>b</sub>**, **H<sub>i</sub>**) jeweils einmal die Fläche von 4,5 (**H<sub>h</sub>**) subtrahiert, um den cPC Anteil an der Überlappungsfläche dieser Signale zu eliminieren.

Es ergibt sich für  $f(\text{CO}_2)_{50\%}$  und  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ :

$$f(\text{CO}_2)_{50\%} = \frac{A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2 \cdot A_{4,5}}{2 \cdot (A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2 \cdot A_{4,5}) + A_{3,2-3,8}} \leq 50\%$$

**Formel 3.3:** <sup>1</sup>H-NMR Flächengleichung für  $f(\text{CO}_2)_{50\%}$

$$f(\text{CO}_2)_{100\%} = \frac{A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2 \cdot A_{4,5}}{(A_{4,9-5,0} + A_{3,9-4,3} - 2 \cdot A_{4,5}) + A_{3,2-3,8}} \leq 100\%$$

**Formel 3.4:** <sup>1</sup>H-NMR Flächengleichung für  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$

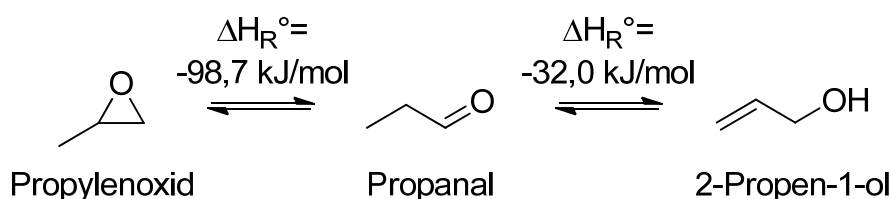
Das Integral von 2,1-2,6 (**H<sub>k</sub>**, **H<sub>l</sub>**, **H<sub>m</sub>**) gibt weiterhin Aufschluss über den Umsatz an PO. Hierbei ist zu beachten, dass während des Entspannens eines Hochdruck-Reaktionssystems nach Beendigung der Reaktion Teile nicht umgesetzten POs über die Abgasleitung aus dem System ausgetragen werden können und über eine Waschflasche in eine leicht schwefelsaure wässrige Lösung (~0,2 mol/l) geleitet werden, um PO vollständig unter Vernichtung zu unschädlichem Propan-1-ol oder Propan-2-ol umzusetzen.

### 3. Theoretische Grundlagen

---

Es ergibt sich nach beschriebener Auswertung eine stöchiometrische Zusammensetzung des Produktgemisches (PPC, PPO, cPC, PO). Aus den erhaltenen Anteilen lässt sich über den PPC-Anteil direkt der Gewichtsanteil für  $\text{CO}_2 \rightarrow w\%(\text{CO}_2)$  bzw.  $\text{CO}_3 \rightarrow w\%(\text{CO}_3)$  im Polymer bestimmen.

Eine Aussage über die Beschaffenheit von Endgruppen, bzw. deren Anzahl ist nur für Polymere bis zu einer mittleren Molmasse von ca.  $M_n=10.000 \text{ g mol}^{-1}$  über  $^1\text{H-NMR}$  möglich. Hierbei geht es vorrangig um die quantitative Bestimmung von Hydroxyl- und Allyl-Endfunktionen. Da reines PO einer thermodynamisch gehemmten Gleichgewichtsreaktion zu Propanal und 2-Propen-1-ol unterliegt, ist es dennoch möglich, dass 2-Propen-1-ol in geringen Mengen an der Katalysatorspezies koordiniert und die daraus resultierenden Polymere eine endständige Ungesättigtheit aufweisen.



**Schema 3.4:** Isomerisierung von PO bei 300K in der Gasphase

---

Eine genaue Bestimmung der Endgruppen wird mit zunehmender Molmasse immer schwieriger, da das Verhältnis von Endgruppe zu Monomerbausteinen der Polymerkette immer größer wird. Eine Analytik in  $^1\text{H-NMR}$  ist für Polymere bis  $10.000 \text{ g mol}^{-1}$  innerhalb der Messgenauigkeit noch möglich.

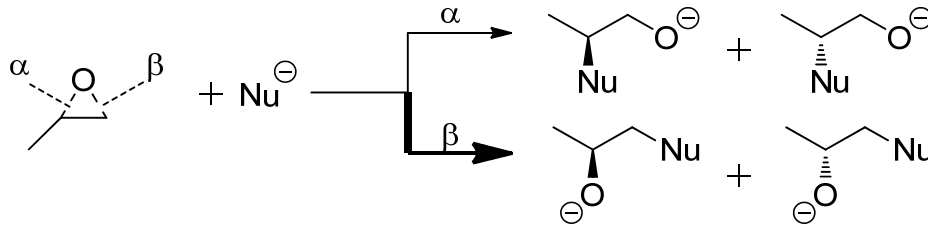
Alternative Methoden, wie die Bestimmung der OH-Zahl über die KOH Methode<sup>[116]</sup>, bzw. die Bestimmung der Ungesättigtheit über die Iodzahl-Methode, erfordern ab einer Molmasse von ca.  $10.000 \text{ g mol}^{-1}$  mindestens 50 g Polymer pro Analyse, um innerhalb des Messfehlers verlässliche, reproduzierbare Aussagen zu erbringen.

Es wurde in dieser Arbeit auf die umfassende Bestimmung dieser Werte verzichtet, da der Aufwand an Material nicht im Verhältnis zur analytischen Aussage steht. Für die Bestimmung der OH-Zahl eines  $100.000 \text{ g mol}^{-1}$  Polymers (OH-Zahl  $\sim 1$ ) sind ca. 300 g Polymer pro Analyse notwendig. Diese Methode wurde einmalig im scale-up zur Überprüfung eingesetzt und fast 1 kg PPC für drei Analysen zur Bestimmung der OH-Zahl vermessen. Die OH-Zahl lag im zu erwartenden Bereich für nahezu vollständige Diolfunktionalität, die auch die über GPC-Messung bestimmte Molmasse bestätigt.

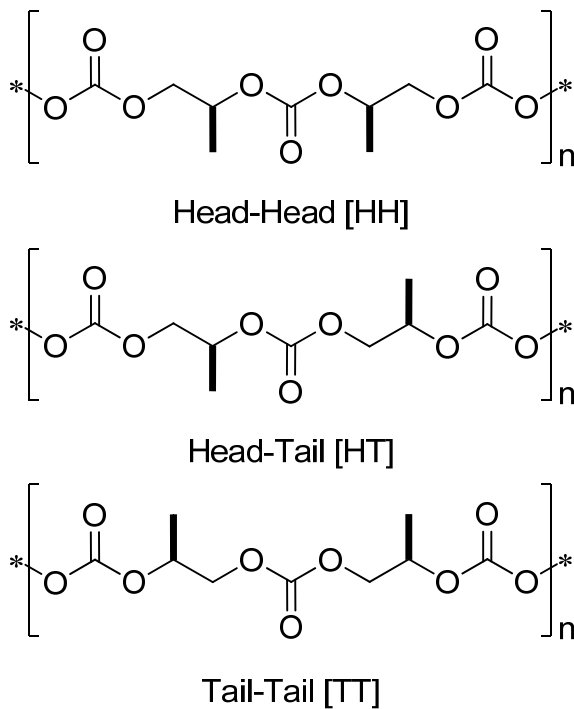


## 3.5.2. Regioregularität und resultierende Taktizität

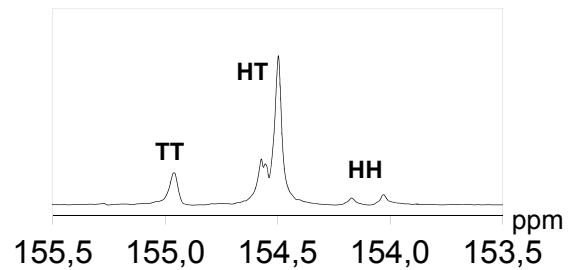
Aus den zwei möglichen Angriffen des Nucleophils am Epoxid resultieren verschiedene Regiostrukturen im Polymer. Der C<sub>1</sub>-Angriff ist sterisch weniger gehindert und führt über einen mit S<sub>N</sub>2 vergleichbaren Mechanismus, bei dem keine Substituentenabspaltung notwendig ist, zu einer Ringöffnung.<sup>[117]</sup> Die hieraus jeweils entstehenden Produkte sind am Beispiel von reinem PO in *Schema 3.5* dargestellt.



**Schema 3.5:**  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Ringöffnung von PO durch nukleophilen Angriff



**Schema 3.6:** Aus der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Ringöffnung von PO resultierende Regioregularitäten in der Polymerstruktur von PPC



**Abbildung 3.7:** Regioregularität von PPC im <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

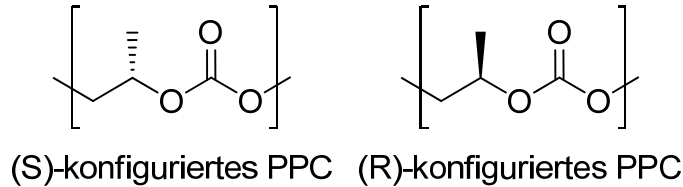
Die drei auftretenden Regioregularitäten lassen sich im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum im Bereich zwischen 153,5 und 155,5 ppm eindeutig zuordnen<sup>[29, 118]</sup> (*Abbildung 3.5* und *Abbildung 3.7*). In *Schema 3.6* wird der Übersicht halber auf die zusätzliche Darstellung der Bildung von Stereozentren verzichtet, sondern die Regiostrukturen vereinfacht beschrieben.

### 3. Theoretische Grundlagen

---

#### 3.5.3. Stereoregularität

Neben der Regioregularität existiert bei Einsatz von chiralen Edukten in der Ringöffnungspolymerisation auch Stereoregularität im resultierenden Produkt.



**Schema 3.7:** (R)- bzw. (S)-Konfiguration in Polypropylencarbonat

---

Die Verwendung eines regio- und enantioselektiven Katalysators erlaubt die Synthese von PPC mit definierten stereochemischen Bereichen<sup>[119]</sup>. Hierbei werden z.B. Teile des entstehenden Polymers stereochemisch angereichert.<sup>[120]</sup> Unter Verwendung eines nicht chiralen heterogenen Katalysatorsystems bildet sich ausschließlich racemisches Produkt. Die Chiralität wird in dieser Arbeit nicht tiefer untersucht.

#### 3.5.4. Molmassenverteilung

Unter dem Begriff der Molmassenverteilung versteht man die Verteilung verschiedener Molmassen über einen mehr oder weniger breiten Bereich während Polymerisationsreaktionen. Die Verteilung der Molmasse kann über mehrere Verfahren und somit verschiedene Mittelwerte bestimmt werden.

- Zahlenmittel der Molmasse  $M_n$
- Massenmittel der Molmasse  $M_w$
- Viskositätsmittel der Molmasse  $M_v$
- Zentrifugemittel der Molmasse  $M_z$

Die einzelnen Mittel beziehen sich hierbei auf den Gewichts-, Masse- oder Volumenanteil. Auf die in dieser Arbeit ausgewerteten Molmassenverteilungen  $M_n$  und  $M_w$  wird im Folgenden genauer eingegangen.

- **Zahlenmittel der Molmasse**

Die Molmasse  $M_i$  des  $i$ -mers wird mit dem relativen Zahlenanteil, den dieses Polymer hat, gewichtet. Die zahlenmittlere Molmasse sagt also aus, welche Molmasse ein zufälliges aus der Probe entnommenes Molekül im Durchschnitt hat. Dabei entspricht  $n_i$  der Zahl an Makromolekülen in der Probe mit genau  $i$  Repetiereinheiten.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^f N_i M_i}{\sum_{i=1}^f N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i = \frac{m}{n}$$

**Formel 3.5:** Zahlenmittel der Molmasse

- **Massenmittel der Molmasse**

Die Molmasse  $M_i$  des  $i$ -mers wird mit dem relativen Massenanteil, den dieses Polymer hat, gewichtet. Würde man eine zufällige Monomereinheit auswählen und die Molmasse des dazugehörigen Polymers bestimmen, erhielte man als Durchschnitt die massenmittlere Molmasse.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^f m_i M_i}{\sum_{i=1}^f m_i} = \frac{\sum_{i=1}^f N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^f N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i} = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i$$

**Formel 3.6:** Massenmittel der Molmasse

Der Polydispersitätsindex (PDI) erlaubt eine Aussage über die Breite der mittleren Molmasse. Im Idealfall liegt eine monodisperse Mischung vor, d.h. alle enthaltenen Moleküle haben exakt die gleiche Molmasse. In der Realität liegt ein Teil der Molmassen der Mischung oberhalb und unterhalb dieses Idealwertes und zeigt in der logarithmischen Auftragung eine Verteilung, welche sich für Polymere meist mit Gauß-Kurven vergleichbar darstellt.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \geq 1$$

**Formel 3.7:** Polydispersitätsindex (PDI)

Der Quotient aus dem Massenmittel der Molmasse und dem Zahlenmittel der Molmasse stellt den PDI dar und beschreibt die Breite dieser Verteilung und nähert sich bei Annäherung an den monodispersen Zustand dem Wert eins.

### 3. Theoretische Grundlagen

---

Der Polymerisationsgrad ( $P$ ) beschreibt, wie viele monomere Einheiten sich zu einem Polymer verbunden haben.  $M_0$  stellt hierbei die molare Masse der Monomereinheit dar.

---

$$P = \frac{M_n}{M_0}$$

**Formel 3.8:** Polymerisationsgrad ( $P$ )

---

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen erfolgte während dieser Arbeit über Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyren (PS) Standard.

Die unterschiedliche Verteilung der Molmassenmittel  $M_n$  und  $M_w$  ist in *Abbildung 3.8* mit linearer Skalierung und in *Abbildung 3.9* mit logarithmischer Skalierung dargestellt. Es sind ein käuflich erworbenes PPG (BAYER Acclaim 12200) mit  $M_n$  von ca. 12.000 g $\text{mol}^{-1}$  und ein PPC aus eigener Synthese aufgetragen.

Die Bestimmung der Molmasse des PPGs erfolgte vom Hersteller gegen PPG-Standard, während die dargestellten Werte in dieser Arbeit aus Eichung gegen Polystyrenstandard erfolgt. Die Abweichung der gemessenen mittleren Molmassen von den reellen beruht somit auf der grundsätzlichen Verwendung von nicht für alle Polymere idealen Polystyrelstandards in der GPC. Für PPGs und PPCs beträgt der Korrekturfaktor 1,2 - 1,5.

Bei Verwendung des gleichen Säulensystems und dem gleichen Standard sind Vergleiche innerhalb verschiedener Messreihen möglich und erlauben eine qualitativ zu betrachtende Bewertung der erhaltenen Zahlenwerte. Die Bestimmung des tatsächlichen Werts der mittleren Molmassen ist durch die Verwendung anderer Standards möglich.

Es ist üblich, grundsätzlich gegen Polystyrene (vgl. Literaturdaten) zu vermessen, wodurch eine generell Möglichkeit des Vergleichs besteht und Bewertungen anderer Arbeiten möglich sind.

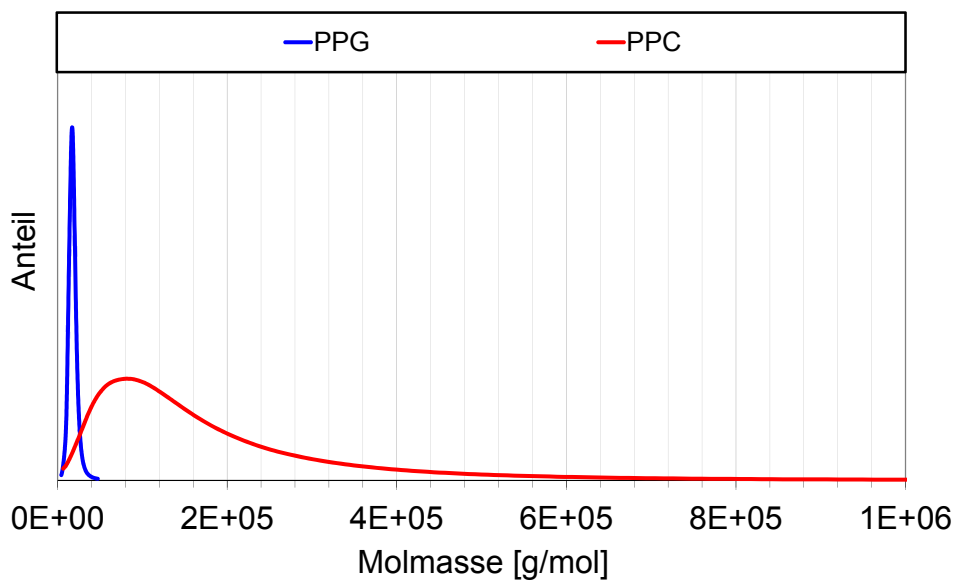
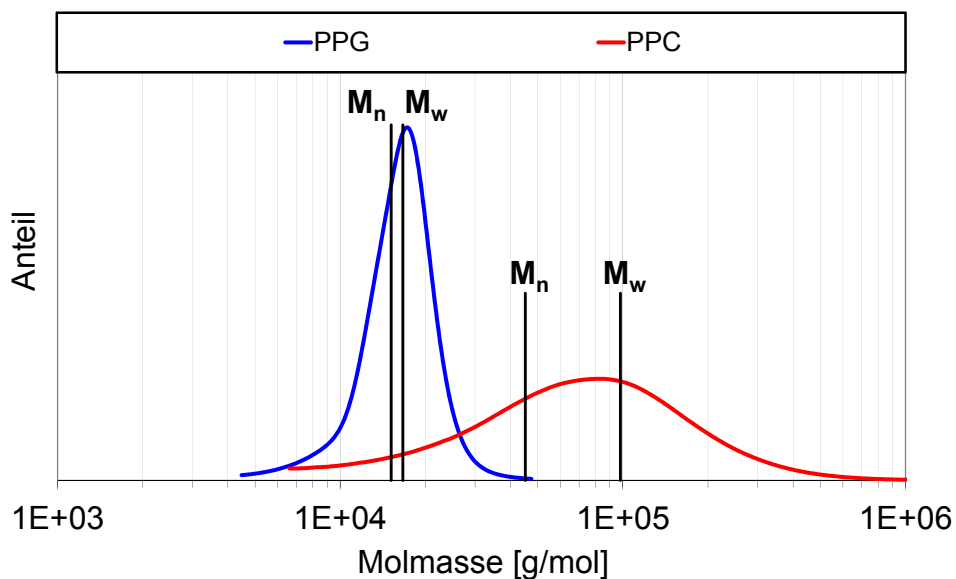
Der linearen Auftragung (*Abbildung 3.8*) ist zu entnehmen, wie unterschiedlich sich der tatsächliche Verlauf der Molmassenverteilung darstellt, während in der Regel die logarithmische Darstellung (*Abbildung 3.9*) gewählt wird. Die erhaltenen Werte der Auswertung sind in *Tabelle 3.3* dargestellt.

**Tabelle 3.3:** Beispiel für die Auswertung der Gelpermeationschromatographie

Beispiel	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
PPG	15.000	17.000	1,1
PPC	45.000	98.000	2,2

vermessen gegen Polystyrenstandard

Detaillierte Eigenschaften der verwendeten Säulen und Standards sind dem Anhang (*Kapitel 8.1.1*) zu entnehmen. Den Auswertungen der Chromatogramme werden die Werte  $M_n$  und  $M_w$  sowie der Polydispersitätsindex (*PDI*) entnommen.

**Abbildung 3.8:** Beispielhafte Darstellung der Molmassenverteilungen  $M_n$  und  $M_w$  (linear)**Abbildung 3.9:** Beispielhafte Darstellung der Molmassenverteilungen  $M_n$  und  $M_w$  (logarithmisch)

### 4. Ergebnisse

Entsprechend der Zielsetzung werden die Einflüsse von Druck, Katalysatormenge, Temperatur, Lösungsmittelanteil und Reaktionslaufzeit untersucht. Vorhergehend werden notwendige Untersuchungen zum Reaktionssystem, wie die Wahl des verwendeten Lösungsmittels, die Funktion eines Starters und die Aufarbeitung des Rohproduktes beschrieben.

#### 4.1. Stand der Technik

Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe liefern zahlreiche Ergebnisse für die DMC-katalysierte Homopolymerisation von PO. Somit sind Eigenschaften der Reaktion ohne CO<sub>2</sub> bekannt und geben eine gute Grundlage zur Erstellung eines Versuchsplans. Weitere Daten wurden Patenten und Literatur entnommen. Hierbei wurde nicht nur das katalytische System DMC berücksichtigt, sondern weitreichender die Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub>. Ein Teil dieser Veröffentlichungen ist in *Tabelle 4.1* dargestellt. Es fällt auf, dass die Reaktionen mit DMC in der Regel zur Herstellung niedrigmolekularer Produkte mit daraus häufig resultierendem geringem Carbonatanteil verwendet werden.

Zur Erreichung des für diese Arbeit vorrangigen Ziels der Synthese von PPCs mit Molmassen nahe 100 kgmol<sup>-1</sup>, Carbonatanteil > 80 % und möglichst kleinen Polydispersitäten scheinen DMC-Katalysatoren laut Recherche nicht herausragend geeignet zu sein. Auffallend ist, dass es wenige Veröffentlichungen gibt, in denen die Verwendung von Lösungsmitteln beschrieben ist. Häufig werden diese als Zusatz in Patenten erwähnt, es werden aber keine Anwendungsbeispiele genannt. Meist soll ein Lösungsmittel (z.B. Toluol oder THF) zur Erhöhung der Löslichkeit des Produktes bzw. des Katalysators vor Reaktionsbeginn dienen.

Homogene Systeme, wie z.B. Metall-Salen-Katalysatoren dagegen liefern inzwischen für das Zahlenmittel der Molmasse  $M_n$  bis zu 300 kgmol<sup>-1</sup>, bei sehr schmaler Polydispersität, verfärbene Systeme<sup>[45]</sup> aber häufig. Zn-Glutarate müssen in extrem hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um Produktivität zu erreichen.

Die zu untersuchenden Grenzen der einzelnen Parameter wurden mit dem Druckbereich von 1-50 bar(a) und dem Temperaturfenster von 60-110 °C (333-383 K) festgelegt. Weiterhin soll die Testung von Lösungsmitteln als Vermittler zu höherem Stofftransport und somit hohem Carbonateinbau und einer damit verbundenen Optimierung der Katalysatorkonzentration im Fokus stehen.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über Literaturdaten und Patente zur Herstellung von PPG und PPC aus Propylenoxid mit verschiedenen Katalysatorsystemen

Nr	Produkt	Katalysator	Gehalt	Max. $M_n$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	Maßstab	PDI	Umsatz PO	$\theta$ (°C)	Laufzeit [h]	CO <sub>2</sub>	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	$\omega$ (cPC)	Quelle	Lit.
1	PPG	DMC	30-50 ppm(m)	4-20	500 g	1,1-1,3	> 98 %	110-130	8-48	---	---	---	AG Kragl (Henkel)	
2	PPG	DMC	25 ppm(m)	5-10	4 kg	---	---	105	2	---	---	---	EP0700949B1 ARCO, 1995	[82]
3	PPG	DMC	100 ppm(m)	3	20 kg	1,4	---	120	2,5	---	---	---	DE10324998A1 BASF, 2003	[121]
4	PPG	DMC	15 ppm(m)	4	250 g	---	---	105	8-10	---	---	---	DE19810269A1 BAYER, 1998	[122]
5	PPG	DMC	100-500 ppm(m)	4	1 kg	1,1-1,2	---	90-140	4	---	---	---	Sutinska, V., J. Therm. Anal., 104, 923-927, 2011	[72]
6	PPC	DMC	50-100 ppm(m)	3	1,5 kg	1,1-1,5	---	100-130	3-6	(g) 5-10 bar	1-15 %	0-20 %	WO2008013731A1 BAYER, 2007	[123]
7	PPC	DMC	150 ppm(m)	2	20 kg	1,2-1,5	---	110	7	(g) 8 bar	10 %	4 %	EP215032B1 BASF, 2008	[124]
8	PPC	DMC	60-120 ppm(m)	35-50	50 g	> 3	> 85 %	60, 80, 100	15	(s) 15 g	35-60 %	3-12 %	Zhou, T., J. Polym. Res., 18, 2071-2076, 2011	[81]
9	PPC	DMC	200 ppm(m)	2,5-4	50 g	> 2	---	80-130	10	(g) 38-55 bar	20-50 %	12-28 %	Chen, S., Polymer, 45, 6519-6524, 2004	[115]
10	PPC	DMC	200 ppm(m)	3-6	100 g	1,2-1,5	---	50-90	10	(g) 40-60 bar	50-60 %	3-8 %	Gao, Y., J. Polym. Res., 19, 1-9, 2012	[125]
11	PPC	Zn-GA	150 g/kg	25	50 g	4-10	---	60, 85	4	(sc) 80 bar	---	5-10 %	Darensbourg, D. J., J. Mol. Catal. A, 104, L1-L4, 1995	[126]
12	PPC	Zn-GA	25 g/kg	35-60	50 g	1,4-2,8	---	60	40	(sc) 100 bar	---	---	Zhong, X., Green Chem., 14, 2523-2533, 2012	[127]
13	PPC	Cr <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Co-Salen	3.000 ppm(m)	100	50 g	1,5	> 95 %	60	4	(g) 35 bar	> 95 %	< 1 %	Darensbourg, D. J., Acc. Chem. Res., 37, 836-844, 2004	[128]
14	PPC	Cr-Salen	3.000 ppm(m)	13-26	50 g	1,1-1,3	> 95 %	60	4	(g) 35 bar	> 95 %	1-20 %	Darensbourg, D. J., Inorg. Chem., 44, 4622-4629, 2005	[50]
15	PPC	Co-Salen	10E-5 mol%	100-300	25 g	1,1-1,3	> 95 %	70-75	1	(g) 17-20 bar	---	1-5 %	Na, S., J. Inorg. Chem., 48, 10455-10465, 2009	[129]

$\omega$ : Gewichtsanteil; ppm(m) : mg Katalysator pro kg Reaktionsgemisch; PDI: Polydispersitätsindex ( $M_w/M_n$ ); f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Anteil PPC/(PPC+PPG); cPC: cyclisches Propylencarbonat

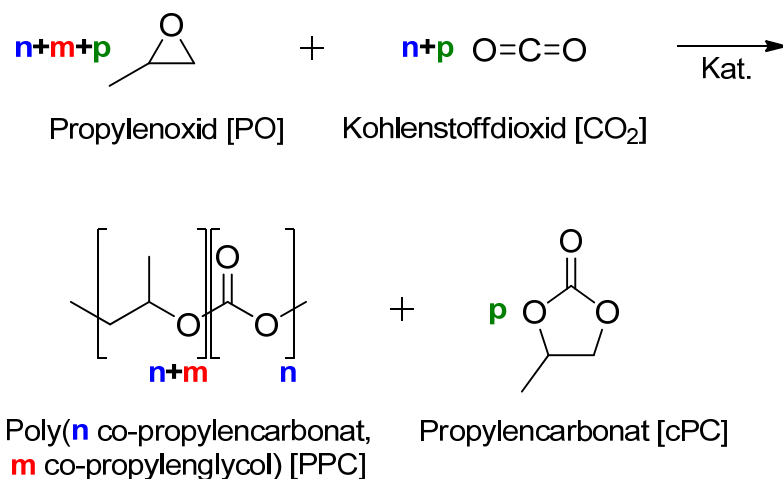
## 4. Ergebnisse

---

### 4.2. DMC-katalysierte Copolymerisation von Propylenoxid mit Kohlenstoffdioxid

Angestrebtes Ziel der Untersuchungen ist es, den auch in der Literatur als schwer zu erreichenden, möglichst hohen Carbonatanteil im Produkt der Copolymerisation von PO mit CO<sub>2</sub> zu erzielen. Aus den Synthesen erhält man als Polymer Poly(co-propylencarbonat, co-propylenglycol), welches nachfolgend einfach Roh-Polypropylencarbonat (PPC) genannt wird (*Schema 4.1*). Auf den im Polymer enthaltenen Carbonat- bzw. Etheranteil, sowie anfallende Nebenprodukte wird im Einzelnen detailliert eingegangen.

---



**Schema 4.1:** Produktspektrum der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid

---

Für die Umsetzung der Reaktionen stehen zwei Reaktorsysteme zur Verfügung, die sich im Reaktionsvolumen unterscheiden.

Ein System mit einem Reaktorvolumen von 100 ml, in welchem Ansätze von bis zu 50 ml durchgeführt werden. Dieses System ermöglicht die Konstanzhaltung des Druckes und die Zugabe von Edukt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

Das zweite verwendete System ist ein 2 l Reaktor, der bis zu 1 l Reaktionsvolumen fasst. In diesem System wurde Edukt und Gas nicht dosiert, sondern direkt vorgelegt. Auf den Einfluss der Erhöhung des Reaktionsvolumens (*scale-up*) wird in (*Kapitel 4.2.8*) eingegangen.

Zu beiden Reaktionsystemen findet sich im Anhang (*Kapitel 8.1.2*) eine technische Zeichnung und Standardvorgehensweise (*SOP: Standard operating procedure*) zur Versuchsdurchführung (*Kapitel 8.1.2.2 und 8.1.2.4*). Der Reaktionsdruck wird immer in absoluten bar(a) angegeben, eine CO<sub>2</sub>-freie Reaktion somit bei 1 bar(a) durchgeführt.

---



**Chemikalien:** Propylenoxid, Katalysator, CO<sub>2</sub> und Lösemittel werden, wenn nicht anders beschrieben, nicht vorbereitet, sondern wie vom Lieferanten erhalten eingesetzt. Alle verfügbaren Daten über Reinheit, durchschnittlichen Wassergehalt, Lieferant etc. sind *Tabelle 4.2* zu entnehmen.

**Tabelle 4.2:** Verwendete Chemikalien: Lieferant, Reinheit, Wassergehalt

Abk.	Name	Firma	CAS:	Reinheit	Wasser
DMC	DMC-Katalysator	über Projektpartner erhalten	---	---	---
PO	Propylenoxid	Sigma-Aldrich	75-56-9	>99,0%	200±20 ppm
AC	Aceton	technisch	67-64-1	>99,0%	1600±100 ppm
BA	n-Butylacetat	Sigma-Aldrich	123-86-4	>99,5%	300±20 ppm
DCM	Dichlormethan	technisch	75-09-2	>99,0%	40±10 ppm
EE	Essigsäureethylester	technisch	141-78-6	>99,0%	250±50 ppm
PA	Propionsäure	Sigma-Aldrich	79-09-4	>99,0%	nicht bestimmt
THF	Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich	109-99-9	>99,5%	600±50 ppm
TOL	Toluen	Sigma-Aldrich	108-88-3	>99,8%	500±20 ppm
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	Linde	124-38-9	5.0	unbekannt

Alle Lösungsmittel, bis auf PA und AC, wurden vorhergehend einmalig destilliert. THF, TOL und EE wurden über 4Å-Molsieb getrocknet. Technisches DCM wurde aufgrund des niedrigen Wassergehalts wie erhalten eingesetzt. Die Lagerung aller Lösungsmittel erfolgt über 4Å-Molsieb. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt über Karl-Fischer-Titration.

**100 ml System (max. 50 ml Reaktionsvolumen):** Sofern nicht anders genannt wird das Lösungsmittel und der Katalysator, sowie eine geringe Menge Starter (~1 Gew.-% der Reaktionsmischung) im Autoklavenbehälter vorgelegt und auf Reaktionstemperatur und -druck gebracht. Das Edukt wird parallel in einem Druckgefäß auf den gleichen Druck gesättigt.

Nach Einstellen der Gleichgewichte von Temperatur und Druck wird das Edukt in den Reaktor geleitet. Der maximale Abfall der Temperatur beträgt zwei Grad Celsius und erreicht nach wenigen Minuten wieder konstante Reaktionstemperatur. Während der Reaktion werden Temperatur und Druck (Hinterdruckventil) konstant gehalten.

Nach Ablauf der Reaktionslaufzeit wird das System auf Zieltemperatur (meist Raumtemperatur (RT)) abgekühlt und auf Atmosphärendruck entspannt. Das erhaltene Produkt wird zur Erleichterung der Aufarbeitung im gewählten Lösungsmittel gelöst und aufgearbeitet.

## 4. Ergebnisse

---

Sofern das entstehende Produkt eine schlechte Löslichkeit im gewählten Lösungsmittel aufweist (z.B. TOL oder EE), wird das Rohproduktgemisch in DCM gelöst und aufgearbeitet.



**Abbildung 4.1:** 100 ml Reaktor



**Abbildung 4.2:** 2.000 ml Reaktor

### **2.000 ml System (max. 1.000 ml Reaktionsvolumen):**

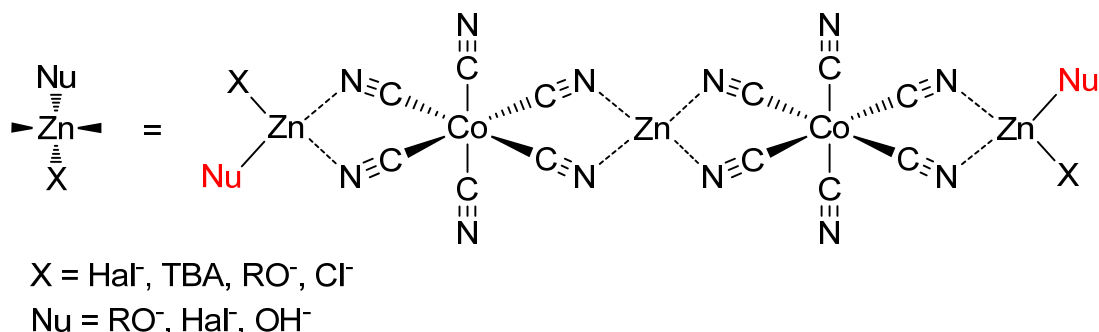
Im Verlauf der Arbeit wurden mehrere Ansätze um den Faktor 10 vergrößert durchgeführt, um die erarbeiteten optimierten Parameter in der Maßstabsvergrößerung zu prüfen. Hierzu wurde ein 2 Liter Autoklav der Firma Parr genutzt. Der einzige Unterschied der Reaktionsführung liegt in der Rührergeometrie (Propellerrührer) und Rührergeschwindigkeit ( $300 \text{ Umin}^{-1}$ ), sowie der Tatsache, dass die Reaktionstemperatur nicht, wie im kleineren Maßstab, vor Vermischen von Edukt und Katalysator konstant eingestellt werden kann.

Es wurden zahlreiche Versuche zur Optimierung aller Reaktionsparameter zum Erreichen bester Produkteigenschaften durchgeführt. Basierend auf dem Umfang aller Ergebnisse und Variationen der Parameter, werden in den folgenden Kapiteln nur ausgewählte vollständig reproduzierte Messreihen, welche den Kapitelschwerpunkt am besten charakterisieren,

dargestellt. Schon beim vorhergehenden Screening musste eine Einschränkung der Variation aller Parameter (LM-Art, Druck, Temperatur, Katalysatorkonzentration, Stoffmengenanteil LM) erfolgen, um im zeitlichen Rahmen einer Promotion zu bleiben. Parameter wie z.B. der Temperatureinfluss ließen sich durch Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe ableiten und anpassen. Außerdem wurden ähnliche Systeme und Bedingungen aus der Literatur verglichen und die Parameter in Nähe hierzu variiert. Das Screening der Parameter Katalysatorkonzentration, Druck, Temperatur und Lösungsmittelverhältnis und -art führte zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu neuen Erkenntnissen und Optimierungen, weswegen die Chronologie der Kapitel dieser Arbeit nicht zwingend auch die zeitliche Reihenfolge der Versuchsreihen darstellt.

#### 4.2.1. DMC-Katalysatorsystem

Für die Durchführung der Versuche wird ein käuflich erworbener Katalysator (DMC) verwendet, der durch die Firma *Henkel AG & Co KGaA* zur Verfügung gestellt wurde. Der kristallin amorphe Katalysator ist vorrangig für die Homopolymerisation von PO optimiert, zeigt allerdings auch in der Copolymerisation mit CO<sub>2</sub> hervorragende Eigenschaften. Dies wird durch die Fähigkeit des Katalysatorsystems, CO<sub>2</sub> koordinativ zu binden, ermöglicht<sup>[130]</sup>.



**Struktur 4.1:** Postulierte Struktur von Zn(II)/Co(III)-Cyanid Systemen<sup>[131]</sup>

Das in dieser Arbeit vorrangig untersuchte Katalysatorsystem (folgend: DMC) wurde mit verschiedenen analytischen und spektroskopischen Methoden vermessen, um eine Aussage über Struktur, Stöchiometrie, Oberfläche und Dichte zu erarbeiten.

Der in diesem Kapitel ausführlich beschriebene DMC-Katalysator ergab bei allen untersuchten Variationen die besten Reaktions- und Produkteigenschaften. Andere für die Copolymerisation eingesetzte Katalysatoren aus Herstellung in der Arbeitsgruppe oder nach Vorschrift aus Literaturdaten hergestellte Katalysatoren brachten schlechtere Ergebnisse und wurden nicht umfassend untersucht.

## 4. Ergebnisse

**Tabelle 4.3:** Elementaranalyse des DMC-Katalysators (DMC)

Element	Zn	Co	C	H	N	Cl	K
$\omega$ [%]	22,5	8,8	31,4	3,3	16,9	2,7	0,4

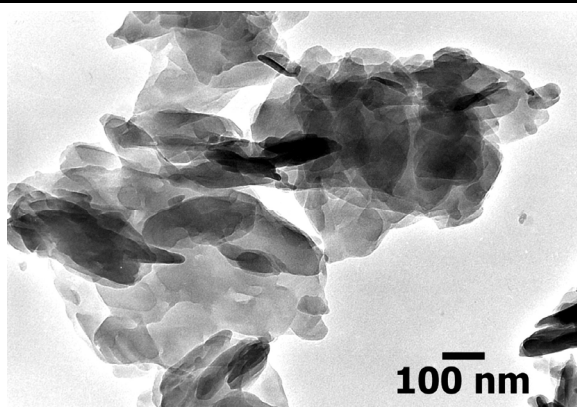
$\omega$ : Gewichtsanteil

Aus *Tabelle 4.3* ergibt sich nach dem Ausschlussverfahren für *t*-Butylalkoholat (TBA<sup>-</sup>) als Ligand eine prognostizierte Summenformel des Katalysators in Verhältnis auf ein Cobalt von  $2,5 \text{ Zn} \times 0,5 \text{ Cl}^- \times \text{Co}(\text{CN})_8 \times 2,4 \text{ TBA}^- \times 3,5 \text{ OH}^-$  (K<sup>+</sup> Gegenionen) und eine daraus resultierende Molmasse von  $610 \text{ g mol}^{-1}$  pro Cobalt. In dieser Arbeit wird in Bezugnahme auf die postulierte *Struktur 4.1* mit gerundet  $1.200 \text{ g mol}^{-1}$  als Molekulargewicht für DMC gerechnet.

Röntgenbeugungsmessungen (XRD) am Einkristall eignen sich hervorragend, um eine Aussage über die Kristallstruktur eines Katalysators zu erhalten, sofern Kristalle vorliegen. Für DMC war es nicht möglich, Einkristalle zu identifizieren und zu isolieren.

Alternativ wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) verwendet. Mittels XRF und XRD an Pulvern sind quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung einer Probe möglich. Die Genauigkeit beträgt ca. 1 ppm. Hiermit sind keine strukturanalytischen Aussagen möglich. Es konnten mit diesen Messungen die in der Elementaranalyse (Fehler EA: < 0,5 %) erhaltenen Daten (*Tabelle 4.3*) bestätigt werden.

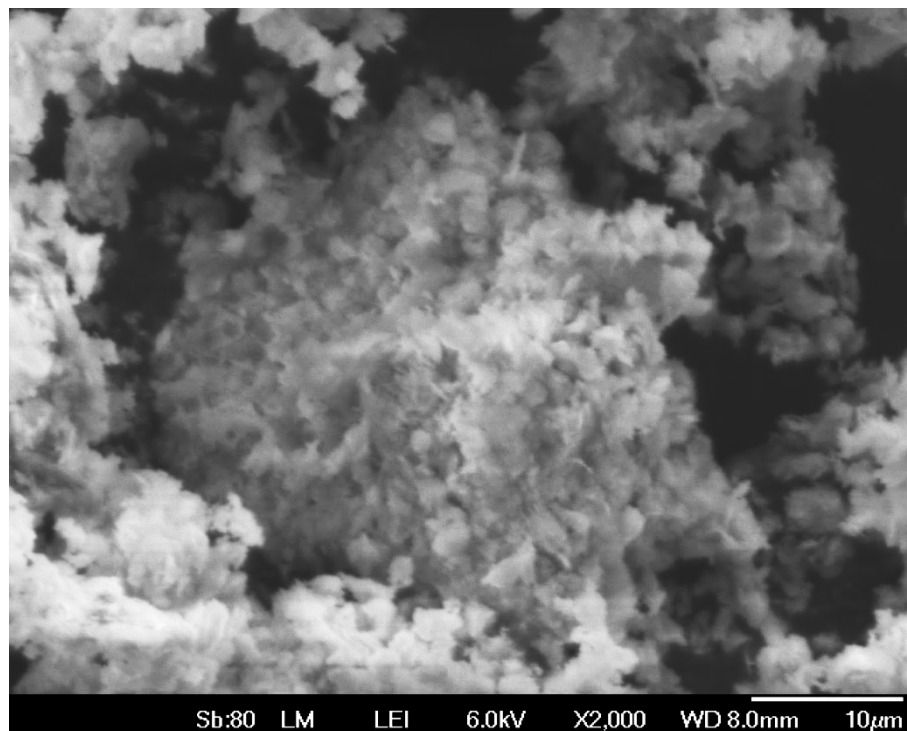
TEM- und SEM-Aufnahmen erlauben Untersuchungen zur Regelmäßigkeit von kristallinen und teilkristallinen Strukturen. Die teils kristalline und teils amorphe Struktur des DMC konnte hierdurch sichtbar gemacht werden. (*Abbildung 4.3*, *Abbildung 4.4* und *Abbildung 4.5*)



**Abbildung 4.3:** TEM-Aufnahme (100 nm) des verwendeten Katalysators auf DMC-Basis



**Abbildung 4.4:** TEM-Aufnahme (1 µm) des verwendeten Katalysators auf DMC-Basis



**Abbildung 4.5:** SEM-Aufnahme (10 µm) des verwendeten Katalysators auf DMC-Basis

Die Auswertungen der Aufnahmen deuten darauf hin, dass eine Struktur mit kristallinen und amorphen Elementen vorliegt. Eigene Untersuchungen von hochkristallin gefälltem Zink(II)chlorid und Kaliumhexacyanocobaltat(III) zeigten keine katalytische Aktivität.

Erst durch Zugabe von organischen Liganden (z.B. TBA, Alkohole, Ether) während der Fällung können katalytisch aktive Zentren in der unregelmäßigen Struktur des Katalysators geschaffen werden.<sup>[132]</sup>

Zur Bestimmung des Porenvolumens wurden BET-N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsmessungen durchgeführt. Es ergeben sich für die BET-Oberfläche 37 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> und eine mittlere Porengröße von 105 Å.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte per Schüttdichtebestimmung und liegt bei 0,25 gcm<sup>-3</sup>.

Jegliche Untersuchungen zum Einfluss der Variation von Produktparametern auf die Regioselektivität des DMC-Katalysators zeigten nur minimale Abweichungen von der grundsätzlich auftretenden HT-Konfiguration > 80 %. Mit DMC war keine regioselektive Synthese zu erreichen.

## 4. Ergebnisse

---

Die Katalysatorkonzentration wird grundsätzlich in

absoluter Menge **ppm(m)** [mg Katalysator / kg Reaktionsgemisch] (*m für Masse*) und/oder in stöchiometrischer Menge, dem **Katalysator-Substrat Verhältnis K:S** bzw. in **ppm(s)** [ $\mu$ mol Katalysator / mol Substrat] (*s für stöchiometrisch*) angegeben.

---

$$[ppm(m)] = \frac{mg \text{ Katalysator}}{kg \text{ Reaktionsgemisch}}$$

**Formel 4.1:** Definition von [ppm(m)] (Masse-ppm)

---

$$K:S = 1 \text{ zu } \frac{\text{Substrat [mol]}}{\text{Katalysator [mol]}} = 1 \text{ zu } \frac{1.000.000}{ppm(s)}$$

**Formel 4.2:** Definition von K:S und [ppm(s)] (stöchiometrische ppm)

---

### 4.2.2. Starter-Funktion

Wie in der Zielstellung der Arbeit und *Kapitel 3.4: Abbildung 3.3* dargestellt, sind zur Lösung des gebildeten Polymers von der Katalysatorspezies unter Freisetzung eines zweifach Hydroxy-endfunktionalisieren Carbonats entweder stöchiometrische Mengen H<sub>2</sub>O oder eine H-funktionelle Starterverbindung (bevorzugt –OH) notwendig<sup>[133]</sup>.

In der Homopolymerisation von PO stellt die Verwendung von kurzkettigen PPGs als Starter zur Produktion von längerkettigen PPGs durch die Reaktion mit PO kein Problem dar, da die Monomereinheit des Polymers identisch bleibt. Bei der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> allerdings soll das entstehende PPC laut Zielstellung einen möglichst geringen Etherbindungsanteil enthalten.

Hierzu wurden kleine Mengen PPG mit definierter Molmasse und somit bekannter Zusammensetzung gewählt und dieser Gehalt in der Auswertung vom Gesamtetherbindungsgehalt subtrahiert.

Eine geringe Menge Starter zeigte sich in den Reaktionen als unumgänglich. Umsätze von getrocknetem PO (4Å Molsieb) an nicht separat getrocknetem DMC in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> ohne Zugabe von Starter führten in der Regel zu keinen Umsätzen. Der Wassergehalt der verwendeten Systeme kann *Tabelle 4.2* entnommen werden.

Eine Zugabe von max. 2,5 Gew.-% Starter hingegen liefert nahezu vollständigen Umsatz mit hohen Carbonatausbeuten. Um dem Effekt der starken Verdünnung entgegen zu wirken, wird die Molmasse des Starters und damit verbunden die Menge so gewählt, dass die Anzahl koordinierbarer Endfunktionen überstöchiometrisch zu der Anzahl Katalysatormoleküle vorliegt.

Aus Untersuchungen zum idealen Verhältnis Mol Starter / Mol Katalysator resultierte, dass ein Verhältnis von ca. 30 zu 1 zu maximaler Aktivität unter idealen Bedingungen führt. Versuche, die bei höheren Anteilen von PPG als Starter durchgeführt wurden, erhöhten den ungewünschten Etherbindungsanteil des Polymers, aber nicht mehr die Aktivität des Katalysators.

**Tabelle 4.4:** Einfluss der zugegebenen Menge an  $2.000 \text{ gmol}^{-1}$  PPG-Diol als Starter

Nr.	Starter [g]	Starter/Kat. [mol/mol]	Umsatz PO	$f(\text{CO}_2)_{100\%}$	$\omega (\text{CO}_2)$	$\omega (\text{cPC})$	$\omega (\text{Starter})$	PPC/cPC [mol/mol]
S-01-RP	0,00	0	in 80% der durchgeführten Versuche kein Umsatz zu PPC möglich					
S-02-RP	0,25	17	99%	56,2%	29,3%	4,2%	1,2%	15,4
S-03-RP	0,50	33	99%	71,1%	34,7%	3,3%	2,5%	23,5

Reaktionsbed.: 14 ml (0,2 mol) PO, 20 ml DCM, 15 mg (390 ppm(m)) DMC, 80 °C (353 K), 50 bar(a)  $\text{CO}_2$ , 20 h

RP: Rohprodukt;  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ : Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

$\omega$ : Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

*Tabelle 4.4* macht deutlich, dass in getrocknetem Lösungsmittel und Edukt ohne Zugabe kleiner Mengen von  $2.000 \text{ gmol}^{-1}$  PPG-Diol als Starter keine Umsätze, bzw. Umsätze mit schlechteren Carbonatgehalten resultieren.

Eine weitere Erhöhung der Starterkonzentration brachte keine Erhöhung der Effizienz des Carbonateinbaus, sondern führte nachteilig durch den erhöhten Anteil Polyethers aus dem Starter zu einem niedrigeren Gesamtcarbonatanteil im Produkt. Zur Senkung des Polyetheranteils, bei gleichbleibendem Aktivierungsvermögen, können auch Polyetherpolyole geringerer Molmasse<sup>[134]</sup> oder niedermolekulare Polypropylencarbonate, mit  $M_n > 500 \text{ gmol}^{-1}$ , eingesetzt werden.

Technische Verwendung finden hier außerdem auch Diole (Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol), Triole (Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin), Polyole (Pentaerythritol, Polymere von Diolen und/oder Triolen), Amine (Ethylendiamin) und auch Wasser.<sup>[135]</sup>

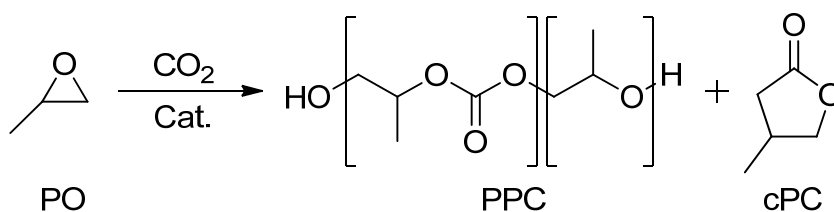
## 4. Ergebnisse

---

### 4.2.3. Reinigung der Rohprodukte

Die erhaltenen Produkte setzen sich aus Polymeren hoher Molmasse, Oligomeren geringerer Molmasse und cyclischem Nebenprodukt (cPC) zusammen. Der Fokus der Arbeit richtet sich auf den hochmolekularen Anteil an PPC. Dieser wird durch Fällung aus Dichlormethan (DCM) in Methanol (MeOH) vom niedermolekularen Rest (Oligomere + cPC) abgetrennt.

Hierzu wird das erhaltene Rohprodukt im Vakuum von jeglichem Lösemittel befreit und anschließend im annähernd gleichen Volumen DCM gelöst. Man erhält eine hochviskose, aber gießfähige Lösung des Polymers, welche über ca. 10 min langsam unter starkem Rühren in das ca. 10-fache Volumen an MeOH gegossen wird.



**Schema 4.2:** Haupt- und Nebenprodukte der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>

---

Nach der Fällung bleiben Molmassen  $M_n < 5.000 \text{ g mol}^{-1}$ , sowie das cyclische Nebenprodukt in methanolischer Lösung (R-NP). Im Normalfall ist durch diese Reinigung anschließend weniger als ein Gew.-% Nebenprodukt über NMR nachweisbar.

Vorrangig geht es darum, das cPC aus dem Rohprodukt zu entfernen, da dies mit Weichmacherfunktion dem hochmolekularen Produkt Steifigkeit nimmt. Es kann über die Fällung nahezu vollständig entfernt werden. Gleichzeitig wird der Polydispersitätsindex (*PDI*), zusätzlich verbessert. Ein gewisser Teil niedermolekularen Produktes, welcher eine Schulter im GPC verursacht, wird durch Verbleib in Lösung mit entfernt.

Nachfolgend ist der hochmolekulare Anteil mit HP (*Hauptprodukt*) und der niedermolekulare Anteil mit NP (*Nebenprodukt*) gekennzeichnet. Falls keine Fällung erfolgte, wird dies in der Regel mit RP (*Rohprodukt*) kenntlich gemacht.



**Tabelle 4.5:** Fällung eines PPC-Rohproduktes aus Dichlormethan in Methanol

Nr.	$\omega$	$f(\text{CO}_2)_{100\%}$	$\omega(\text{CO}_2)$	$\omega(\text{cPC})$	PPC/cPC [mol/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
R-RP	100%	72,7%	34,2%	2,8%	27,9	47.100	118.200	2,5
R-HP	92%	71,1%	34,9%	1,0%	77,5	55.000	121.000	2,2
R-NP	8%	93,1%	37,7%	21,2%	3,5	4.200	18.700	4,5

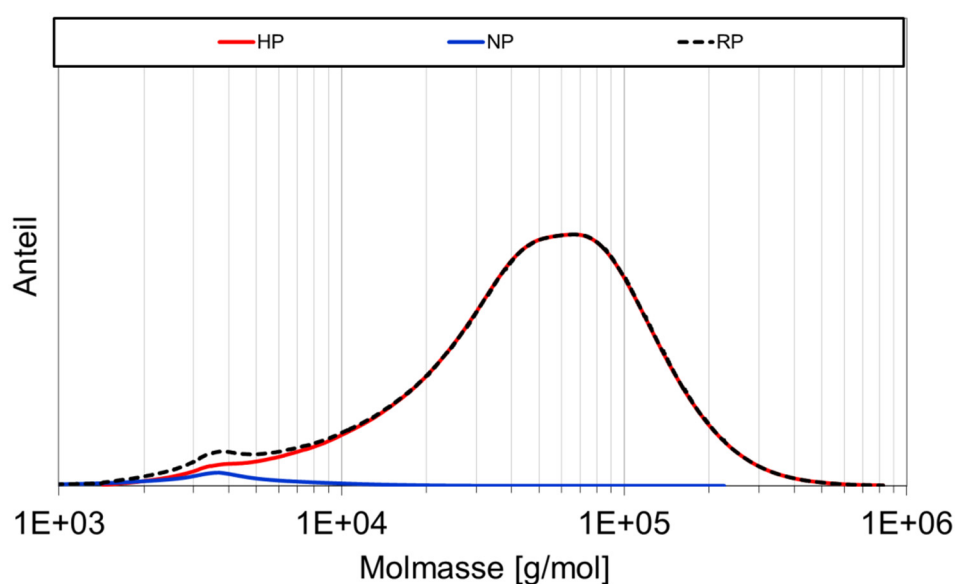
Reaktionsbed.: 14 ml (0,2 mol) PO, 20 ml DCM, 15 mg DMC (390ppm(m)), 70 °C (343 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h

RP, HP, NP: Roh-, Haupt- und Nebenprodukt;  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ : Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

$\omega$ : Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Tabelle 4.5 zeigt anhand eines Beispiels mit hoher Carbonatausbeute deutlich, dass durch die Fällung des PPC-Rohproduktes (R-RP) aus DCM in Methanol der hochmolekulare Teil des Gemisches ab  $M_n > 10.000 \text{ g mol}^{-1}$  (R-HP) mit 93 Gew.-% Anteil im Rohprodukt abgetrennt werden kann und nur ca. 1 Gew.-% dieses Teils noch cPC darstellt. Bei Wiederholung der Fällung kann cPC sogar bis unter die Nachweisgrenze entfernt werden. Durch die Fällung aus ca. 20 g Rohprodukt konnten über 18 g hochmolekularen PPCs und unter 2 g Nebenprodukt voneinander getrennt werden. Auch für die Maßstabsvergrößerung (scale-up: Kapitel 4.2.8) wird diese Aufarbeitung durchgeführt.

Folgend wird immer nur eine Fällung durchgeführt, da der zusätzliche Aufwand einer weiteren Fällung nicht in Relation zur erreichten Minderung des cyclischen Anteils steht. cPC kann aufgrund des kleinen Molekulargewichts in der GPC nicht aufgelöst werden. Die Abnahme der niedermolekularen Schulter durch Fällung ist in Abbildung 4.6 deutlich zu erkennen. Der hochmolekulare Teil bleibt hiervon unberührt.

**Abbildung 4.6:** GPC: Beispiel für die Trennung eines Rohproduktes durch Fällung

#### 4. Ergebnisse

Es wurden Untersuchungen zur Stabilität der erhaltenen Hauptprodukte in Säuren und Basen, sowie gegenüber MeOH durchgeführt (Tabelle 4.6). Hierzu wurden 600 mg eines PPCs ( $M_n = 95.000 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 3,2,  $f(\text{CO}_2)_{100\%} = 80 \%$ ) in unterschiedlichen Säuren und Basen verschiedener Konzentration gegeben und über 7 Tage bei 50 °C geschüttelt. Nach Ablauf dieser Dauer wurde das Lösungsmittel dekantiert und das PPC über 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 50°C und 10 mbar getrocknet. Die Lösungsmittel wurden in D<sub>2</sub>O über <sup>1</sup>H-NMR analysiert.

**Tabelle 4.6:** Untersuchung der Stabilität von PPC in gegenüber Säuren und Basen

Nr.	LM	c [mol/l]	LM [ml]	PPC (t=0) [mg]	Dauer x [d]	v [min <sup>-1</sup> ]	θ [°C]	Aussehen LM(t=x)	PPC(t=x) [mg]
Stab-A1	HCl	1,0	6,0	600	7	400	50	klar	600
Stab-A2	HCl	0,5	6,0	600	7	400	50	klar	597
Stab-A3	HCl	0,1	6,0	600	7	400	50	klar	596
Stab-B1	NaOH	1,0	6,0	600	7	400	50	stark trüb	594
Stab-B2	NaOH	0,5	6,0	600	7	400	50	trüb	597
Stab-B3	NaOH	0,1	6,0	600	7	400	50	klar	596
Stab-C1	CH <sub>3</sub> COOH	1,0	6,0	600	7	400	50	klar	599
Stab-C2	CH <sub>3</sub> COOH	0,5	6,0	600	7	400	50	klar	595
Stab-C3	CH <sub>3</sub> COOH	0,1	6,0	600	7	400	50	klar	596
Stab-D1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	6,0	600	7	400	50	trüb	----
Stab-D2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	6,0	600	7	400	50	trüb	----
Stab-D3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	6,0	600	7	400	50	trüb	----
Stab-X	H <sub>2</sub> O	----	6,0	600	5	400	50	klar	599
Stab-Y	MeOH	----	6,0	600	5	400	50	trüb	589

Reaktionsbed.: 14 ml (0,2 mol) PO, 20 ml DCM, 15 mg DMC (390ppm(m)), 60 °C (333 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h  
v: Schüttelfrequenz, c: Konzentration; θ: Temperatur

Die Abnahme der Einwaage beträgt generell weniger als ein Gew.-%. Bei MeOH als Lösungsmittel sind es weniger als zwei Gew.-%. Über <sup>1</sup>H-NMR-Analyse waren für HCl, NaOH und CH<sub>3</sub>COOH keine Unterschiede gegenüber einer Referenz des unbehandelten PPCs festzustellen. Übereinstimmend konnten in der Analyse der wässrigen Lösungsmittel über <sup>1</sup>H-NMR in D<sub>2</sub>O keine Abbauprodukte innerhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden. Während der Untersuchung wird das PPC, welches im Urzustand klar und farblos ist, im wässrigen Milieu trüb. Die Ursache der Trübung der Versuche in NaOH und MeOH konnte nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass die gelösten niedermolekularen Spuren PPC die Trübung unter diesen Bedingungen verursacht. Eine Stabilität gegenüber Schwefelsäure besteht nicht. Alle drei Proben wurden innerhalb der Dauer der Untersuchung vollständig zersetzt. (Etherspaltung, Carbonatzersetzung)

#### 4.2.4. Einfluss und Auswahl des Lösungsmittels

Es wurden für diese Arbeit verschiedene Lösungsmittel variiert, um eine generelle Aussage über die Eignung traditioneller Lösungsmittel in der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> ableiten zu können.

##### 4.2.4.1. Allgemeine Erkenntnisse

Um eine Aussage über den Einfluss von Lösungsmitteln auf die heterogene Katalyse der Copolymerisation treffen zu können, wurden einige Referenzreihen auf Basis von Literaturwerten, ohne Lösemittel, im unterkritischen Druckbereich zwischen 10 und 50 bar(a) durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss des Druckes ist in *Tabelle 4.10* die Analytik zur Reaktion von reinem PO am DMC-Katalysator ohne Zusatz von Lösungsmittel bei 80 °C (353 K) dargestellt.

In der Literatur werden Epoxidcopolymerisationen meist lösungsmittelfrei oder in scCO<sub>2</sub> durchgeführt. Hierbei kann CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel, Edukt und Schäumungsmittel eingesetzt werden.<sup>[127, 136-138]</sup> Problematisch ist die Löslichkeit des Katalysators und des entstehenden Produktes in scCO<sub>2</sub><sup>[139, 140]</sup>. Der deutlichste Unterschied zu diesen in der Literatur zu findenden Versuchsdurchführungen (*Kapitel 4.1*) ist, dass die Reaktionen hier zur Steigerung der Gas- und Produktlöslichkeit in einem bei unterkritischen Bedingungen CO<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmittel und vorhergehender Sättigung des Eduktes durchgeführt werden, um einen Einfluss zu untersuchen.

**Tabelle 4.7:** Parameter und Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel zur Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit

Eigenschaft	Klasse	Lösungsmittel	M [gmol <sup>-1</sup> ]	ρ [gcm <sup>-3</sup> ]	Sdp. [°C]
Polar	Protisch	Propionsäure (PA)	74,08	0,99	141,0
		Methanol (MeOH)	32,04	0,79	65,0
		Ethanol (EtOH)	46,07	0,79	78,0
	Aprotisch	Dichlormethan (DCM)	84,93	1,33	39,7
		n-Butyl-acetat (BA)	116,16	0,88	127,0
		2-Butanon (MEK)	72,11	0,81	80,0
Aceton (AC)		58,08	0,79	56,2	
		Tetrahydrofuran (THF)	72,11	0,89	65,8
Unpolar	Aprotisch	Toluol (TOL)	92,14	0,87	110,6
		n-Hexan	86,18	0,66	69,0

Die Auswahl der gewählten polar protischen und aprotischen, sowie unpolar aprotischen Lösungsmitteln, sowie derer Eigenschaften ist in *Tabelle 4.7* dargestellt.

## 4. Ergebnisse

### 4.2.4.2. Ergebnisse der Lösungsmittelvariation

Basis der Entscheidung, welche Lösungsmittel geeignet sind, soll in erster Linie das Gaslösevermögen darstellen. Zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit verschiedener Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische bei verschiedenen Temperaturen wurde eine gravimetrische Methode entwickelt und genutzt, welche schnelle und reproduzierbare Ergebnisse liefert. Hierzu wird eine definierte Menge an Lösungsmittel in einem Druckcontainer vorgelegt und bei verschiedenen CO<sub>2</sub>-Drücken und Temperaturen nach Einstellung des Gleichgewichtes gewogen. Von den erhaltenen Massen wird die zuvor bei allen Temperaturen bestimmte Masse des über der Flüssigkeit stehenden Restvolumens an komprimiertem CO<sub>2</sub> unter gleichen Bedingungen abgezogen. Man erhält das Lösevermögen an CO<sub>2</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln, Drücken und Temperaturen unter realen Bedingungen.

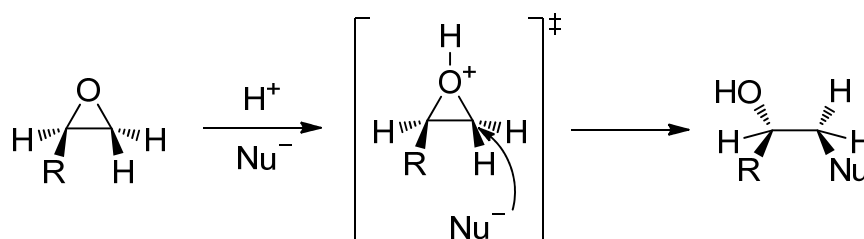
**Tabelle 4.8:** Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel in der Homo- und Copolymerisation von PO bzw. PO+CO<sub>2</sub>

Eigenschaft	Klasse	Lösungsmittel	Reaktionsverhalten
Polar	Protisch	Propionsäure (PA)	Keine Umsätze von PO und PO+CO <sub>2</sub> zu erzielen. LM koordinieren zu stark an aktivem Zentrum des Katalysators und inhibiert die Koordination und Einschubreaktion von PO, Säurekatalysierte ROP von PO
		Methanol (MeOH)	
		Ethanol (EtOH)	
	Aprotisch	Dichlormethan (DCM)	Höchstes Gaslösevermögen, niedriger Siedepunkt, keine Inhibierung der Reaktion
		n-Butyl-acetat (BA)	Gutes Gaslösevermögen, leichte Trübung des Produktes, hoher Siedepunkt, "grünes LM"
2-Butanon (MEK)		Kein Umsatz. Wie bei protischen Lösemitteln findet Desaktivierung des Katalysators statt	
Aceton (AC)			
	Tetrahydrofuran (THF)	Vergilbung des Produktes. Bildung von gelbem PolyTHF. THF wird unter den Reaktionsbedingungen geöffnet	
Unpolar	Aprotisch	Toluol (TOL)	Mäßige Gaslöslichkeit, hohe Siedetemperatur, eingeschränkte Produktausbeuten
		n-Hexan	

Zur Abschätzung der Verwendbarkeit der gewählten Lösungsmittel wurden vorhergehend einige Referenzmessungen durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Lösungsmittel a) einmal der reinen Homopolymerisation von PO und b) mit 50 bar(a) CO<sub>2</sub>-Druck unter sonst gleichen Bedingungen zugegeben, um Faktoren, wie Desaktivierung des Katalysatorsystems oder Einwirkung auf das Edukt, abschätzen zu können. Die Voruntersuchungen beider Referenzsysteme führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Homo- und Copolymerisation konnte in technischem Dichlormethan, n-Butyl-acetat, Toluol, n-Hexan und Tetrahydrofuran erfolgreich durchgeführt werden.

Aceton und 2-Butanon zeigten keine Umsätze von Propylenoxid. Es wird davon ausgegangen, dass die Ketogruppe am aktiven Metallzentrum des Katalysators direkt koordiniert und nicht durch den Epoxidring des POs verdrängt werden kann. Sowohl bei der Verwendung der protischen Lösungsmittel, als auch in primären kurzkettigen Aminen kann die Hydroxyl-, bzw. Aminfunktion am DMC koordiniert und das aktive Zentrum analog zu Ketoverbindungen deaktiviert werden.

Weiterhin ist unter sauren protischen Bedingungen auch eine ungewünschte Ringöffnung (*Schema 4.3*) und Desaktivierung des Eduktes PO unter Bildung von Propan-1-ol oder Propan-2-ol möglich.



**Schema 4.3:** Ringöffnung von Epoxiden unter sauer protischen Bedingungen unter Bildung eines Alkohols mit Nukleophil als neuem Substituenten

Umsetzungen in THF führen zu vergilbten, trüben Endprodukten mit schlechten Möglichkeiten der eindeutigen Auswertung im NMR. Die Reaktionsbedingungen von 80 °C Reaktionstemperatur ermöglichen die Ringöffnung des Furans unter Bildung von PolyTHF. Ob das Substrat THF parallel zur ROP von PO eigene Polymere bildet oder ein Mischpolymer entsteht, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Längerkettige Alkohole (z.B. PPGs) und Amine werden in der Regel als Starter- und Aufbaumolekül verwendet und führen nicht zur Desaktivierung des Katalysatorsystems. Hauptziel dieser Arbeit ist es, möglichst reines langkettiges PPC zu erhalten. Das gewählte Lösungsmittel soll weder zu stark am Katalysator koordinieren, selbst als Edukt agieren oder das Epoxid deaktivieren.

#### 4. Ergebnisse

**Tabelle 4.9:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Dichlormethan und n-Butyl-acetat bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

T [K]	p [bar]	Dichlormethan			n-Butyl-acetat		
		(ρ=1,33 gcm <sup>-3</sup> ; M=84,93 g mol <sup>-1</sup> )			(ρ=0,88 gcm <sup>-3</sup> ; M=116,16 g mol <sup>-1</sup> )		
		CO <sub>2</sub> /LM [mol/mol]	Löslichkeit [g/l]	Stoffmengen- anteil	CO <sub>2</sub> /LM [mol/mol]	Löslichkeit [g/l]	Stoffmengen- anteil
293	10	0,16	111,8	0,14	0,28	93,4	0,22
293	20	0,44	302,0	0,30	0,56	187,4	0,36
293	30	0,79	542,8	0,44	1,02	340,3	0,51
293	40	1,32	909,9	0,57	1,79	595,7	0,64
293	50	2,85	1966,0	0,74	2,81	936,6	0,74
313	10	0,16	110,9	0,14	0,20	67,7	0,17
313	20	0,31	213,5	0,24	0,50	166,1	0,33
313	30	0,49	339,6	0,33	0,80	266,9	0,44
313	40	0,70	483,8	0,41	1,19	398,2	0,54
313	50	0,92	633,3	0,48	1,69	562,5	0,63
333	10	0,15	105,7	0,13	0,13	43,2	0,11
333	20	0,31	213,8	0,24	0,30	99,4	0,23
333	30	0,46	313,6	0,31	0,47	158,1	0,32
333	40	0,62	426,4	0,38	0,66	219,3	0,40
333	50	0,79	541,6	0,44	0,92	307,7	0,48
353	10	0,07	48,7	0,07	0,11	36,9	0,10
353	20	0,15	104,1	0,13	0,24	78,8	0,19
353	30	0,23	161,1	0,19	0,37	122,1	0,27
353	40	0,32	219,6	0,24	0,51	170,3	0,34
353	50	0,41	279,5	0,29	0,66	219,9	0,40

Die besten CO<sub>2</sub>-Löseeigenschaften weisen Dichlormethan und n-Butyl-acetat auf. *Tabelle 4.9* zeigt, dass bei 80 °C (353 K) trotz der anderthalbfachen Dichte von Dichlormethan gegenüber n-Butyl-acetat und dem somit geringen Stoffmengenanteil an CO<sub>2</sub> bei allen vermessenen Drücken ca. 30 Gew.-% mehr CO<sub>2</sub> in Dichlormethan gelöst werden kann. Teile der Messreihen finden sich in der Literatur und werden hierdurch bestätigt<sup>[141]</sup>. Die Vorteile der Verwendung von gleichen Volumina von Dichlormethan im Vergleich zu n-Butyl-acetat bestehen in der geringeren molaren Menge, dem höheren Kohlendioxidlösevermögen und dem deutlich geringeren Siedepunkt zur leichteren späteren Entfernung. Lediglich die ökologische Beurteilung der Lösungsmittel würde n-Butyl-acetat als Lösungsmittel gegenüber halogenierten Aromaten oder Alkanen bevorzugen<sup>[142]</sup>.

Aus den Löslichkeitsuntersuchungen geht hervor, dass Dichlormethan mit dem deutlich höchsten Lösungsvermögen und niedrigem Siedepunkt die besten Bedingungen zur Analyse bietet. Nachfolgende Untersuchungen wurden in Dichlormethan durchgeführt, um die wissenschaftliche Fragestellung zum Lösungsmiteleinfluss unter den optimalen Voraussetzungen zum Erreichen des höchstmöglichen CO<sub>2</sub>-Einbaus zu ergründen.

## 4.2.5. Einfluss des Druckes

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss von Lösungsmitteln bei verschiedenen Reaktionsbedingungen auf die Carbonatbildung in der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> zu untersuchen. Die durchgeführten Reaktionen werden laut Literatur häufig in überkritischem CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>)<sup>[126, 127]</sup> durchgeführt. Für CO<sub>2</sub> beträgt die kritische Temperatur 31,0 °C und der kritische Druck 73,8 bar.

Die Versuche dieser Arbeit werden im Gegensatz hierzu im unterkritischen Bereich zwischen 10 und 50 bar(a) durchgeführt und der Einfluss auf die Produktparameter untersucht. Nahezu alle Experimente wurden, falls nicht anders beschrieben, unter verschiedenen, aber während der Reaktion konstanten Drücken durchgeführt. Hierbei wird ein Hinterdruckventil der Fa. Linde verwendet.

Der Druck im Reaktionssystem wird über zwei analoge Manometer und einen digitalen Drucksensor der Fa. Bronkhorst kontrolliert und ggf. aufgezeichnet. Weder Flüssig-Dosierung, noch Dosierung über die Zugabe von Trockeneis wurden eingesetzt. Das Kohlenstoffdioxid wird über den gesamten Verlauf der Arbeit gasförmig dosiert und nicht vorhergehend getrocknet.

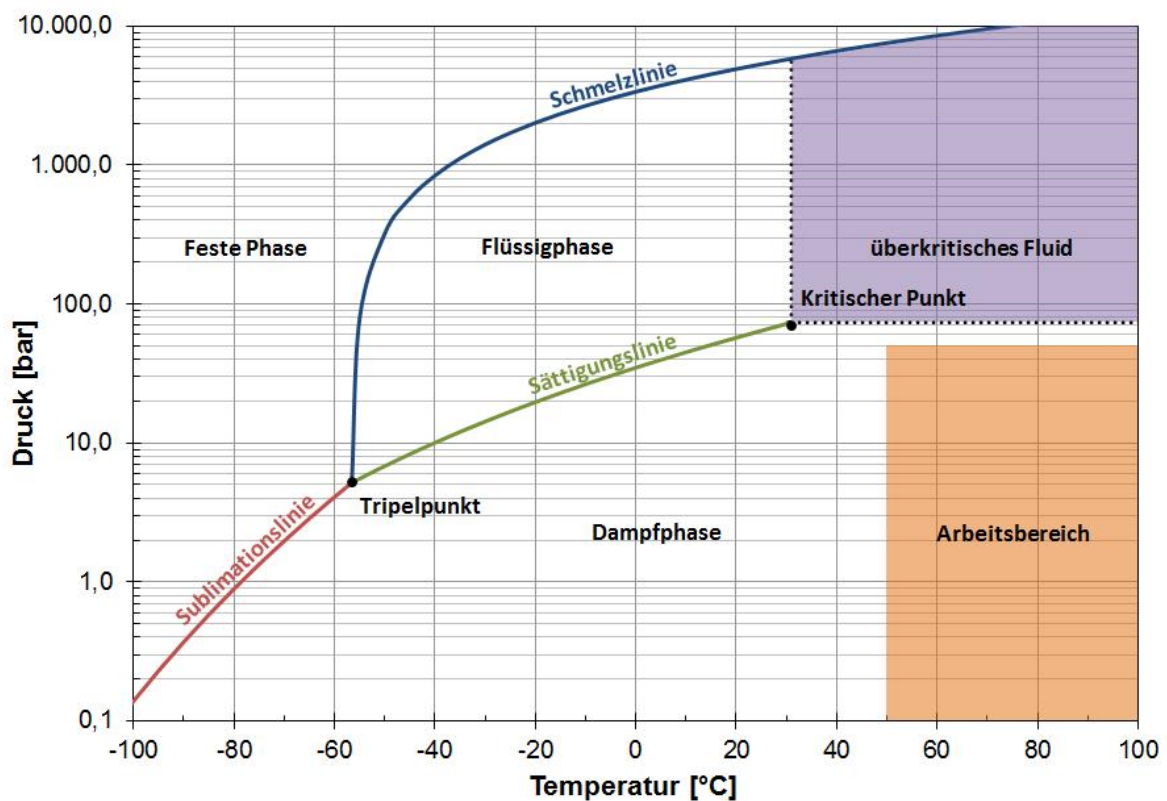


Abbildung 4.7: Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub><sup>[143]</sup>; Darstellung des Arbeitsbereiches

## 4. Ergebnisse

### 4.2.5.1. Voruntersuchungen ohne Verwendung von Lösungsmittel

Folgend werden zwei Variationen zur Klärung des Lösungsmiteleinflusses bei verschiedenen Drücken und sonst konstanten Reaktionsparametern dargestellt.

Die Messreihe ohne Lösungsmittelzusatz, welche bis auf den Druck unter konstanten Reaktionsparametern durchgeführt wurde, zeigt, dass der Carbonateinbau mit zunehmendem Druck nicht linear zunimmt. Im Bereich der Drücke ab 40 bis 50 bar(a) (*Tabelle 4.10* und *Abbildung 4.8*) sind im Carbonatanteil, cyclischem Nebenprodukt und der erreichten Molmasse vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, während niedrigere Drücke deutlich mehr cPC bilden und der Carbonateinbau sehr viel niedriger liegt.

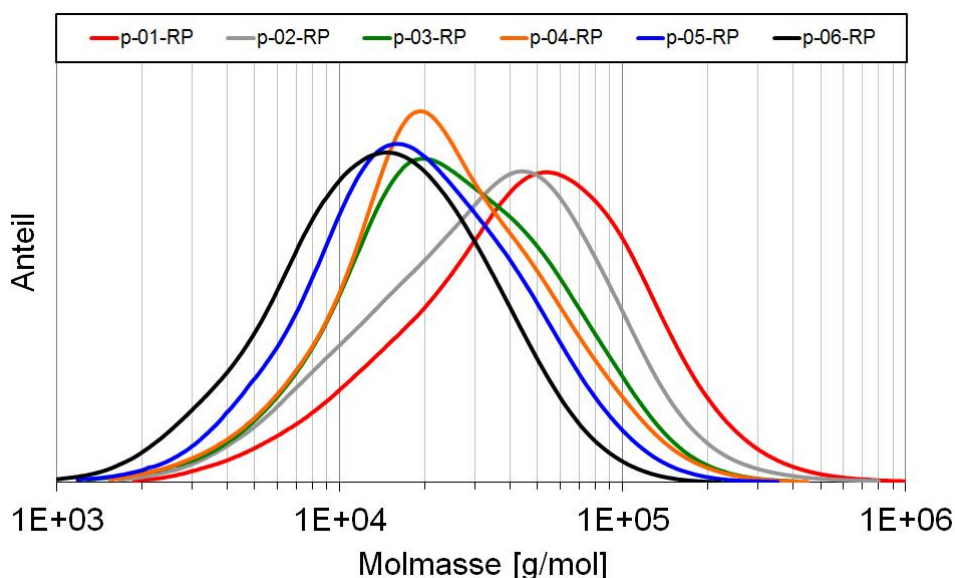
**Tabelle 4.10:** Einfluss des CO<sub>2</sub>-Druckes auf die Rohprodukteigenschaften der PPC-Synthese ohne Verwendung eines Lösungsmittels

Versuch	T [K]	p (CO <sub>2</sub> ) [bar(a)]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
p-01-RP	353	50	390 / 19 / 1:53.000	51,2%	27.000	2,5	33,2
p-02-RP	353	40	390 / 19 / 1:53.000	46,4%	20.300	2,5	34,3
p-03-RP	353	30	390 / 19 / 1:53.000	17,4%	16.500	2,2	14,6
p-04-RP	353	20	390 / 19 / 1:53.000	15,5%	16.100	2,1	13,1
p-05-RP	353	10	390 / 19 / 1:53.000	12,7%	12.900	2,0	10,1
p-06-RP	353	1	390 / 19 / 1:53.000	0,0%	9.800	2,0	0,0

Reaktionsbedingungen: 14 ml PO (0,2 mol), 4,6 mg DMC (390 ppm(m)), 80 °C (353 K), 16 h

RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt



**Abbildung 4.8:** Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bei Variation des Druckes ohne Zugabe eines Lösungsmittels



## 4.2.5.2. Reaktionen unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel ist sofort zu erkennen, dass der Carbonatgehalt bei Reaktionen mit 20 und 50 bar(a) deutlich höher ausfällt als bei 10 bar(a) Reaktionsdruck. Der geringere Carbonatanteil bei niedrigem Reaktionsdruck ist durch den höheren Anteil von DCM und PO in der Dampfphase zu erklären. Die hohen Partialdrücke von LM und Edukt sorgen für einen hohen Anteil in der Gasphase und verdrängen CO<sub>2</sub> aus dem Gasphasengleichgewicht soweit, dass ein deutlicher Abfall des Carbonatanteils im Rohprodukt erfolgt. Aussagen zur exakten Zusammensetzung sind z.B. unter Verwendung von *in-situ*-IR-Messungen der Dampfphase möglich.

Um den Einfluss von verschiedenen CO<sub>2</sub>-Drücken abschätzen zu können, wurde wie vorhergehend bei konstanten Lösungsmittelkonzentrationen, Katalysatormengen und Temperaturen der CO<sub>2</sub>-Druck variiert.

Das Gleichgewicht verschiebt sich bei konstanter Reaktionstemperatur von 80 °C (353 K), aber zunehmendem CO<sub>2</sub>-Druck soweit, dass Molmassen von fast 50.000 g mol<sup>-1</sup> und Carbonatanteile nahe 65 % zu erreichen sind. Eine ausreichend hohe Stoffmengenverteilung von CO<sub>2</sub> in Dampf und Flüssigphase ist nur bei 40-50 bar zu erreichen.

Die zu erreichenden Molmassen sind für 30-50 bar(a) in DCM annähernd identisch und fast doppelt so hoch wie bei Reaktionsführung ohne Lösungsmittel. Selbst bei Reaktionen mit 10 bar(a) Reaktionsdruck ist ein höherer Wert in Carbonatanteil und Molmasse und eine vergleichbare Polydispersität zu erreichen.

**Tabelle 4.11:** Einfluss des CO<sub>2</sub>-Druckes auf die Rohprodukteigenschaften der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Versuch	T [K]	p (CO <sub>2</sub> ) [bar(a)]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
p-07-RP	353	50	390 / 63 / 1:16.000	67,3%	46.700	2,4	21,6
p-08-RP	353	40	390 / 63 / 1:16.000	64,2%	47.300	2,4	22,2
p-09-RP	353	30	390 / 63 / 1:16.000	59,8%	45.200	2,2	19,8
p-10-RP	353	20	390 / 63 / 1:16.000	52,1%	37.800	2,1	13,9
p-11-RP	353	10	390 / 63 / 1:16.000	28,8%	32.300	2,2	10,8

Reaktionsbedingungen: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 15 mg DMC (390 ppm (m)), 80 °C (353 K), 16 h

RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

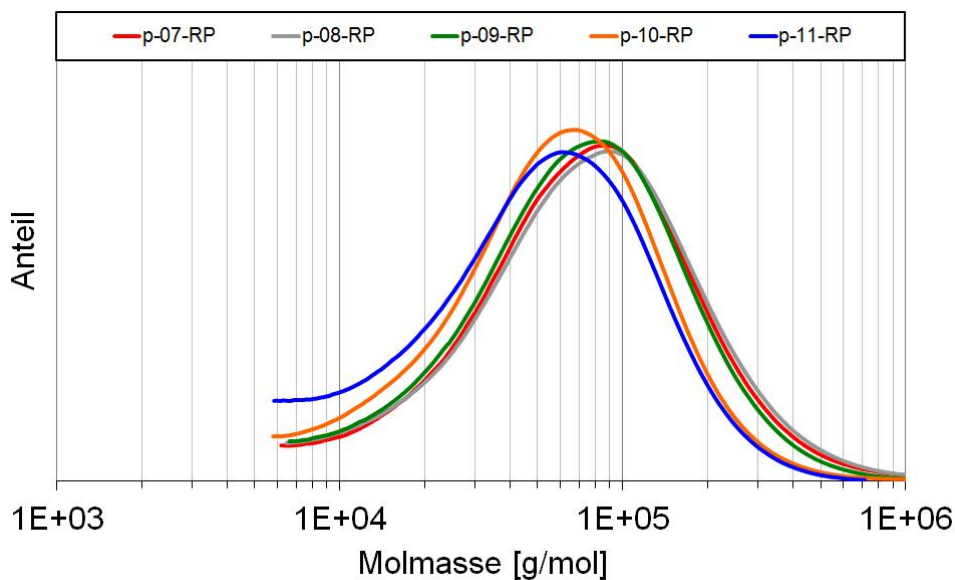
ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

#### 4. Ergebnisse

---

Die Reaktion von PO in DCM ohne CO<sub>2</sub>-Druck war nicht reproduzierbar durchzuführen, da sich bei dieser Temperatur und 1 bar(a) sowohl DCM als auch PO größtenteils in der Dampfphase befindet, an kalten Reaktorteilen kondensiert und die Induktionszeit und Produkteigenschaften in wiederholten Versuchen unterschiedlich beeinflusst.

Die naheliegende Annahme, dass sich durch die Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Drucks die Konzentration an CO<sub>2</sub> in Lösung und somit der Carbonateinbau steigert, bestätigt sich somit.



**Abbildung 4.9:** Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bei Variation des Druckes ohne Zugabe von DCM als Lösungsmittel

---

Resultierend aus den Untersuchungen zum CO<sub>2</sub>-Druck ist festzustellen, dass bei höheren Drücken Produkte entstehen, die der Zielstellung der Arbeit entsprechen. Es lassen sich PPCs mit hoher Molmasse bis zu 50.000 g mol<sup>-1</sup> und hohem Carbonatanteil zwischen 50 und 70 % herstellen.

## 4.2.6. Einfluss der Katalysatormenge

Ziel jeder katalytischen Reaktion ist es, mit dem möglichst geringsten Einsatz von Katalysator zu Produkten mit idealen Parametern zu gelangen. Die Verwendung eines Lösungsmittels bedingt in den meisten Fällen eine Notwendigkeit der Erhöhung der Katalysatorkonzentration, da die Konzentration durch Verdünnung gesenkt wird und unter Umständen in technischen Prozessen eine schnellere Desaktivierung der aktiven Katalysatorspezies durch Verunreinigungen des verwendeten Lösungsmittels bedingt.

Die Analyse der Auswirkungen verschiedener Katalysatorkonzentrationen auf die Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> wird vergleichsweise ohne Lösungsmittel und in aus *Kapitel 4.2.4* hervorgegangenem Dichlormethan durchgeführt. Die Menge an verwendetem Lösungsmittel wurde parallel untersucht und wird in *Kapitel 4.2.10* detailliert beschrieben.

## 4.2.6.1. Voruntersuchungen ohne Verwendung von Lösungsmitteln

Die Durchführung der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> ohne Lösemittel im nicht überkritischen Bereich wurde analog zu vorhandenen Literaturdaten (*Kapitel 4.1*) durchgeführt, konnte aber aufgrund von Unterschieden in Katalysatorsystem oder Reaktionssystem nicht in allen Teilen reproduziert werden.

14 ml (0,2 mol) PO wurden mit verschiedenen DMC-Katalysatorkonzentrationen bei 80 °C (353 K) und 50 bar(a) CO<sub>2</sub>-Druck über 20 Stunden umgesetzt. Die Ergebnisse aus *Tabelle 4.12* zeigen, dass eine optimale Katalysatorkonzentration für diesen Temperatur- und Druckbereich bei einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:53.000 bzw. 390 ppm(m) gegeben ist. Hier kann die höchste Molmasse mit dem schmalsten Polydispersitätsindex erreicht werden.

**Tabelle 4.12:** Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Produktverteilung der PPC-Synthese ohne Verwendung eines Lösungsmittels

Versuch	DMC [mg]	Kat.-Verh.	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	ω (CO <sub>2</sub> )	ω (cPC)	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
c-01-RP	1,5	1	130 / 6 / 1:158.000	58%	30,8%	1,6%	15.600	4,0	42,9
c-02-RP	3,0	2	260 / 13 / 1:79.000	59%	30,9%	2,1%	18.400	3,1	33,8
c-03-RP	4,6	3	390 / 19 / 1:53.000	58%	30,6%	2,3%	25.400	2,8	29,3
c-04-RP	9,1	6	780 / 38 / 1:26.000	45%	25,5%	2,5%	10.800	3,2	23,3
c-05-RP	18,2	12	1.570 / 76 / 1:13.000	38%	22,1%	2,3%	11.400	3,4	21,3
c-06-RP	45,6	30	3.920 / 190 / 1:5.000	30%	17,4%	4,4%	11.400	3,0	8,7

Reaktionsbedingungen: 14 ml PO (0,2 mol), 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h

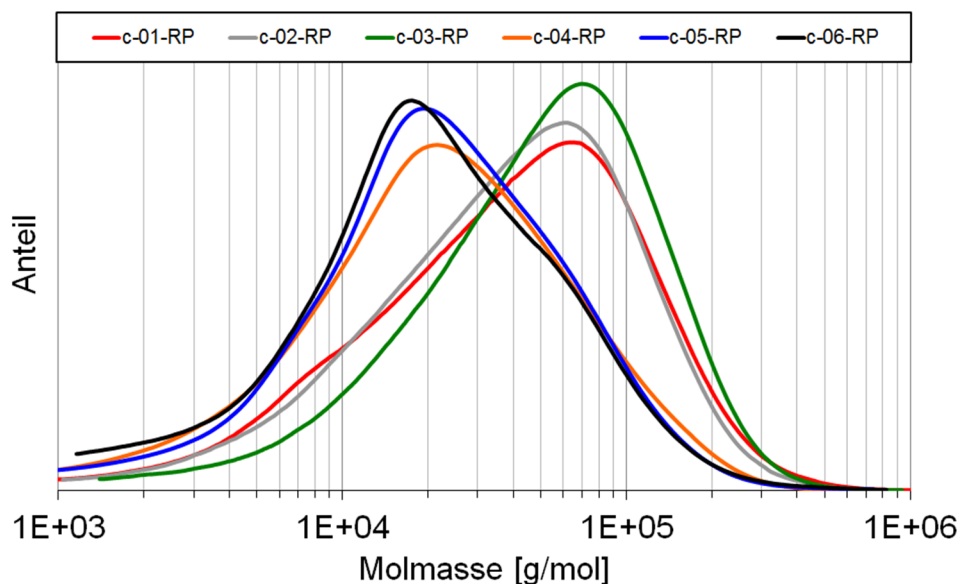
RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer  
ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

#### 4. Ergebnisse

---

Ab einem K:S-Verhältnis kleiner 1:53.000 sinkt das Molmassenmittel (*Abbildung 4.10*) deutlich, was durch den geringeren Gehalt an Edukt pro Katalysatormolekül zu erklären ist. Es können innerhalb der Reaktionslaufzeit an der hohen Katalysatormenge nur deutlich kürzere Polymerketten ausgebildet werden, bevor das Edukt aufgebraucht ist. Die Versuche *c-04-RP*, *c-05-RP* und *c-06-RP* zeigen dies deutlich. Der gleichzeitig zunehmende Anteil an cyclischem Carbonat kann hierdurch auch nachvollzogen werden. Der in der Zielstellung (*Schema 2.5*) beschriebene „back-biting“-Mechanismus wird durch die Erhöhung der Katalysatorkonzentration bevorzugt.

Ein Maximum der Polymermenge und gleichzeitig kleinster auftretender Polydispersität ist bei Versuch *c-03-RP* festzustellen, welcher mit 390 ppm(m) bzw. K:S von 1:53.000 durchgeführt wurde.



**Abbildung 4.10:** Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

---

Teile dieser Konzentrationsreihe wurden bei anderen Drücken (30 und 40 bar(a)), sowie anderen Temperaturen (60 und 70 °C bzw. 333 und 343 K), die die in *Kapitel 4.2.7* beschriebene exotherme Reaktion von PO noch nicht begünstigen, durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die vorhergehende Beurteilung des Einflusses der Katalysatorkonzentration.

## 4.2.6.2. Ergebnisse zum Einfluss der Katalysatormenge

Aufbauend auf den Ergebnissen ohne Verwendung eines Lösungsmittels wurden die Versuche mit Zugabe von Dichlormethan mit seinen aus *Kapitel 4.2.4* hervorgegangenen herausragenden Eigenschaften in der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit und dem niedrigen Siedepunkt wiederholt.

Die Katalysatorkonzentration wurde innerhalb der dargestellten Reihen nicht stöchiometrisch (K:S) konstant gehalten, sondern die konstante Menge in ppm(m) (mg Katalysator pro kg Reaktionsgemisch) pro Messung (Zeile) konstant gehalten. Ein Vergleich von z.B. *c03-RP* und *c-07-RP* oder *c-06-RP* und *c-11-RP* erlaubt dennoch die Beurteilung der Produktparameter bei vergleichbaren stöchiometrischen Konzentrationen des Katalysators.

Das K:S-Verhältnis sinkt bei Verwendung von konstantem Gewichtsanteil Katalysator und gleichzeitigem Einsatz eines Lösungsmittels, wird aber durch die eintretende Verdünnung auch weniger aussagekräftig. Die grundsätzlich als nachteilig zu bewertende Erhöhung der Katalysatormenge auf den gleichen Anteil Edukt ist gegenüber der Erhöhung des Stofftransports in einer Mischung mit niedrigerer Viskosität getrennt voneinander zu beurteilen.

Eine Auswertung der Analytik der Rohprodukte in *Tabelle 4.13* ist zu entnehmen, dass eine Konzentration von 390 ppm(m) (mg/kg) bzw. einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:16.000 in der Analyse der resultierenden Rohprodukte die besten Ergebnisse liefert. Die Ausbeute an hochmolekularem Polymer liegt bei fast 90 %, während der Anteil an cPC vergleichbar niedrig zur Polymerisation ohne Lösungsmittel ist.

**Tabelle 4.13:** Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Rohprodukteigenschaften der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Versuch	Kat. [mg]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	ω (CO <sub>2</sub> )	ω (cPC)	ω (HP)	ω (NP)	PPC/cPC [mol/mol]
c-07-RP	5	130 / 21 / 1:48.000	68%	32,9%	2,4%	77%	23%	31,0
c-08-RP	10	260 / 42 / 1:24.000	68%	32,8%	2,5%	77%	23%	30,1
c-09-RP	15	390 / 63 / 1:16.000	75%	34,7%	3,3%	89%	11%	23,5
c-10-RP	30	780 / 125 / 1:8.000	71%	33,5%	4,7%	82%	18%	15,9
c-11-RP	60	1.570 / 250 / 1:4.000	70%	32,9%	6,3%	72%	28%	11,3
c-12-RP	150	3.920 / 625 / 1:2.000	66%	31,4%	9,1%	58%	42%	7,3

**Reaktionsbedingungen:** 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h

RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

## 4. Ergebnisse

Produkte aus den Reaktionen zu hochanteiligen Carbonaten ohne Lösungsmittel sind mit einem 600 W Motor bei 80 °C (353 K) nur noch schwer zu rühren. Schaltet man den Motor beispielsweise nach Beendigung der Reaktion nicht aus und schaltet die Heizung aus, so kühlt das System nicht auf Raumtemperatur ab, sondern hält eine Temperatur von 30-40 °C. Man erhält feste Polycarbonate, welche lediglich durch den mechanischen Eintrag des Rührers auf Temperatur gebracht werden können.

Im Gegensatz dazu sind sämtliche Produkte mit mindestens 50 Vol.-% Lösungsmittelanteil gießfähig. Der katalytische Schritt der koordinativen Katalyse erfolgt nicht wie bei der radikalischen Polymerisation am Kettenende. Bei der koordinativ katalysierten Polymerisation findet der Ketteneinschub am Metall der Katalysatorspezies statt. Inklusionen und Stofftransport spielen somit eine große Rolle, da sich das aktive Zentrum im Kern des sich gerade bildenden Moleküls mit hoher Molmasse befindet<sup>[144]</sup>. Somit trägt der erhöhte Stofftransport durch Erniedrigung der Viskosität positiv zum Bildungsvermögen der Carbonate bei, ohne negative Auswirkungen auf die Produktqualität zu haben.

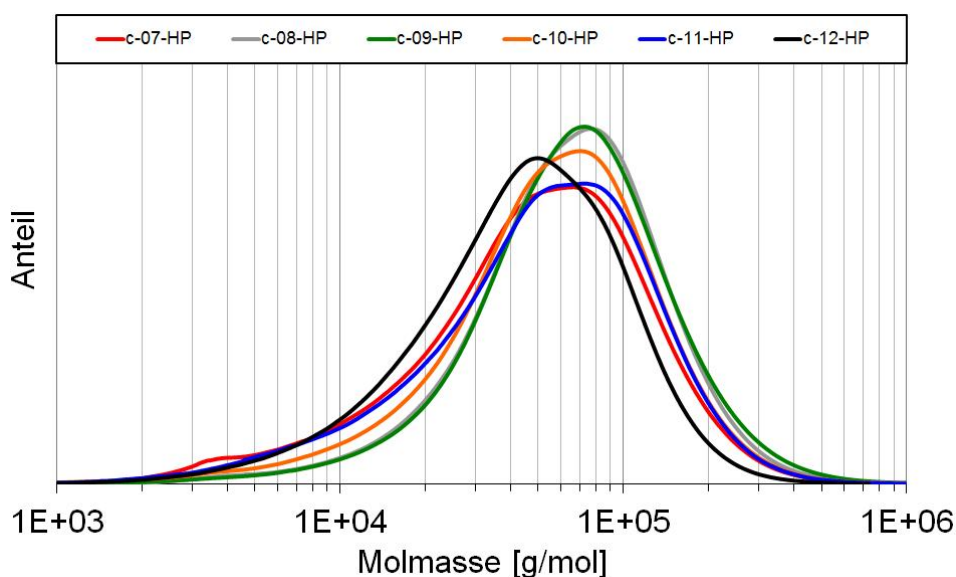
**Tabelle 4.14:** Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Eigenschaften der Produkte der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel und Fällung des Rohproduktes in MeOH

Versuch	Menge [mg]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	ω	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
c-07-HP	5	130 / 21 / 1:48.000	71%	77%	26.400	2,4	80,0
c-07-NP	5	130 / 21 / 1:48.000	60%	23%	3.700	3,7	8,1
c-08-HP	10	260 / 42 / 1:24.000	69%	77%	42.800	2,0	80,1
c-08-NP	10	260 / 42 / 1:24.000	63%	23%	9.500	3,8	9,0
c-09-HP	15	390 / 63 / 1:16.000	74%	89%	44.800	2,0	106,3
c-09-NP	15	390 / 63 / 1:16.000	81%	11%	8.800	4,0	3,0
c-10-HP	30	780 / 125 / 1:8.000	72%	82%	31.700	2,4	92,4
c-10-NP	30	780 / 125 / 1:8.000	68%	18%	6.500	4,0	2,6
c-11-HP	60	1.570 / 250 / 1:4.000	75%	72%	33.500	2,3	84,6
c-11-NP	60	1.570 / 250 / 1:4.000	57%	28%	7.300	3,0	2,3
c-12-HP	150	3.920 / 625 / 1:2.000	77%	58%	23.200	2,6	27,7
c-12-NP	150	3.920 / 625 / 1:2.000	52%	42%	8.400	2,6	2,6

**Reaktionsbedingungen:** 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h  
HP, NP: Haupt- und Nebenprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer  
ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Die spätere Fällung der Rohprodukte in MeOH (Tabelle 4.14) unterstreicht die Annahmen der Auswertung der Versuche ohne Reinigung (Tabelle 4.13) deutlich. Die Darstellung der GPC-Chromatogramme (Abbildung 4.11) zeigt die Molmassenverläufe des Hauptprodukts nach Fällung in MeOH (Kapitel 4.2.3).

Bei einer Katalysatorkonzentration von 390 mg/kg (*c-10-HP*) ist die höchste Polymerausbeute und niedrigste Polydispersität zu erzielen. Die Ergebnisse der Qualität des Hauptproduktes für *c-09-HP* sind im GPC vergleichbar gut wie bei *c-10-HP*. Aus reproduzierten Messungen konnte allerdings immer nur ein geringerer Teil HP isoliert werden. Es bildet sich bei geringeren Konzentrationen ein größerer Anteil kurzkettigeren Produktes aus, während bei höheren Konzentration die Gesamtlänge des hochmolekularen Produktes niedriger ausfällt.



**Abbildung 4.11:** Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> in DCM bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (*Tabelle 4.14*)

Für einen Stoffmengenanteil für PO von ca. 0,4 (14 ml (0,2 mol) PO in 20 ml DCM) war es möglich, eine optimale Katalysatorkonzentration zu erarbeiten. Für stärker verdünnte Lösungen muss die Katalysatorkonzentration deutlich erhöht werden, während bei Senkung des Lösungsmittelanteils der Anteil an Katalysator von ca. 400 ppm im Gemisch vor Reaktion die besten Ergebnisse lieferte. Der Gehalt an Katalysator im Produkt wird je nach Carbonatanteil um bis zu Faktor 1,75 gesenkt, da die Molmasse durch die ideale alternierende Copolymerisation um diesen Faktor gesteigert werden kann.

Verglichen mit Literaturdaten wird in der hier dargestellten Reaktionsführung mit Lösungsmittelanteil die ca. anderthalb bis zweifache Menge Katalysator bei deutlich höheren Carbonatausbeuten und Molmassen eingesetzt. Der Polydispersitätsindex liegt unterhalb der aus der Literatur für PPCs dieser Molmasse aus DMC-katalysierter Herstellung bekannten Werte<sup>[81]</sup>.

## 4. Ergebnisse

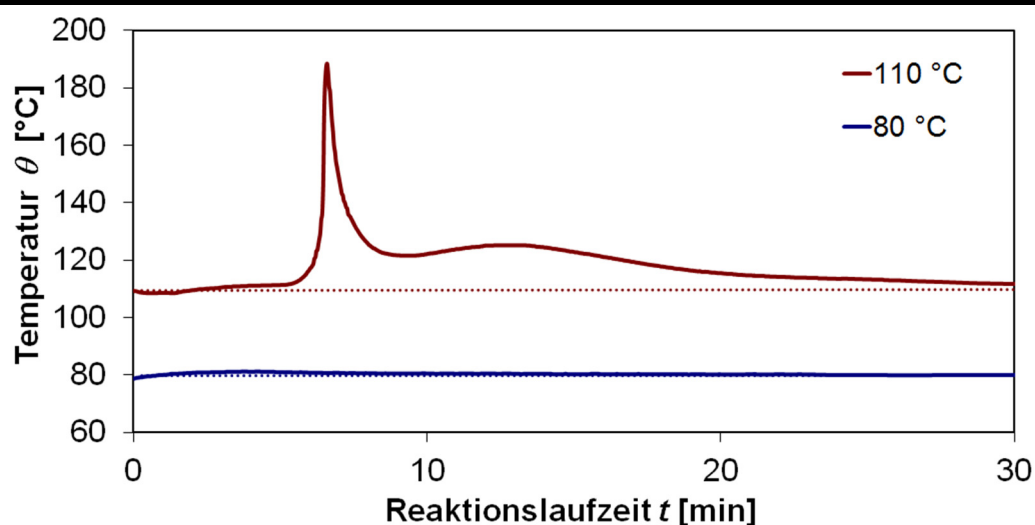
### 4.2.7. Einfluss der Temperatur

Die Untersuchungen zur Reaktionstemperatur umfassten den Bereich zwischen 60 und 110 °C (333 bis 383 K), da unterhalb von 60 °C (333 K) keine Umsetzung erreicht werden konnte. Oberhalb von 90 °C (363 K) setzt die stark exotherme Homopolymerisation von PO ein. Trotzdem wurden Versuche bei 100 und 110 °C (373 und 383 K) durchgeführt. In *Abbildung 4.12* ist der Temperaturverlauf zweier identischer Reaktionsmischungen von PO mit CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen 80 °C (353 K) und 110 °C (383 K) dargestellt.

**Reaktionsführung:** Es werden wie vorhergehend beschrieben Lösungsmittel und Katalysator im Reaktor vorgelegt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Ein separates Druckgefäß beinhaltet das PO, welches bei Raumtemperatur mit ca. 80 % des Reaktionsdrucks gesättigt wird. Auch der Reaktor wird mit diesem Druck beaufschlagt.

Über einen Kugelhahn wird das PO nach Einstellen der Gleichgewichte von Druck und Temperatur über die Schwerkraft direkt in den Reaktor geleitet. Es erfolgt ein kurzes Absinken der Temperatur von wenigen °C, welches auch *Abbildung 4.12* zu entnehmen ist, aber nach wenigen Minuten wird wieder konstante Reaktionstemperatur erreicht.

Nach Einstellen dieses Gleichgewichts wird das Hinterdruckventil auf den Reaktionsdruck eingestellt und geöffnet, so dass ab diesem Punkt der maximale Druck dem Ziel-Reaktionsdruck entspricht. Vorhergehend wurde mit nur ca. 80 % Reaktionsdruck gesättigt, da beim Erhitzen der PO-Phase nach Vereinigen der beiden Mischungen der Druck auf nahezu Reaktionsdruck ansteigt.



Reaktionsbed.: 14 ml (0,2 mol) PO, 20 ml DCM, 15 mg DMC, 0,5 g PPG 2200, 50 bar(a) CO<sub>2</sub>

**Abbildung 4.12:** Temperaturverlauf der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bei 80 und 110 °C



Der stark exotherme Verlauf der Homopolymerisation von PO mit  $\theta > 180$  °C bei 110 °C (383 K) Reaktionstemperatur ist nach einer Induktionszeit von ca. sieben Minuten deutlich zu erkennen. Gleichzeitig steigt der Reaktordruck auf ca. 60 bar(a) und fällt gleichzeitig mit der Temperatur innerhalb von weniger als einer Minute rapide ab.

Leider stand während der Anfertigung dieser Arbeit keine *in-situ* Methode zur Verfügung, welche für einen Druck von mindestens 50 bar(a) und den durch den starken Temperaturanstieg zunehmenden Reaktordruck der exothermen PO-Polymerisation geeignet wäre, um Aussagen über entstehende Produkte und parallele Bildung von Carbonaten gewinnen zu können.

Die Reaktionsführung bei 80 °C (353 K, *Abbildung 4.12*) erlaubt keine Aussage über Induktionszeit oder Reaktionsende, da die Temperatur über die Gesamtlaufzeit innerhalb der Schwankung des Heizelements von 2 K über die Gesamtlaufzeit von 16 h konstant ist.

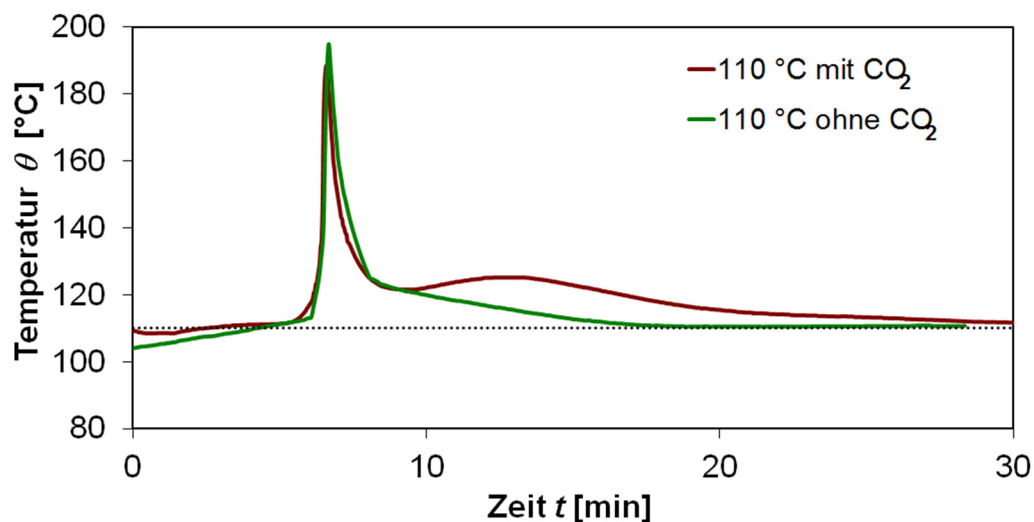
Die Analytik, welche später im Detail ausgewertet wird, zeigt, dass bei Temperaturen größer 100 °C (373 K) ein Carbonateinbau stattfindet, obwohl die exotherm ablaufende Reaktion die Vermutung nahelegt, dass lediglich Polypropylenoxid (PPG) gebildet wird.

Um dies vergleichen zu können, wurde der Temperaturverlauf des Versuchs bei 110 °C (383 K) ohne Zugabe von CO<sub>2</sub> wiederholt. Das PO wurde direkt im Autoklaven vorgelegt, da die Zugabe über das Druckgefäß zu einem Druckabfall und starken Temperaturabfall im System führt. Der hierbei zum System hinzugefügte Probenraum muss sich nun erst auf Siedetemperatur des Reaktionsgemisches erhitzen. Hierbei vergehen bis zu 60 min ohne Reaktion mit stark schwankenden Temperatur- und Druckwerten.

Um diesen Effekt zu minimieren und weil sich ein Teil des Reaktionsgemisches in der Dampfphase befindet, wurde das Volumen über dem Reaktionsgemisch für den Versuch ohne CO<sub>2</sub> möglichst klein gehalten. PO, DCM, Katalysator und Starter wurden bei RT vorgelegt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Es tritt nun weniger Kondensation an der vorhergehend größeren Fläche des Reaktorraums auf. Bei dieser Reaktionsführung ist eine Aufheizphase des Reaktionsgemisches auf Zieltemperatur notwendig, womit die Temperatur in diesem Bereich nicht konstant ist. Innerhalb von 20 min ist die Zieltemperatur von 110 °C erreicht und nahezu zeitgleich setzt die exotherme Polymerisation ein.

#### 4. Ergebnisse

---



Reaktionsbed.: 14 ml (0,2 mol) PO, 20 ml DCM, 15 mg DMC, 0,5 g PPG 2200, var. 50 bar(a) CO<sub>2</sub>

**Abbildung 4.13:** Temperaturverlauf der exothermen Homo- und Copolymerisation von PO bzw. PO und CO<sub>2</sub>

---

Die in *Abbildung 4.13* dargestellte Auftragung stellt die zeitliche Überlagerung des Auftretens der beiden Polymerisationswärmern dar. Die Zeitangabe zum Peak mit CO<sub>2</sub>-Druck ist die tatsächliche Reaktionszeit ab Vermischen von Edukt und Lösungsmittel-Katalysator-Gemisch, während der Polymerisation ohne CO<sub>2</sub> durch oben beschriebene andere Reaktionsführung insgesamt ca. 20 Minuten Aufheizphase vorangeht.

Es ist zu erkennen, dass in der Polymerisation mit CO<sub>2</sub> eine Schulter an den sonst vergleichbar hohen stark exothermen Peak anschließt. Es sind in der Reaktion mit CO<sub>2</sub> zwei sich überlagernde Peaks mit zwei Maxima der Temperatur zu unterscheiden. Der hohe scharfe Peak stellt die Homopolymerisation dar, welche stark exotherm erfolgt, während die nachgezogene Schulter die weniger exotherme langsamer erfolgende Reaktion des Carbonates darstellt.

Die Auswertung der Produkteigenschaften von Polymerisationen zwischen 60 und 110 °C (333 und 383 K) zeigen, dass bei 60 °C (333 K) die höchste Carbonatausbeute, hohe Molmassen, kleiner Anteil cyclischen Produktes, aber einhergehend damit auch der größte PDI erreicht wird. Die Erhöhung der Temperatur in 10 K-Intervallen senkt das Verhältnis an Carbonat im Polymer zu cyclischem Carbonat deutlich. Bei 110 °C (383 K) liegen diese im Verhältnis nahe zwei für PPC zu cPC vor. Dies entspricht einem Anteil von über 15 Gew.-% an cPC.

**Tabelle 4.15:** Einfluss der Temperatur auf die Rohprodukteigenschaften bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

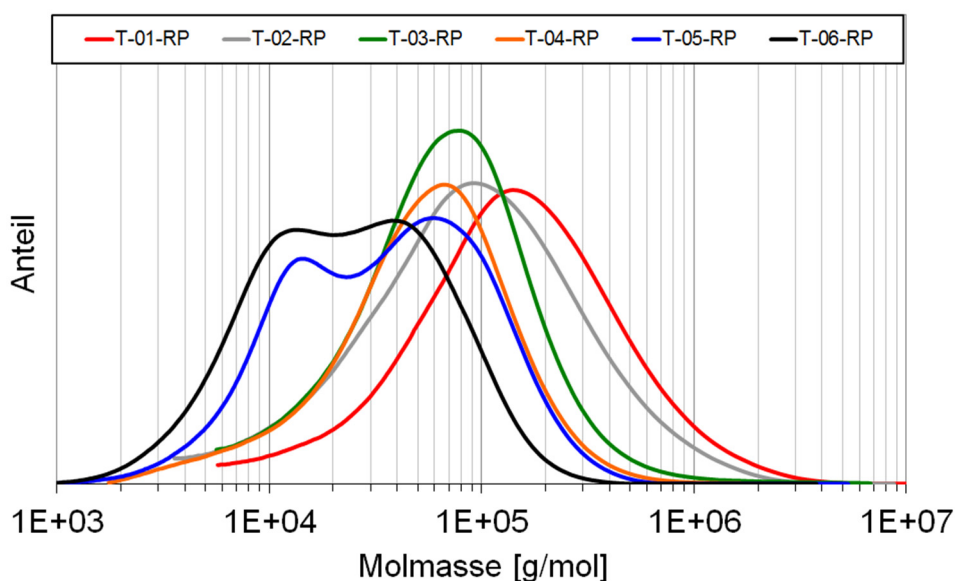
Versuch	T [K]	p (CO <sub>2</sub> ) [bar(a)]	PPC/cPC [mol/mol]	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI
T-01-RP	333	50	151,5	81%	72.900	3,5
T-02-RP	343	50	72,8	75%	58.000	2,6
T-03-RP	353	50	75,0	75%	46.700	2,4
T-04-RP	363	50	87,7	74%	35.000	2,7
T-05-RP	373	50	16,4	49%	19.800	3,0
T-06-RP	383	50	1,8	28%	11.400	2,7

Reaktionsbed.: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 15 mg DMC (390 ppm(m)), 16 h

RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Eine Auftragung der Molmassenverteilung der Rohprodukte der Temperaturvariation (Abbildung 4.14) zeigt deutlich, dass die Produkte der Versuchsdurchführungen bei **60**, **70**, **80** und **90 °C** (**333 K**, **343 K**, **353 K**, **363 K**; **T-01-RP**, **T-02-RP**, **T-03-RP**, **T-04-RP**) einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Versuche bei **60 °C** (**333 K**; **T-01-RP**) führen zu den Produkten mit den höchsten Molmassen bei leichtem Anstieg des PDI, während bei **80 °C** (**353 K**; **T-03-RP**) die kleinste Polydispersität und somit der höchste Polymeranteil gleicher Molmasse vorliegt. Versuche bei **100** und **110 °C** (**373 K**, **383 K**; **T-05-RP**, **T-06-RP**) zeigen zwei Maxima, welche bedingt durch die parallel ablaufende Homo- und Copolymerisation im Laufe der stark exothermen Reaktion entstehen. Je höher die Temperatur, desto bevorzugter bildet sich der Polyether und der Carbonatanteil nimmt deutlich ab.



**Abbildung 4.14:** Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen

## 4. Ergebnisse

Nach einer Fällung der Produkte aus DCM in MeOH, wie in *Kapitel 4.2.3* beschrieben, ist festzustellen, dass mit zunehmender Temperatur der Anteil an Nebenprodukt zunimmt, der Carbonatanteil aber vergleichbar ist.

Eine Ausnahme stellt die Reaktion bei 60 °C (333 K) dar. Hier treten leicht erhöhte Mengen von Nebenprodukten auf, obwohl im Rohprodukt die höchsten Werte für Carbonatausbeute, Molmasse und Polymeranteil Carbonat erreicht werden konnten. Dies ist auf die langsamere und daraus resultierend breitere Ausbildung der Molmassenverteilung im Rohprodukt zurückzuführen. Der niedermolekulare Anteil fällt höher als bei der Reaktion bei 70 °C (343 K) aus, bewegt sich aber im Rahmen der Fehlerbreite der Reproduzierbarkeit.

**Tabelle 4.16:** Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Versuch	T [K]	PPC/cPC [mol/mol]	NP	HP			
			$\omega$	$\omega$	$f(\text{CO}_2)_{100\%}$	$\omega(\text{CO}_2)$	$\omega(\text{cPC})$
T-07-RP	333	151,5	10%	90%	75%	32,4%	1,2%
T-08-RP	343	72,8	8%	92%	70%	30,2%	1,0%
T-09-RP	353	75,0	11%	89%	71%	30,6%	1,8%
T-10-RP	363	87,7	40%	60%	72%	31,1%	0,8%
T-11-RP	373	16,4	58%	42%	70%	30,2%	0,8%
T-12-RP	383	1,8	83%	17%	84%	36,0%	1,0%

Reaktionsbed.: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 15 mg DMC (390 ppm(m)), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 16 h

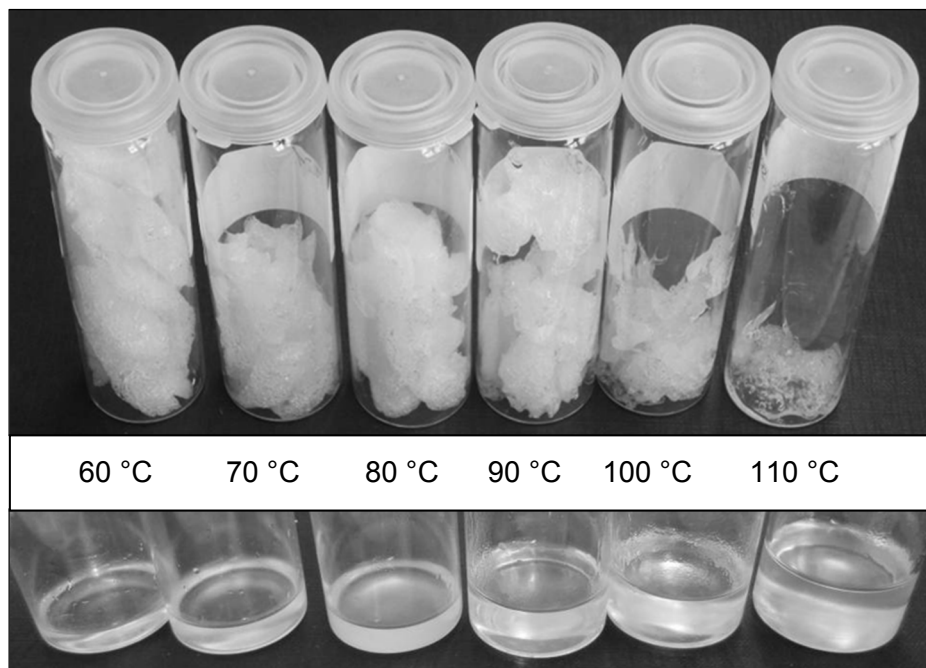
RP: Rohprodukt;  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ : Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

$\omega$ : Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Aus der Beurteilung dieser Ergebnisse wurde die Entscheidung getroffen, dass sich eine Temperatur von 60 °C (333 K) und somit auch verlängerter Laufzeit für die Synthese von PPC mit höchster Molmasse und verbreiterem PDI eignet, während eine Durchführung bei 80 °C (353 K) vergleichbar gute Hauptproduktanteile und Eigenschaften bei geringer Laufzeit und kleinerer zu erreichender Molmasse erzeugt.

Ab 90 °C (393 K) sinkt der Anteil PPC drastisch und der Anteil Nebenprodukt nimmt deutlich zu. Die in dieser Arbeit diskutierten Messreihen wurden deshalb der Vergleichbarkeit halber für Betrachtungen bei konstanter Temperatur meist bei 60 °C (333 K) oder 80 °C (353 K) durchgeführt und ausgewertet.

In *Abbildung 4.15* ist der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Anteile von Haupt- und Nebenprodukt dargestellt. Die Menge der Hauptprodukte kann durch den Aufschäumungsvorgang bei Entfernung des Lösungsmittels schlecht abgeschätzt werden. Die Gewichtsanteile sind *Tabelle 4.16* zu entnehmen.



**Abbildung 4.15:** Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Anteile von Haupt- und Nebenprodukt in der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>

Reaktionen, welche bei Temperaturen  $\leq 80$  °C (353 K) durchgeführt wurden, zeigten bei paralleler Aufzeichnung der Temperatur keinen Temperaturpeak, der eine Aussage über eine Induktionszeit zugelassen hätte. Um dies detaillierter zu untersuchen wurden einige wenige Reaktionen bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen per *in-situ* Infrarotspektroskopie untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse zur Reaktionslaufzeit und Induktionsperiode erfolgt in *Kapitel 4.2.9*. Es wurde darauf verzichtet, eine Reaktionsreihe mit Reaktionsabbruch nach verschiedenen Zeitintervallen durchzuführen, da verschiedene Einzelfaktoren für diese Vielzahl Reaktionsansätze einen Fehler in der Reproduzierbarkeit verursachen.

## 4. Ergebnisse

### 4.2.8. Maßstabsvergrößerung (scale-up)

Um die in den vorhergehenden Kapiteln bestimmten Parameter zu bestätigen wurde eine ausgewählte Reihe von Versuchen in vergrößertem Maßstab (Faktor 10) durchgeführt. Aus sicherheitstechnischen Gründen und der fehlenden Möglichkeit, den Prozess in einem Technikum laufen zu lassen, erfolgten ausgewählte Versuche unter kontrollierten Bedingungen.

**Tabelle 4.17:** Einfluss der Maßstabsvergrößerung bei verschiedenen Bedingungen

Versuch	T [K]	PO [ml]	Menge DCM [ml]	DMC [mg]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	Umsatz PO [%]
SU-01-RP	353	140	500	200	260 / 83 / 1:12.000	89%
SU-02-RP	343	140	200	100	260 / 42 / 1:24.000	100%
SU-03-RP	333	140	200	100	260 / 42 / 1:24.000	98%
SU-04-RP	323	140	200	100	260 / 42 / 1:24.000	99%
SU-05-RP	323	140	100	50	200 / 21 / 1:48.000	97%

Versuch	HP [g]	NP [g]	$\omega$ (HP)	Versuch	$f(\text{CO}_2)_{100\%}$	$M_n$ [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
SU-01-RP	70,0	91,0	43%	SU-01-HP	73%	15.500	2,5	83,1
SU-02-RP	168,0	19,6	90%	SU-02-HP	82%	64.300	3,5	74,8
SU-03-RP	168,0	15,4	92%	SU-03-HP	81%	90.900	2,7	71,9
SU-04-RP	172,2	14,0	92%	SU-04-HP	82%	95.200	2,5	72,6
SU-05-RP	149,8	21,0	88%	SU-05-HP	69%	75.200	2,7	70,2

**Reaktionsbedingungen:** 140 ml PO (2 mol), 40 bar(a) CO<sub>2</sub>, 2 g Aclaim 2200, 20 h, 500 U/min

RP, HP, NP: Roh-, Haupt- und Nebenprodukt;  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ : Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

$\omega$ : Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Die Auswertung der Maßstabsvergrößerung zeigt zwei signifikante Eigenschaften. Es war möglich Versuche bei nur 50 °C (323 K) durchzuführen und den Carbonatanteil im Polymer, welches mit 90 Gew.-% zu erhalten ist, auf über 80 % im Hauptprodukt zu steigern. Die mittlere Molmasse liegt bei den Versuchen *SU-03-HP* und *SU-04-HP* nahe 100.000 g mol<sup>-1</sup> und die Polydispersität bei 2,5. Der Umsatz PO, welcher einerseits durch die isolierte Ausbeute als auch über NMR bestimmt wurde, lag bei nahezu 100 %. Der nicht vollständige Umsatz auf Reaktionen mit hohen Lösemittelanteilen ist auf die starke Verdünnung zurückzuführen.

Alle Versuche dieser Arbeit wurden im Satzreaktor ohne Probenahme und bei nur wenigen ausgewählten Versuchen mit zeitlicher Verfolgung der Reaktion durchgeführt. Die Vorteile einer Anpassung des Reaktors an den Prozess werden in *Kapitel 5.1: Diskussion* beschrieben.

#### 4.2.9. Untersuchungen per *in-situ* Infrarotspektroskopie

Es bestand leider keine Möglichkeit dauerhaft *in-situ* Methoden unter den gewählten Reaktionsparametern während dieser Arbeit zu nutzen. Für verschiedene Versuche konnte festgestellt werden, dass die Laufzeit zur Erreichung von über 99 % PO-Umsatz bei „hoher“ Temperatur von 110 °C (383 K) nach einer kurzen Laufzeit von ca. 30 min erreicht wird, während bei 60-80 °C (333-353 K) mehrere Stunden Induktionszeit und weitere Stunden Reaktionszeit erforderlich sind (*Kapitel 4.2.7*). *In-situ*-Messungen ermöglichen eine einfache zeitliche Verfolgbarkeit und Auswertung dieser Polymerisationsreaktionen.

Nicht nur Temperatur, sondern auch Katalysatorkonzentration und Stoffmengenanteil PO sind Faktoren, die das Ende der Reaktion deutlich beeinflussen. Nicht vollständige Umsätze bei kurzen Laufzeiten werden ohne zeitliche Verfolgung durch <sup>1</sup>H-NMR-Analytik über den PO-Restanteil ausgewertet. Nach Laufzeiten von 16 oder 20 h konnten entweder nahezu 100 % Umsatz oder gar kein Umsatz erzielt werden, weswegen alle Versuche dieser Arbeit so geplant wurden, dass sie über Nacht bei diesen zwei Laufzeiten durchgeführt werden konnten.

Es konnte so gewährleistet werden, dass der Einfluss der Laufzeit auf den Abbau des Produktes reproduzierbar für verschiedene variierte Parameter bleibt. Der Abbau des Produktes ist unter Anwesenheit aktiver Katalysatorspezies bei erhöhter Temperatur möglich (siehe *Kapitel 3.4*: „back-biting“-Effekt). Es konnte bei Versuchen mit einer Temperatur von 110 °C bei 4 h und 20 h Laufzeit ein maximaler Abbau des Produktes von 5 % der Molmasse festgestellt werden. Bei Versuchen mit niedrigerer Temperatur ist dieser Wert niedriger.

Um den Einfluss der Zeit auf den Reaktionsverlauf untersuchen zu können, eignen sich am besten *in-situ*-Methoden, welche allerdings während der Anfertigung der Arbeit nicht dauerhaft zur Verfügung standen. Es war möglich ein *in-situ*-IR-Spektrometer der AG Dr. Thomas Werner in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-chem. Willi Desens und Herrn Dipl.-chem. Hendrik Büttner zeitweise am LIKAT zu nutzen. Einschränkend war der maximale Druck von 10 bar(a), bei dem die *in-situ*-IR-Sonde aus Sicherheitsgründen betrieben werden kann.

Es wurden bei konstanten Druck von 10 bar(a) und Temperaturen bei 60, 70 und 80 °C (333, 345 und 353 K) ausgewählte *in-situ* IR-Messungen (*Tabelle 4.18*) mehrfach reproduzierbar durchgeführt, um eine generell gültige Aussage für diese Temperaturen zu erarbeiten. Alle anderen Parameter der Reaktion wurden konstant gehalten und fußen auf den zuvor optimierten Werten.

## 4. Ergebnisse

**Tabelle 4.18:** Reaktionsparameter der *in-situ* IR-Messungen

Versuch	Kat. [mg]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	x(PO) [mol/mol]	T [K]	p [bar(a)]
in-situ-01	15	390 / 63 / 1:16.000	0,39	333	10
in-situ-02	15	390 / 63 / 1:16.000	0,39	343	10
in-situ-03	15	390 / 63 / 1:16.000	0,39	353	10

Reaktionsbed.: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 15 mg DMC, 10 bar(a) CO<sub>2</sub>

Um die neuen Aussagen mit bereits selber durchgeführten Versuchen vergleichen zu können, wurden die Parameter der *in-situ* Messungen möglichst nahezu vollständig aus den Ergebnissen der vorhergehenden Messreihen gewählt. Die Einschränkung des Druckes auf maximal 10 bar(a) in dem Messsystem ist hierbei der einzige Unterschied zu der Auswertung den eigenen Ergebnissen zur Druckabhängigkeit der Carbonatbildung (*Kapitel 4.2.5*).

Faktoren wie leicht veränderte Reaktorbauart und Rührerform des Reaktionssystems zur Durchführung der *in-situ*-messungen wirken sich kaum auf die Messergebnisse aus. Das Material aller benetzten Oberflächen (außer der Gold-IR-Sonde) ist Edelstahl 316 und somit gleich zu allen anderen Versuchen. Die Ergebnisse liegen für gleiche Bedingungen in den beiden Systemen im Rahmen der Reproduzierbarkeit (vgl. *Tabelle 4.11*).

Die erhaltenen Produkte wurden nach Beendigung der Reaktion als Rohprodukte in NMR und GPC vermessen, um eine Vergleichbarkeit mit eigenen Versuchen zu gewährleisten. Trotz deutlich anderem Verlauf der Reaktion bei 80 °C (353 K) sind die erhaltenen Werte insgesamt gut vergleichbar.

**Tabelle 4.19:** NMR- und GPC-Analytik der *in-situ* IR-Messungen

Versuch	T [K]	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
in-situ-01	333	40,2%	37.000	3,2	15,2
in-situ-02	343	35,8%	29.000	3,0	14,1
in-situ-03	353	32,2%	31.200	1,9	10,5

Reaktionsbedingungen: 14 ml PO (0,2 mol), 15 mg DMC, 20 ml DCM  
PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Die im Zyklus von drei Minuten aufgenommenen IR-Spektren für eine Copolymerisation bei 70 °C und 10 bar(a) sind zweidimensional (*Abbildung 4.16*) und dreidimensional (*Abbildung 4.17*) mit Höhenfarben für die Zuordnung der Intensität dargestellt.



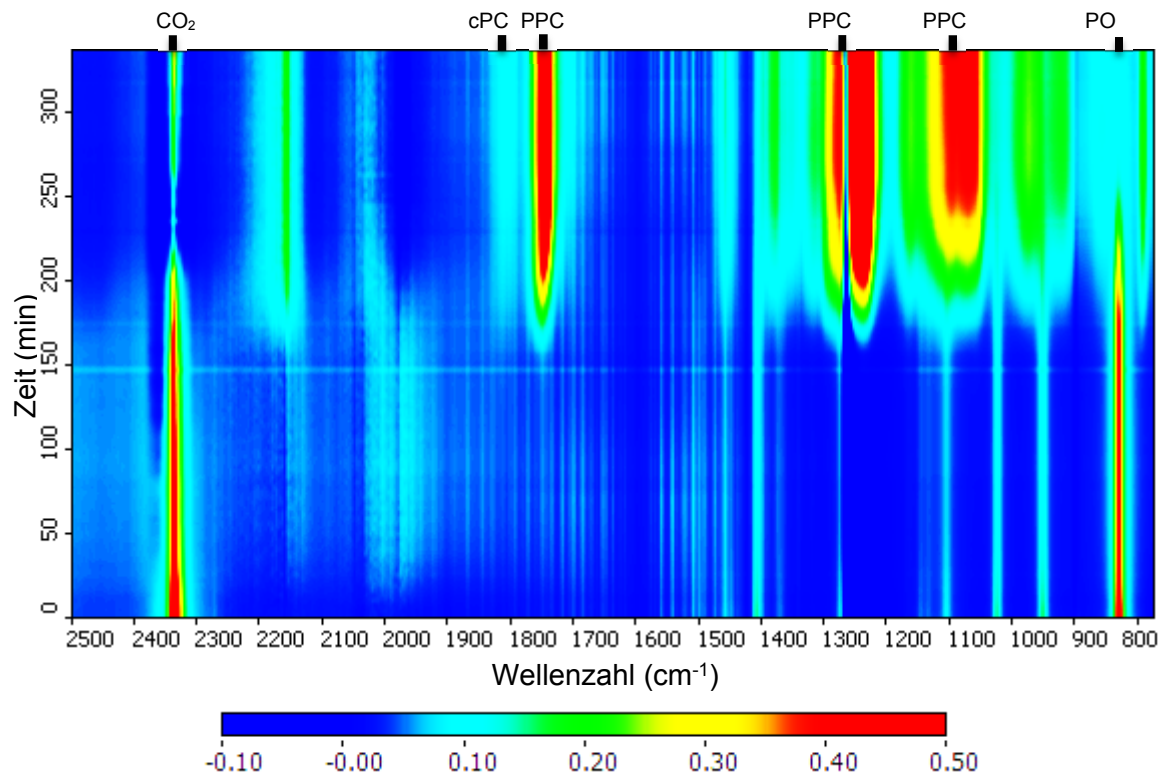


Abbildung 4.16: Darstellung *in-situ* IR-Analytik für die Copolymerisation bei 343 K (zweidimensional)

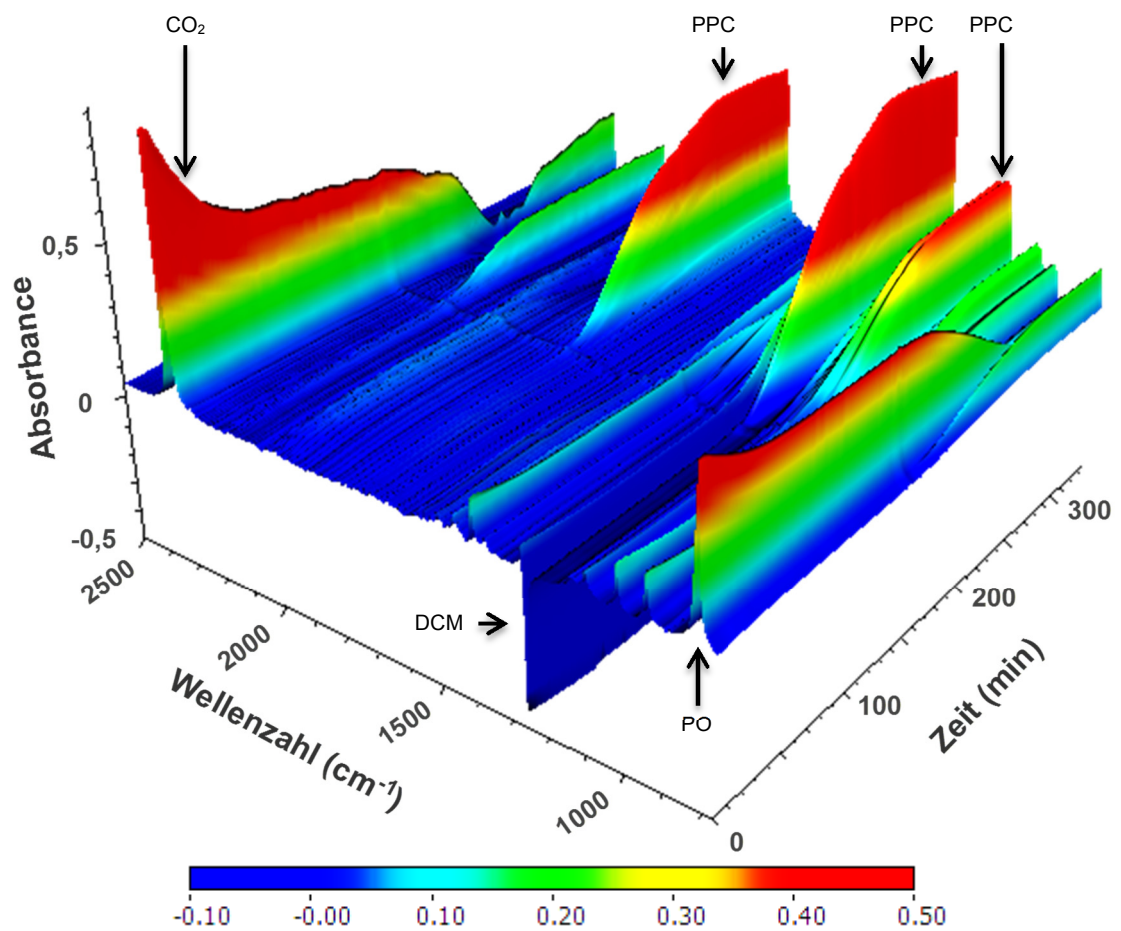


Abbildung 4.17: Darstellung *in-situ* IR-Analytik für die Copolymerisation bei 343 K (dreidimensional)

#### 4. Ergebnisse

---

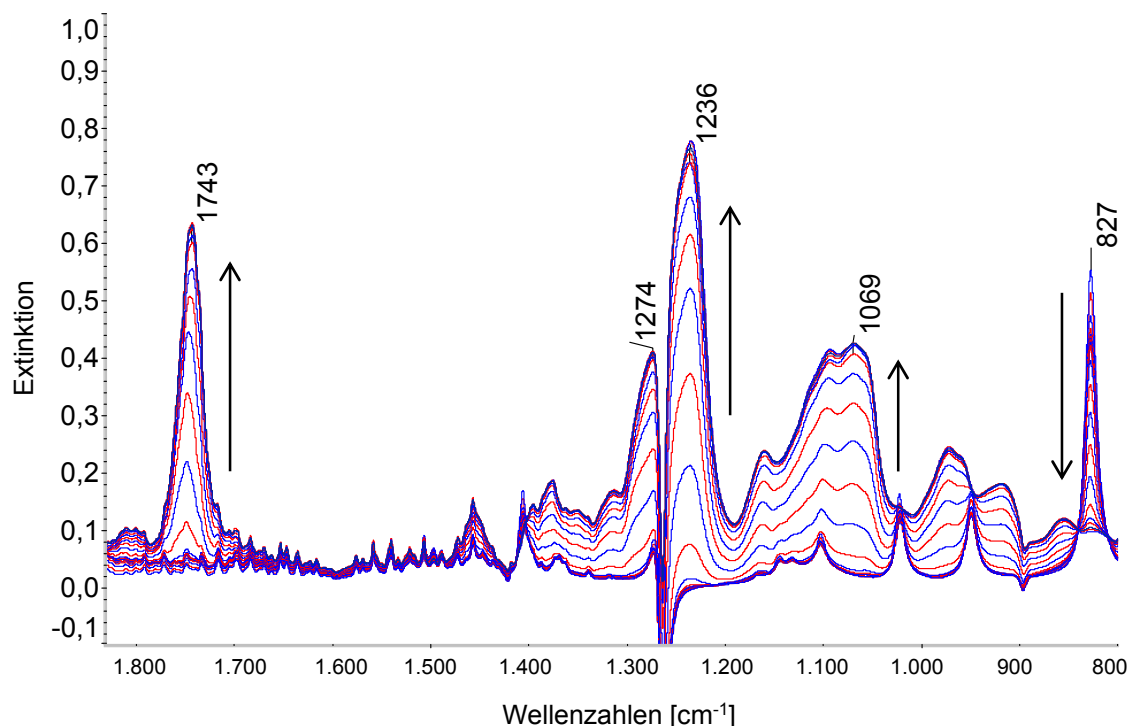
Der Aufbau des Reaktionssystems erlaubt nicht, wie bei den Versuchen zur Optimierung der Reaktionsparameter, das Edukt PO nach Erreichen der konstanten Temperatur des Reaktors, in welchem das Lösungsmittel und der Katalysator vorgelegt wurden, zuzugeben. Für die *in-situ*-Messungen wird das komplette Reaktionssystem im Reaktor vorgelegt und dann unter Rühren und Zugabe von wenig gasförmigem CO<sub>2</sub> auf Reaktionstemperatur und Druck gebracht. Zahlreiche Vorversuche zur Kalibrierung der Heizleistung des Systems zeigten, dass nur eine langsame Heizrate die Übersteuerung der Zieltemperatur und damit verbunden eine exotherme Reaktion des Systems verhindert. Durch diese exotherme Reaktion wären Überschreitungen von Druck und Temperatur möglich, welche die wertvolle IR-Diamantsonde beschädigen könnten.

Aufgrund dieser Rahmenbedingungen zur Kontrolle der Reaktion wurde eine kleine Heizleistung zum Erreichen der Zieltemperatur und somit ein verlängertes Aufheizintervall eingestellt. Dies kann man in *Abbildung 4.17* an der Abnahme von CO<sub>2</sub> und PO in der Lösung während der ersten 30 min der Reaktion gut nachvollziehen. Die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit nimmt in dieser Zeit ab, während mehr PO in die Dampfphase übergeht. Weiterhin nimmt die Dichte von Flüssigkeiten über die Zunahme der Temperatur ab, was die lokale Konzentration an der Diamantsonde senkt.

Für die Reaktion wurde als Background das verwendete Lösungsmittel mit gleicher Katalysatorkonzentration wie in den Reaktionen gewählt, weswegen in den Spektren negative Intensitäten auftreten können. DCM z.B. hat eine starke Absorption bei 1.270 cm<sup>-1</sup> und sorgt für einen Einschnitt in der breiten Bande des PPCs von 1.200 bis 1.300 cm<sup>-1</sup>.

Nach ca. 60 min ist die Reaktionstemperatur konstant und nach weiteren 140 min beginnt die Polymerisation. Nach weiteren 60 min ist kein weiterer Anstieg der Produktbanden (1.740 und 1.240 cm<sup>-1</sup> für PPC, 1.800 und 785 cm<sup>-1</sup> für cPC) festzustellen und die detektierbaren PO-Banden (830 und 1.415 cm<sup>-1</sup>) haben ein Minimum erreicht. Im Bereich zwischen 1.800 und 2.200 cm<sup>-1</sup> ist keine starke Bandenintensität festzustellen, da die verwendete Diamantsonde in diesem Bereich absorbiert. Eine Darstellung des charakteristischen „Fingerprint“-Bereichs ist in *Abbildung 4.18* dargestellt.

IR-Referenzspektren zu den Monomereinheiten der Reaktion, sowie allen Edukten und Reaktionsteilnehmern sind im Anhang (*Kapitel 8.2.2*) zu finden.



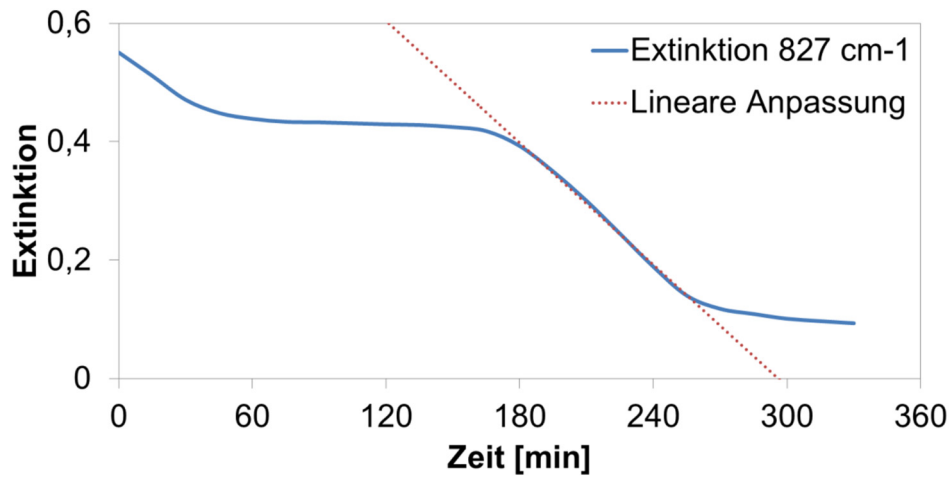
**Abbildung 4.18:** IR-Spektren der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> bei 70 °C (343 K) und 10 bar(a); 15 Minuten Intervall zwischen zwei Spektren

Eine analoge Durchführung des Experiments mit der Variation der Temperatur auf 60 °C (333 K) verlängert die Induktionsphase, welche immer noch ca. 60 min Aufheizphase umfasst, um mehr als das Doppelte. Das Ende der Carbonatbildung und eine konstante PO-Konzentration sind nach weiteren 120 min erreicht. Die Gesamtlaufzeit beträgt ca. 7 h.

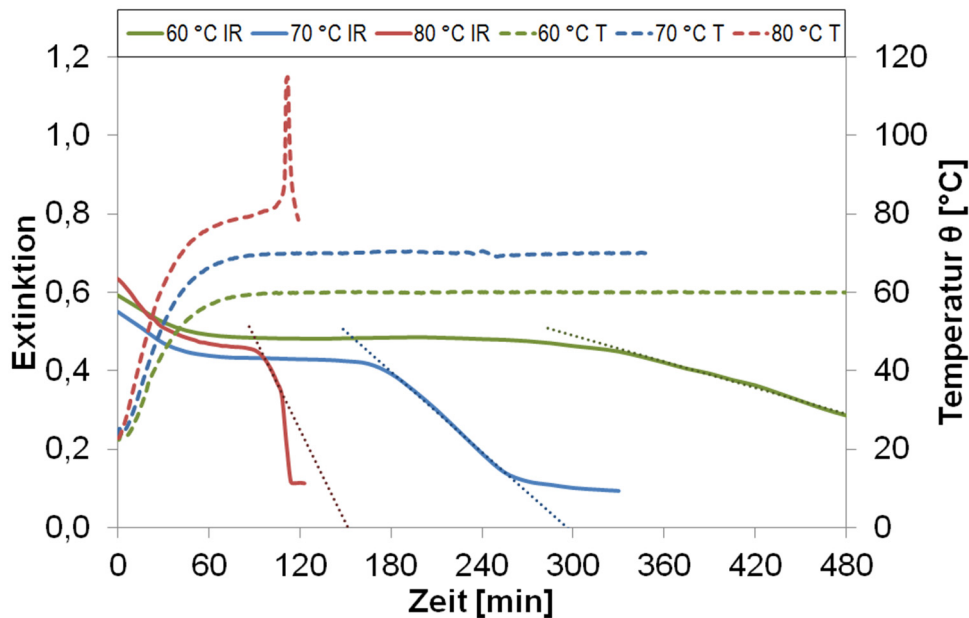
Die Variation der Temperatur auf 80 °C (353 K) verkürzt die Induktionsphase, führt aber zu exothermer Reaktion, weswegen dieses Experiment aus Sicherheitsgründen nicht wiederholt wurde. Innerhalb dieser kritischen Phase wurden Temperaturen > 110 °C (383 K) und ein Druck nahe 20 bar(a) erreicht. Reaktion und Aufzeichnung der Messdaten wurden direkt abgebrochen.

Da der Verlauf der Maxima der Extinktionsbanden eine konzentrationsanaloge Größe darstellt, können aus Auftragungen der Extinktion gegen die Zeit Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Dies ist beispielhaft für die Reaktion *in-situ-03* bei 70 °C (353 K) in *Abbildung 4.19* dargestellt und kann für alle drei Temperaturvariationen durchgeführt werden (*Abbildung 4.20*). Da die Konzentrationen an PO nach (<sup>1</sup>H-NMR) und vor (Startkonzentration PO) dem Abfall bekannt sind, können diese Werte eingesetzt werden und die lineare Regression beschreibt die Geschwindigkeit der Reaktion.

#### 4. Ergebnisse



**Abbildung 4.19:** Betrachtung der Abnahme der Extinktionsbande für PO bei  $827\text{ cm}^{-1}$  über 330 min bei  $70\text{ °C}$  ( $343\text{ K}$ )



**Abbildung 4.20:** Verlauf der Extinktion bei  $827\text{ cm}^{-1}$  Darstellung des linearen Teils der Extinktion und des Temperaturprofils der Reaktion

**Tabelle 4.20:** Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Anstiegen der IR-Absorptionsbanden der *in-situ* Messungen

Versuch	T [K]	IR- Extinktion		Konzentration		R <sup>2</sup>
		a [Ext/min]	b [Ext]	a [(mmol/l)/min]	b [mmol/l]	
in-situ-01	333	-0,00111	0,82375	-17,8	11.600	0,996
in-situ-02	343	-0,00343	1,01516	-55,5	15.700	0,998
in-situ-03	353	-0,00788	1,19477	-128,0	17.800	0,983

Reaktionsbedingungen: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 15 mg DMC (390 ppm(m)) , 10 bar(a) CO<sub>2</sub>

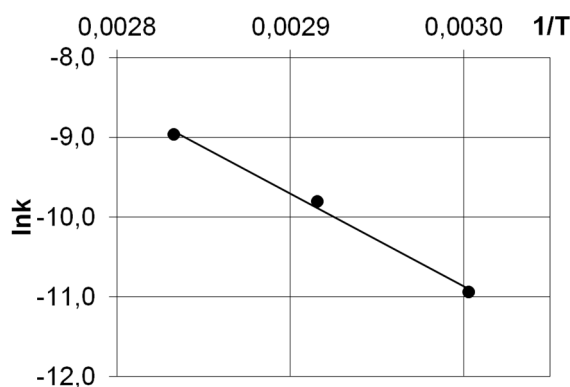
Da es erst zum Ende der Arbeit möglich war, diese *in-situ* Messungen durchzuführen, führten die hierdurch erhaltenen Informationen zu Laufzeit und Induktionszeit zu neuartigen Erkenntnissen, welchen Einfluss die Temperatur auf die Gesamtlaufzeit der Reaktion hat.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 K etwa zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Für die Erhöhung von 60 °C auf 70 °C ist dieser Faktor 3,1 für die Erhöhung von 70 °C auf 80 °C ist der Faktor der Erhöhung 2,3. Der Literatur konnten für diese Systeme keine vergleichbaren Daten entnommen werden.

Die lineare Abnahme der Konzentration an PO weist auf eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung hin, was bedeutet, dass sich die Konzentration der aktiven Katalysator-Spezies, an welcher ein Kettenwachstum stattfinden kann, über den gesamten Verlauf der Reaktion nicht verändert, sondern in einem dynamischen Gleichgewicht befindet. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist linear von der Konzentration des Katalysators abhängig. Das Molekulargewicht kann durch die Reaktionsgeschwindigkeit in Form der maximalen Menge Substrat pro aktivem Zentrum gesteuert werden.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

**Formel 4.3:** Arrhenius Gleichung



**Abbildung 4.21:** Linearisierung der Auftragung von ln(k) gegen 1/T

Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  erfolgt aus der Auftragung von ln(k) gegen 1/T, welche abgeleitet aus der Arrheniusgleichung berechnet wird. Für  $E_A$  ergeben sich 99,6 kJmol<sup>-1</sup>.

## 4. Ergebnisse

---

### 4.2.10. Zusammenführung und Optimierung der Einzelparameter

Eine Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse kann, ausgehend vom Standpunkt und Ziel des Betrachters, verschieden definiert werden. Die Parameter Temperatur und Katalysatorkonzentration sollen als Beispiel dienen, zwei verschiedene Herangehensweisen zu zeigen, da sich die hierbei erhaltenen Produkte und Reaktionszeiten deutlich unterscheiden. Bei 80 °C Reaktortemperatur sind niedrigere niedrigerer Molmassen, bei einem Optimum des Polydispersitätsindex zu erreichen, während bei 60 °C höhere Molmassenverteilungen, bei etwas schlechterem PDI zu erhalten sind. Allerdings kann die Induktionsphase und somit die Laufzeit des Prozesses deutlich gesenkt werden, wenn die Temperatur erhöht wird.

Die Menge Katalysator in einem Prozess soll grundsätzlich so gering wie möglich gehalten werden, ist aber in beide Richtungen begrenzt durch nicht gewünschte Verschiebung der Produktparameter. Je nachdem, ob bei hohen Konzentrationen ein höherer Oligomeranteil und damit niedrigere Molmassenverteilung und Viskosität, bzw. bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen hohe Molmassen mit breitem PDI gewünscht sind, kann die Katalysatormenge entsprechend eingestellt werden.

**Tabelle 4.21:** Variation von Temperatur und Katalysatorkonzentration bei Konstanthaltung von Stoffmengenverhältnis, Druck und Laufzeit

Reihe	$\theta$ [K]	p (CO <sub>2</sub> ) [bar]	ppm(m) [mg/kg]
Versuchsreihe A	353	50	400
Versuchsreihe B	333	50	133

Reaktionsbedingungen: 14 ml PO (0,2 mol), 20 h

Um diese beiden Aspekte zu beleuchten wurden zwei Beispiele gewählt, in denen der Lösungsmiteleinfluss bei verschiedenen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen dargestellt wird. Zur Analyse des Einflusses verschiedener Lösungsmittelgehalte wurden zwei Messreihen mit verschiedenen Stoffmengenanteilen PO, aber je konstanter Katalysatorkonzentration von 400 ppm(m) (mg/kg) und 133 ppm(m) (mg/kg) auf die Gesamtmasse Reaktionsgemisch gewählt, da dies zur Beurteilung für Reaktionen in industriellen Maßstäben in den meisten Fällen als ppm(m) in mg Katalysator pro kg Reaktionsgemisch erfolgt.

Das Katalysator-Substrat-Verhältnis ist nicht konstant und separat ausgewiesen. Bei der höheren Katalysatorkonzentration von ca. 400 ppm(m) wurde bei 353 K (80 °C), bei der niedrigen Konzentration von 133 ppm(m) bei 333 K (60 °C) gearbeitet.

Der Druck wurde konstant bei 50 bar(a) gehalten, da hier die höchsten Carbonatausbeuten im unterkritischen Bereich erzielt werden konnten. Der zuvor beschriebene Einfluss der Reaktionslaufzeit war zum Zeitpunkt der Durchführung noch nicht vermessen und jede Reaktion wurde über 16 oder 20 h durchgeführt und mindestens einfach reproduziert. Die Standardabweichungen und Reproduktionstoleranzen liegen bei +/- 1 % isolierte Ausbeute, +/- 1 % Umsatz PO aus <sup>1</sup>H-NMR, +/- 2 % für Anteile PPC/cPC/PPG <sup>1</sup>H-NMR, +/- 2 % GPC ( $M_n$  und PDI), 0,1 mg Genauigkeit Einwaage Katalysator, +/- 0,5 Vol.-% PO, Starter und LM. Die systematischen Fehler Druck, Temperatur, Rührgeschwindigkeit und Unterschiede durch Variation des Reaktors können mit je +/- 0,5 % bewertet werden.

Eine Trennung durch Fällung wurde nicht vorgenommen, da der Fokus auf der Beurteilung der isolierten Rohprodukte liegt.

**Tabelle 4.22:** Einfluss der Temperatur (80 °C) und Katalysatorkonzentration (400 ppm(m)) auf die Produktverteilung der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

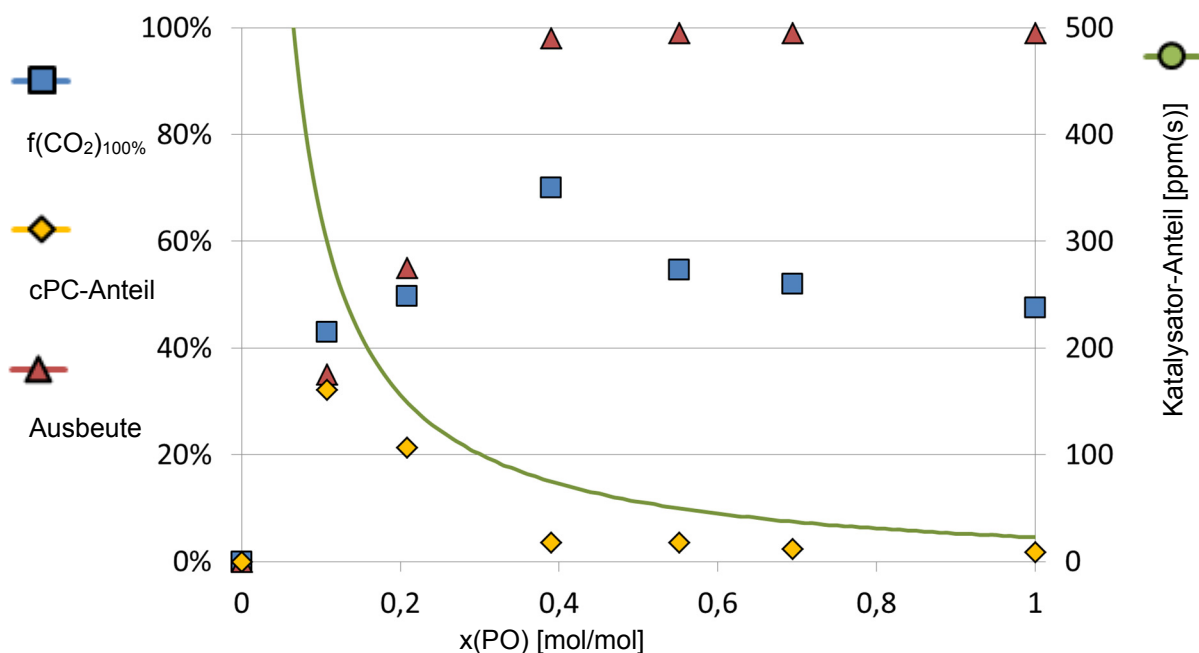
Versuch x (PO)	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	isol. Ausb.	ω (cPC)	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI
A-01-RP	0,11 390 / 250 / 1:4.000	43%	35%	32,2%	26.900	2,1
A-02-RP	0,21 390 / 125 / 1:8.000	50%	55%	21,4%	37.500	2,7
A-03-RP	0,39 390 / 63 / 1:16.000	70%	98%	3,6%	46.700	2,4
A-04-RP	0,55 390 / 42 / 1:24.000	55%	99%	3,5%	31.300	3,4
A-05-RP	0,69 390 / 31 / 1:32.000	52%	99%	2,3%	23.800	3,0
A-06-RP	1,00 390 / 19 / 1:53.000	48%	99%	1,8%	27.000	2,5

Reaktionsbedingungen: 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 16 h

RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer  
 ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt

Eine Auswertung der Rohprodukteigenschaften von *Versuchsreihe A* zeigt, dass ein Optimum des Carbonatanteils von 70 % bei einem Stoffmengenanteil um 0,4 (*A-03-RP*) zu erreichen ist. Gleichzeitig ist annähernd 100 % isolierte Ausbeute zu erzielen. Der Anteil an cyclischem Nebenprodukt liegt bei ca. 3,5 %. Die erreichte mittlere Molmasse  $M_n$  und die kleine Polydispersität zeigen, dass mit dieser Kombination der Reaktionsbedingungen die höchste Molmasse bei gleichzeitig höchstem Carbonatgehalt und kleiner Polydispersität, sowie geringem Gehalt an cyclischem Nebenprodukt zu erhalten ist.

## 4. Ergebnisse



**Abbildung 4.22:** Variation des LM/PO-Verhältnisses bei 80 °C (353 K) und 390 ppm(m) Katalysatoranteil (Versuchsreihe A)

Es bestätigt sich somit die Annahme, dass der Etherbindungsanteil in Reaktionen ohne oder mit wenig Lösungsmittelzugabe zunimmt. Für starke Verdünnungen wird die Bildung von cyclischen Carbonaten deutlich bevorzugt, ist aber ab einem Stoffmengenanteil von 0,4 bis 1,0 vergleichbar niedrig. Dies ist auf die mangelnde räumliche Nähe von PO zur Bildung von PPC bei zunehmender Verdünnung, aber gleichzeitig erhöhtem Katalysator-Substrat-Verhältnis zurückzuführen.

Ein Absenken der Temperatur mit gleichzeitigen Senken der Katalysatorkonzentration führt nach den Einzelauswertungen in *Kapitel 4.2.5* und *Kapitel 4.2.7* zu den erwarteten Produktausbeuten und Parametern (*Tabelle 4.23*). Die Unterschiede bei Verwendung eines Lösungsmittels um den Stoffmengenanteil von ca. 0,4 steigern lediglich den Carbonatgehalt im Vergleich zur Durchführung in reinem PO. Die Ausbeute und der cPC-Anteil bleiben vergleichbar. Unterschiede in der Veränderung dieser beiden Größen treten erst bei erhöhter Temperatur und Katalysatorkonzentration bzw. starker Verdünnung auf. Bei starker Verdünnung fällt außerdem die isolierte Ausbeute deutlich.

Bei niedriger Temperatur und Katalysatorkonzentration kann der Anteil an cyclischem Nebenprodukt nahe einem Prozent gehalten werden. Der Carbonatanteil hat bei einem Stoffmengenanteil um  $\sim 0,4$  ein Maximum, welches aber nur 6 % über dem Anteil bei lösungsmittelfreier Führung liegt, während die Katalysatorkonzentration aufgrund der Verdünnung nahezu verdoppelt wurde.



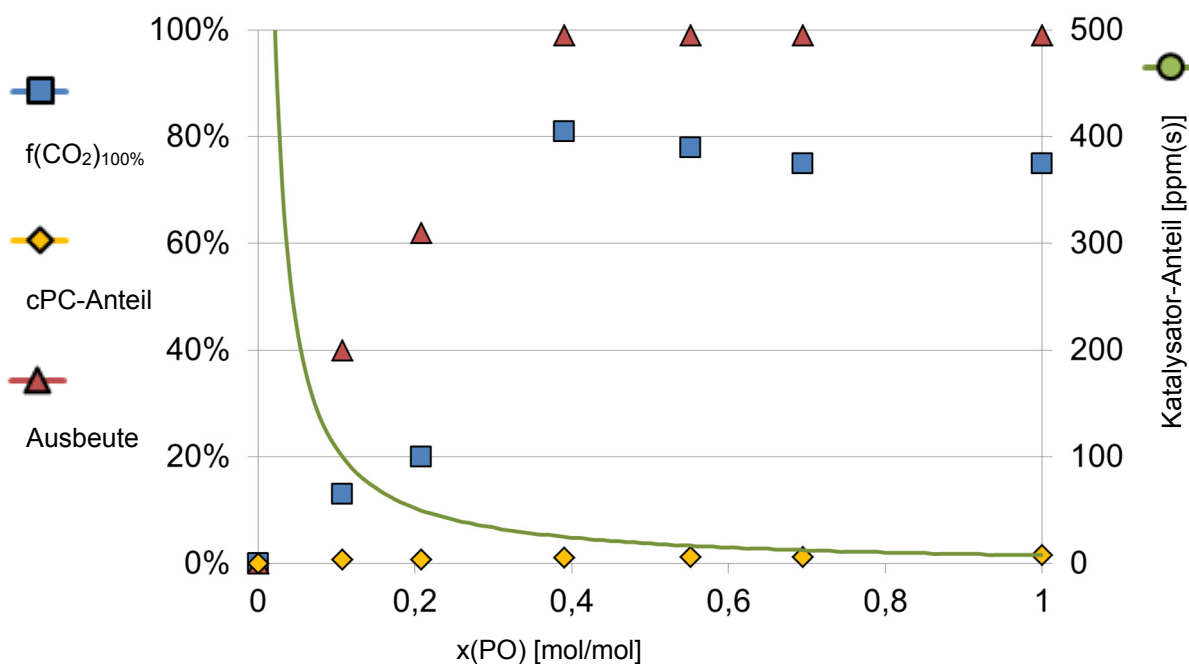
**Tabelle 4.23:** Einfluss der Temperatur (60 °C) und Katalysatorkonzentration (133 ppm(m)) auf die Produktverteilung der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Versuch	x (PO)	ppm(m) / ppm(s) / K:S	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	isol. Ausb.	ω (cPC)	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI
B-01-RP	0,11	130 / 83 / 1:12.000	13%	40%	0,7%	3.000	1,1
B-02-RP	0,21	130 / 42 / 1:24.000	20%	62%	0,7%	3.000	1,1
B-03-RP	0,39	130 / 21 / 1:48.000	81%	99%	1,1%	73.800	4,4
B-04-RP	0,55	130 / 14 / 1:72.000	78%	99%	1,2%	52.300	3,5
B-05-RP	0,69	130 / 10 / 1:96.000	75%	99%	1,2%	42.300	3,8
B-06-RP	1,00	130 / 6 / 1:158.000	75%	99%	1,6%	58.700	5,9

Reaktionsbedingungen: 60 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 16 h

RP: Rohprodukt; f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

ω: Gewichtsanteil; PPC/cPC: Verhältnis Monomereinheiten in Polymer zu cyclischem Nebenprodukt



**Abbildung 4.23:** Variation des LM/PO-Verhältnisses bei 60 °C (333 K) und 130 ppm(m) Katalysatoranteil (Versuchsreihe B)

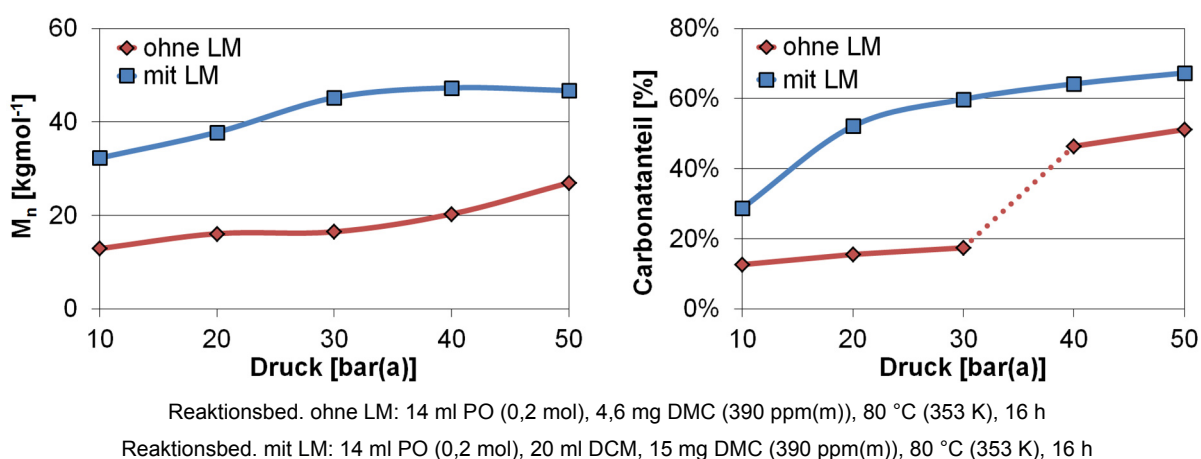
Es kann eine Beurteilung der Produktparameter je nach gewünschter Produktspezifikation erfolgen. Im Falle von hochmolekularen PPCs mit etwas größerem PDI und der Möglichkeit der Prozessführung bei 60 °C ist *Versuchsreihe B* mit einem Stoffmengenverhältnis um 0,5 eine gute Orientierung zur weiteren Optimierung. Für kürzere Laufzeiten, etwas niedrigere Kettenlängen, aber kleinerem PDI, kann *Versuchsreihe A* in dem gleichen Bereich des Stoffmengenanteils eingesetzt werden.

### 5. Diskussion und Ausblick

#### 5.1. Diskussion

Die Untersuchungen zu den verschiedenen Parametern soll folgend noch einmal gebündelt dargestellt und diskutiert werden. Das Kernziel der Arbeit ist die Optimierung der Reaktionsparameter, um Polypropylencarbonat mit hohen Molmassen, hohen Carbonatanteilen und niedriger Polydispersität bei einem möglichst kleinen Anteil cyclischen Nebenproduktes zu erhalten.

Bei der Durchführung von Reaktionen ohne den Zusatz von Lösungsmittel zeichnen sich Regelmäßigkeiten ab, die in späteren Versuchen bestätigt werden konnten. Für die Auswertung der Druckabhängigkeit sind die erhaltenen Werte in *Abbildung 5.1* dargestellt. Während das Zahlenmittel der Molmasse bei der Durchführung ohne Lösungsmittel mit zunehmendem Druck deutlich zunimmt, ist bei der Durchführung mit Lösungsmittel im Bereich zwischen 30 und 50 bar(a) keine signifikante Veränderung mehr zu registrieren. Der Stofftransport verursacht keine Limitierung. Lediglich durch die Zugabe von mehr Edukt kann die Molmasse weiter gesteigert werden.



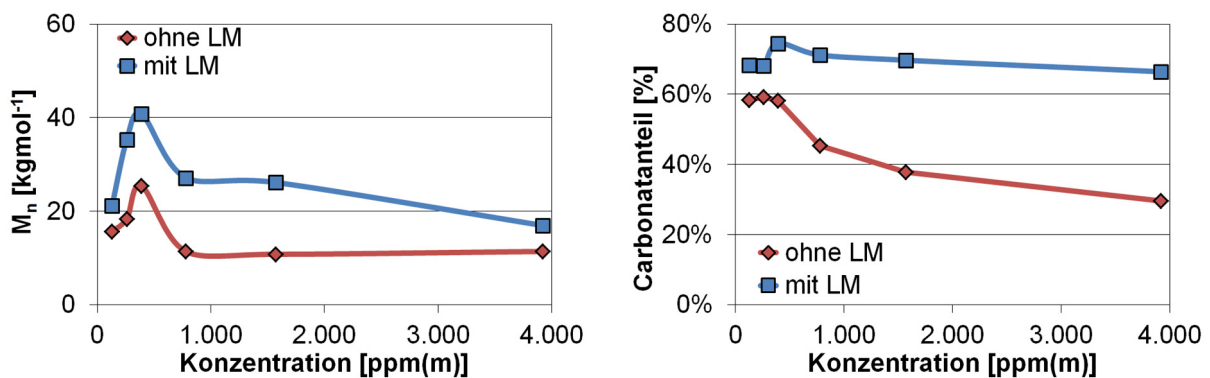
**Abbildung 5.1:** Druckabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>

Die Erhöhung des Carbonatanteils nimmt allerdings mit Erhöhung des Druckes in beiden Fällen zu. Ohne Verwendung von LM ist eine Grenze der deutlichen Steigerung zwischen 40 und 50 bar(a) festzustellen, während sich der Carbonatanteil bei LM-Verwendung einem Grenzwert zu nähern scheint. Drücke > 50 bar(a) wurden, wie in der Zielstellung beschrieben, nicht untersucht. Nahezu alle Versuche wurden im unterkritischen Bereich für CO<sub>2</sub> durchgeführt.

Versuche, bei denen das Reaktionsgemisch kalt bei Dampfdruck von flüssigem CO<sub>2</sub> (57,3 bar(a)) gesättigt und durch Erhöhung der Temperatur in den überkritischen Bereich des CO<sub>2</sub> überführt werden, zeigen keine signifikante Steigerung des Carbonatgehaltes. Dies beruht auf der äußerst schlechten Löslichkeit von unmodifizierten Polymeren in scCO<sub>2</sub> (Kapitel 4.2.4.1).

Aus der Untersuchung der Katalysatorkonzentration ergibt sich mit und ohne Lösungsmittelzusatz ein optimaler Wert von 390 ppm(m) für die Erzielung der höchsten Molmasse, welcher bei Variation anderer Reaktionsparameter nicht wesentlich reduziert werden konnte. Durch die Verdünnung bei der Reaktionsführung mit Lösungsmittel stellt sich die Frage, ob die Systeme bei gleichem Masseanteil bzw. gleichem stöchiometrischen Anteil beurteilt werden sollten.

Um diesen Unterschied herauszustellen ist in *Abbildung 5.2* die Abhängigkeit der Molmasse und des Carbonatanteils von der Konzentration an Katalysator in ppm(m) (mg Katalysator pro kg Reaktionsgemisch) dargestellt. In *Abbildung 5.3* sind dieselben Größen gegen die Konzentration als Katalysator-Substrat-Verhältnis aufgetragen.



Reaktionsbed. ohne LM: 14 ml PO (0,2 mol), 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h  
 Reaktionsbed. mit LM: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h

**Abbildung 5.2:** Konzentrationsabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>: ppm(m)-Skala

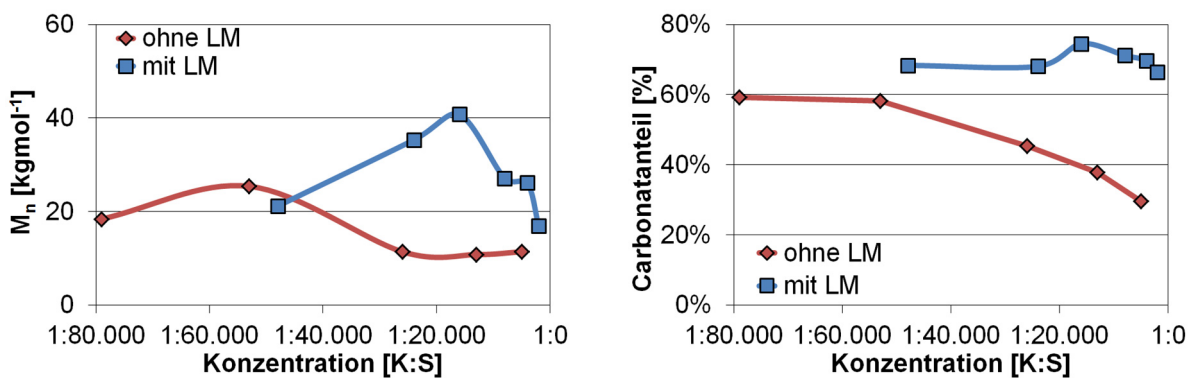
Die Abhängigkeiten bei gleichem Gewichtsanteil Katalysator verlaufen vergleichbar. Bei einer Konzentration um 400 ppm(m) sind Maximalwerte für Molmasse und Carbonatanteil zu erreichen. Die Reaktionsführung ohne Lösungsmittel liegt hierbei um ca. den Faktor zwei verringert unterhalb der Reaktionsführung mit Lösungsmittel. Für Versuche ohne LM bewegt sich die Polydispersität im Bereich von 2,8 bis 4,0. Bei Verwendung von DCM als Lösungsmittel liegt sie zwischen 2,2 und 2,8.

## 5. Diskussion und Ausblick

Eine gesonderte Beurteilung erfolgt für den Carbonatanteil für den Bereich der Katalysatorkonzentration bis 400 ppm(m). Hier sind auch bei Reaktionen ohne LM gute Carbonatanteile zu erreichen. Die Reaktionsführung mit Lösungsmittel führt zu Produkten, die über alle Konzentrationen vergleichbare Carbonatanteile aufweisen. In dem Bereich kleiner 400 ppm(m) wirkt sich der Effekt der Verdünnung negativ auf die Molmasse und den Carbonatanteil aus. Die räumliche Distanz zwischen Edukten und katalytischem System ist erhöht.

Bei Katalysatorkonzentrationen größer 400 ppm(m) tritt der Effekt der Überkonzentration an aktiver Spezies auf. Es steht weniger Edukt pro katalytisch aktivem Zentrum zur Verfügung. Hieraus resultierend können Aktivität und Geschwindigkeit gesteigert werden, die zu erreichende maximale Molmasse der Produkte ist aber bei gleichem Carbonatgehalt kleiner.

Die alternative Auftragung der Zielgrößen Molmasse und Carbonatanteil gegen den stöchiometrischen Anteil des Katalysators zeigt den Einfluss der Verdünnung sehr gut. Bei einem K:S-Verhältnis von ca. 1:55.000 ist für die Reaktionsführung ohne LM eine maximale Molmasse zu erreichen, während das Maximum für die Reaktion mit LM bei 1:16.000 liegt. In beiden Fällen sinkt die Molmasse bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration.



Reaktionsbed. ohne LM: 14 ml PO (0,2 mol), 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h  
Reaktionsbed. mit LM: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 80 °C (353 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 20 h

**Abbildung 5.3:** Konzentrationsabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub>; K:S-Skala

Der Carbonatgehalt bleibt über alle Konzentrationen in Reaktionen mit LM, wie bereits erwähnt, nahezu unverändert. Ohne Verwendung von LM ist ein kontinuierlicher Abfall des Carbonatgehaltes ab einer Konzentration von 1:55.000 zu beobachten. Da die Molmasse in diesem Bereich nahezu unverändert bleibt, müssen sich bei geringerem Carbonatgehalt Polymere mit gleicher Molmasse, aber größerem Etherbindungsanteil bilden. Für hohe Molmasse und Carbonatausbeute im Produkt existiert eine optimale Katalysatorkonzentration (390 ppm(m) bzw. K:S 1:16.000 bei  $x(\text{PO}) = 0,4$ ).

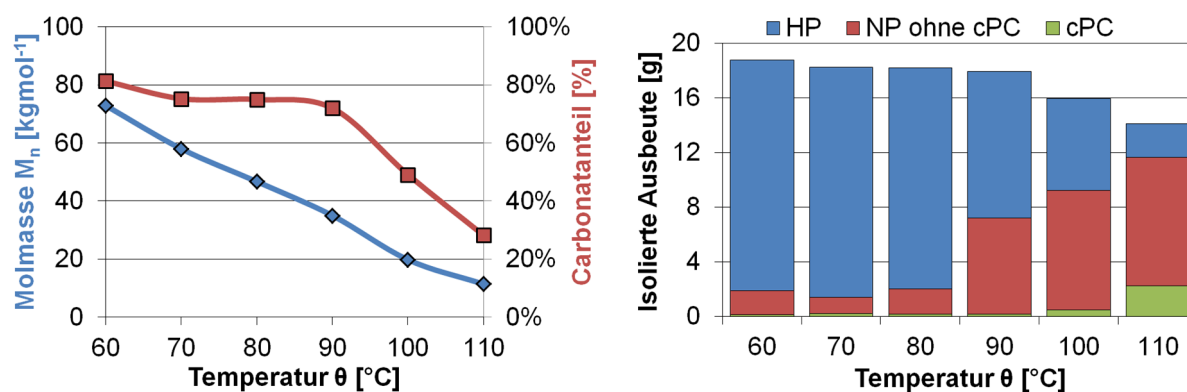
Um eine bessere Beurteilung dieses Effektes zu erlangen, kann eine zeitliche Verfolgung der Reaktion per *in-situ*-IR-Spektroskopie zur Analyse der Reaktionsgeschwindigkeiten herangezogen werden. Da während der Anfertigung der Arbeit solch eine analytische Methode in Hinblick auf Zeit und die Begrenzung der Reaktionsbedingungen bis höchstens 10 bar(a) nur bedingt zur Verfügung stand, konnte das Potential dieser Analysenmethode nur ansatzweise genutzt werden. (vgl. *Kapitel 4.2.9*)

Bei Erhöhung der Temperatur von 60 °C (333 K) in 10 K-Schritten bis 110 °C (383 K) ist festzustellen, dass die Molmasse der Rohproduktes nahezu linear abnimmt, während der Carbonatanteil zwischen 60 und 90 °C zwischen 75 und 80 % bleibt und bei Erhöhung der Temperatur größer 90 °C deutlich fällt (*Abbildung 5.4*).

Innerhalb des Intervalls von 60 bis 110 °C gilt für eine lineare Regression der Auftragung der Molmasse in  $\text{kgmol}^{-1}$  gegen die Temperatur in °C die Gleichung:

$$M_n [\text{kgmol}^{-1}] = -1,24 \text{ kgmol}^{-1}\text{°C}^{-1} \cdot (\theta [\text{°C}] - 118 \text{ °C})$$

Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  liegt bei 0,996. Dies lässt die reproduzierbare Synthese von einer frei gewählten Molmasse zwischen 15 und 70  $\text{kgmol}^{-1}$  bei genannten Reaktionsbedingungen zu. Die dargestellten Werte beziehen sich auf die Analytik der Rohprodukte.



Reaktionsbed.: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml DCM, 15 mg DMC (390 ppm(m)), 50 bar(a)  $\text{CO}_2$ , 16 h

**Abbildung 5.4:** Temperaturabhängigkeit der Copolymerisation von PO und  $\text{CO}_2$

Der Produktanteil des cPCs wird über  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt. Die Quantifizierung der Anteile an Haupt- und Nebenprodukt (HP, NP) erfolgt über die in *Kapitel 4.2.3* beschriebene Fällung des in DCM gelösten Rohproduktes in MeOH. Für die Versuche zwischen 60 und 80  $^{\circ}\text{C}$  sind vergleichbare Zusammensetzungen der Rohprodukte bei nahezu gleichen Ausbeuten zu erzielen.

## 5. Diskussion und Ausblick

---

Durch Versuche in der Maßstabsvergrößerung um den Faktor zehn konnten die gemachten Annahmen bestätigt und verbessert werden. Es ist in diesem Maßstab möglich PO und CO<sub>2</sub> bei 50 °C und einer Katalysatorkonzentration von 240 ppm(m) bzw. einem K:S-Verhältnis von 1:24.000 zu PPC umzusetzen, welches im Hauptprodukt, das zu über 90 Gew.-% durch Fällung abtrennbar ist, eine Molmasse  $M_n$  von 95.000 g mol<sup>-1</sup> bei einer Polydispersität von 2,5 erreicht. Der Carbonatanteil liegt über 80 %. Die so erreichte Molmasse fügt sich in die bestimmte nahezu lineare Abhängigkeit der Molmasse von der Reaktionstemperatur (Abbildung 5.4).

Eine weitere Senkung der Temperatur unterhalb von 50 °C führte unter Verwendung von DMC-Katalysator zu keiner Umsetzung von PO. Eventuell sind Induktionszeit und Reaktionslaufzeit in diesem Fall so lang, dass innerhalb der Versuchslaufzeit von 20 h noch kein Umsatz erreicht werden konnte. Eine zeitliche Verfolgung von Reaktionen per *in-situ*-IR-Spektroskopie kann verwendet werden, um weiterführende Informationen für Reaktionsverläufe bei abfallendem Temperaturniveau nach Aktivierung des katalytischen Systems (bei höherer Temperatur) zu erhalten.

Aus der eigenen Durchführung von *in-situ*-IR-spektroskopischen Messungen bestätigten sich die Annahmen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur. Versuche bei 80 °C (353 K) laufen somit im Vergleich zu Versuchen bei 60 °C (333 K) um den Faktor sechs schneller ab. Ein Großteil der eigenen Messungen wurde bei konstanten Reaktionslaufzeiten durchgeführt, weil noch keine Nutzung einer zeitabhängigen Betrachtung zur Verfügung stand. Hierbei wurden Laufzeiten gewählt, die einen nahezu vollständigen Umsatz von PO gewährleisten.

Aufgrund der linearen Abnahme der Eduktbande im IR (827 cm<sup>-1</sup>) ist anzunehmen, dass die Katalysatorkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit und somit die zu erreichenden maximalen Molekularmassen beeinflusst. Dies konnte durch die Versuche zur Katalysatorkonzentration bestätigt werden.

Die Durchführung aller Versuche im Satzreaktor ohne Probennahme oder *in-situ*-Analytik zur zeitlichen Verfolgung der Reaktion, erlaubt keine Erfassung von sich verändernden Eigenschaften des Reaktionssystems über die Reaktionszeit. Als Beispiele seien die Verhältnisse von DMC zu PO und CO<sub>2</sub> zu PO genannt. Die wenigen durchgeführten *in-situ*-Messungen zeigen, dass die CO<sub>2</sub>-Konzentration in Lösung über den Verlauf der Reaktion nicht konstant ist, sondern mit Bildung der Polymerspezies abnimmt. Dies hat mit dem

Verbrauch durch die Reaktion und der gleichzeitig einsetzenden schlechteren Löslichkeit im entstehenden Produktgemisch zu tun.

Die Abnahme der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit lässt den Rückschluss zu, dass der Carbonatanteil im Produkt vom Umsatz abhängig ist. Strukturuntersuchungen zum Nachweis eines Gradienten des Carbonatanteils innerhalb der erhaltenen Produkte wurden im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

Während der Bildung des Produktes PPC nimmt die Konzentration des Eduktes PO linear ab. Das Verhältnis von Katalysator zu PO ist bis auf das Ende der Reaktion irrelevant, da ausschließlich von der Katalysatorkonzentration abhängig. (vgl. *Kapitel 4.2.9*)

Die zu erreichenden Carbonatgehalte hängen in großem Maße von der gewählten Reaktionstemperatur ab. Da sich PO zu jedem Zeitpunkt der Reaktion linear an der aktivierten Katalysatorspezies umsetzt, muss die Bildung des Polyetheranteils gegenüber der Bildung des Polycarbonats bei höheren Temperaturen bevorzugt sein. Unter Verwendung von homogenen Katalysatoren ist bei  $\theta = 60\text{ °C}$  ein  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$  bis zu 95 % zu erreichen<sup>[50, 128]</sup>.

Um einen optimalen Prozess zu erhalten, ist es notwendig Reaktor und Prozessführung aufeinander abzustimmen. In Frage kommen hier z.B. kontinuierlich betriebene Systeme, welche unter Anpassung an die bekannten Reaktionsbedingungen eine Kontrolle und Steuerung der Reaktion ermöglichen.

Zusätzliche Versuchsreihen bei diesen beiden in dieser Arbeit favorisierten Temperaturen von 60 und 80 °C und gleichzeitiger Variation des Lösungsmittelanteils zeigen zwei Möglichkeiten zur Steuerung der Produktparameter. Bei 80 °C (353 K) und variabler Katalysatorkonzentration sind bei kurzen Laufzeiten Produkte mit einer mittleren Molmasse von 40.000 bis 50.000  $\text{gmol}^{-1}$  zu erhalten. Der Stoffmengenanteil PO beträgt 0,4.

Senkt man die Temperatur auf 60 °C, und die Katalysatormenge auf ein Drittel, so sind in Dichlormethan für  $M_n$  bis zu 70.000  $\text{gmol}^{-1}$  zu erreichen. Die Senkung der Katalysatorkonzentration hat eine größere Polydispersität und eventuell auch deutlich höhere Reaktionslaufzeit zur Folge.

## 5. Diskussion und Ausblick

Die in der Literatur erwähnten Daten für eine mittlere Molmasse  $M_n$  bis zu  $300.000 \text{ g mol}^{-1}$  wurden unter den gewählten Reaktionsparametern und den verbundenen Einschränkungen von Druck, Temperatur und Katalysatorkonzentration nicht erreicht. Die dort entnommenen Reaktionsbedingungen<sup>[63, 129]</sup> befinden sich innerhalb der Grenzen der eigenen gewählten Parameter ( $\theta = 70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 10\text{-}20 \text{ bar}$ ). Aus diesen Veröffentlichungen entnommene Produkteigenschaften von  $M_n$  bis zu  $300 \text{ kg mol}^{-1}$  bei einem PDI von 1,2 bis 1,5 konnten mit dem für diese Arbeit ausgewählten Dimetallcyanid-Katalysator nicht erreicht werden. Die in genannten Quellen verwendeten Katalysatorsysteme sind homogene Co(III)-Salenkomplexe.

Die Entscheidung, eine Reaktion in Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei zu führen, muss abhängig von einer Vielzahl von Einflussparametern gefällt werden. Dies können z.B. die hier aufgeführten Größen der mittleren Molmasse, Carbonatgehalt, Polydispersität oder isolierte Ausbeute für das zu erhaltende Produkt sein. Die Katalysatorkonzentration, Lösungsmittelart und -menge, Temperatur und Druck sind Größen, die den Prozess betreffen. Eine produkt- bzw. prozessseitige Beurteilung definiert die bevorzugte Reaktionsführung.

Es wurden zu Beginn der Arbeit einige Versuche im ökonomisch und ökologisch besser zu beurteilenden *n*-Butylacetat im Hinblick auf die beste  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit gemacht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten bereits nach wenigen Variationen, dass sich Dichlormethan aus wissenschaftlicher Sicht besser eignet. Die Versuche mit anderen Lösungsmitteln wurden nicht intensiviert.

Die Auswertung der Produktqualitäten (*Tabelle 5.1*) aus Synthesen mit Verwendung von *n*-Butylacetat zeigen deutlich, dass diese hinter der eigenen Zielstellung zurückblieben, weswegen sich auf die Verwendung von Dichlormethan konzentriert wurde (vgl. *S.61 und 62: Tabelle 4.15 und Tabelle 4.16*).

**Tabelle 5.1:** Verwendung von *n*-Butylacetat als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen

Versuch	Kat. [mg]	ppm(m) / ppm(s) / K:S	T [K]	$f(\text{CO}_2)_{100\%}$	$M_n$ [g/mol]	PDI	PPC/cPC [mol/mol]
BA-01-RP	15	520 / 63 / 1:16.000	333	70%	36.200	4,1	30,3
BA-02-RP	15	520 / 63 / 1:16.000	343	67%	30.100	3,9	20,5
BA-03-RP	15	520 / 63 / 1:16.000	353	64%	25.100	3,8	14,8

Reaktionsbed.: 14 ml PO (0,2 mol), 20 ml BA, 15 mg DMC (520 ppm(m)), 20 h  
RP: Rohprodukt;  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ : Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer



Die Lösungsmittelwahl und der Stoffmengenanteil des LMs sind natürlich auch im Prozess relevant, wiegen aber in den darauffolgenden Aufarbeitungs- und Verarbeitungsprozessen schwerer. Lohnt sich eine Abtrennung oder Rezyklierung von Substrat und Lösungsmittel zur Einsparung von Kosten? Wie relevant ist die Toxizität und Umweltschädlichkeit der zusätzlich verwendeten Lösungsmittel?

Die Erstellung einer Ökoeffizienzanalyse kann genutzt werden, um abzuschätzen, ob sich der Aufwand, ein Produkt mit verbesserten Parametern als bisher in der Literatur beschrieben unter Verwendung eines Lösungsmittels herzustellen, wirtschaftlich rechnet.

Der Vergleich mit Literaturdaten, welche auch die Umsetzung von PO und CO<sub>2</sub> an heterogenen DMC-Katalysatoren beschreiben, zeigt, dass die eigenen Ergebnisse unter Verwendung von Lösungsmittel die oberen Grenzen der Produkteigenschaften aus der Literatur von  $M_n = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $f(\text{CO}_2)_{100\%} = 60 \%$  bei einem PDI  $> 3$ <sup>[81]</sup> deutlich übertreffen. Sie konnten auf  $M_n = 95.000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $f(\text{CO}_2)_{100\%} = 80 \%$  bei einem PDI = 2,5 gesteigert werden. Die in dieser Publikation beschriebene Synthese von kristallinen hochaktiven DMC-Katalysatoren<sup>[81]</sup> wurde parallel in der Arbeitsgruppe durchgeführt und in der Copolymerisation eingesetzt.

Der gemäß den Literaturangaben hergestellte DMC-Katalysator wurde in XRF und TEM vermessen, die angegebenen Analysendaten konnten aber nicht reproduziert werden.

Da das beschriebene Katalysatorsystem nicht mit den angegebenen Zieleigenschaften hergestellt werden konnte, konnte in PPC-Synthesen nicht die erwartete Aktivität und Produktqualität in  $M_n$  und  $f(\text{CO}_2)_{100\%}$  erreicht werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Prozessführung unter Verwendung von Lösungsmittel und damit zu erreichenden Produktspezifikationen übertreffen die in der Literatur angegebenen Bestwerte bereits deutlich. Eine weitere Verbesserung der eigenen Ergebnisse durch Verwendung des Katalysatorsystems in der im vorigen Absatz genannten Publikation wäre zu erwarten gewesen.

## 5. Diskussion und Ausblick

---

In *Abbildung 5.5* ist ein Entscheidungsstammbaum dargestellt, mit dessen Hilfe die Einflüsse zur Steuerung von Produkteigenschaften über einfach zu wählende Reaktionsparametergrenzen erfolgt. Die Grenzen der zu wählenden Produktparameter beschränken sich auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und sollen die Anwendbarkeit dieser beschreiben.

Nicht jeder gewählte Reaktionsparameter stellt den einzigen Weg zur Erreichung des Ziels dar. Es werden Möglichkeiten der Steuerung abgebildet. Der rechteste Strang stellt hierbei die in dieser Arbeit gesetzten Ziele und damit verbundenen als optimal bewerteten Reaktionsparameter dar.

Zu beachten ist, dass im Falle der PPCs niedriger Molmasse die Zielparame-ter des Carbonatgehaltes niedriger ausfallen. Dies ist durch die spätere Anwendung zu begründen. Die zu erhaltenen PPCs werden vorrangig als Alternative zu reinen PPGs gleicher Molmasse in Polyurethan-Additionsreaktionen eingesetzt. PPCs nehmen dem resultierenden Polyurethan Elastizität und versteifen den „backbone“. Auf diesen Teil wird im Ausblick näher eingegangen.

Die Wahl des Temperaturbereichs umfasst den „niedrigen“ Bereich von 60 bis 90 °C, in scale-up sogar 50 °C, in welchem keine Exothermie der Reaktion durch Überschreiten der Zieltemperatur festgestellt werden kann. Im „hohen“ Temperaturbereich mit  $\theta > 90$  °C tritt die exotherme Homopolymerisationsreaktion von PO ein, welche für die ausschließliche Homopolymerisation von PO schnell abläuft und Produkte mit kleinem PDI ermöglicht. In der PPC-Copolymerisation wird durch die hohe Reaktionstemperatur und den starken Temperaturpeak bei Initialisierung der Reaktion die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit gesenkt, was grundsätzlich zu einer Minimierung des Carbonatgehaltes in den resultierenden Produkten führt.

Für den Schritt der Wahl der Katalysatorkonzentration ist für fast alle Wege „Optimum“ als Konzentration angegeben. Dies sind die Konzentrationen, welche mit dem für diese Arbeit gewählten Katalysator (DMC) optimiert wurden. In den Fällen, in denen mit Lösungsmittel gearbeitet wurde, wurde Dichlormethan (DCM) gewählt.

Für die Verwendung von *n*-Butylacetat als Lösungsmittel wurde keine Optimierung der Katalysatorkonzentration durchgeführt. Sollten diese Parameter gewechselt werden, muss auch die Katalysatorkonzentration neu optimiert werden. Für Wege ohne Lösungsmittelverwendung können kleinere Katalysatorkonzentrationen gewählt werden.

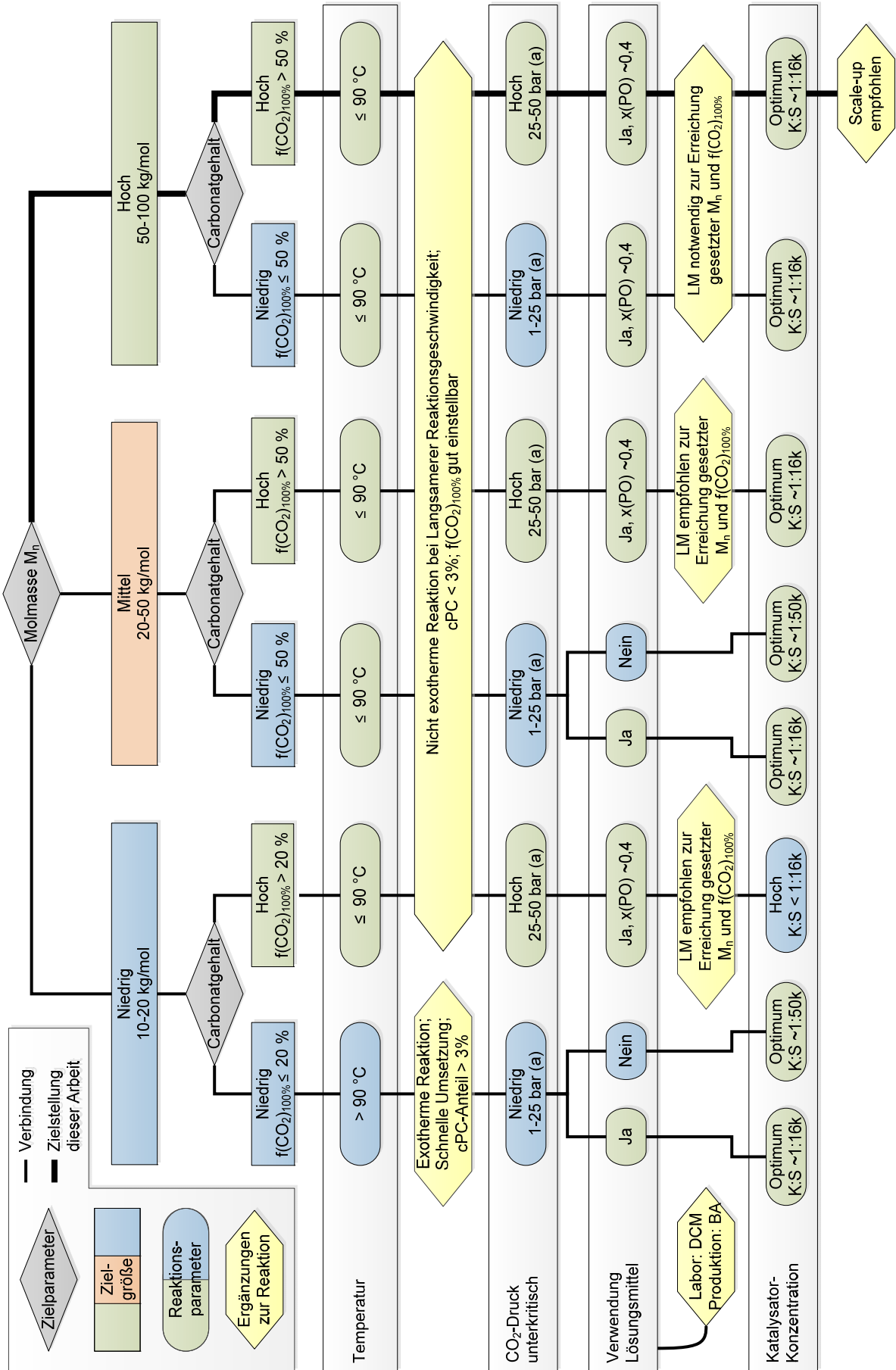


Abbildung 5.5: Entscheidungsstammbaum zur Herstellung von PPCs mit definierten Eigenschaften

### 5.2. Ausblick

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse erlauben die Synthese von PPCs innerhalb der dargestellten Parametergrenzen. Es gibt einige folgend genannte Parameter, die durch Modifikation noch weitere Verbesserungsmöglichkeiten des Systems bieten.

Potential für zukünftige Untersuchungen und technische Anwendung besteht in dem Austausch des in dieser Arbeit als wissenschaftlich am geeignetsten befundenen Lösungsmittels Dichlormethan durch ökonomisch und ökologisch besser beurteilte Lösungsmittel, wie z.B. *n*-Butyl-acetat.

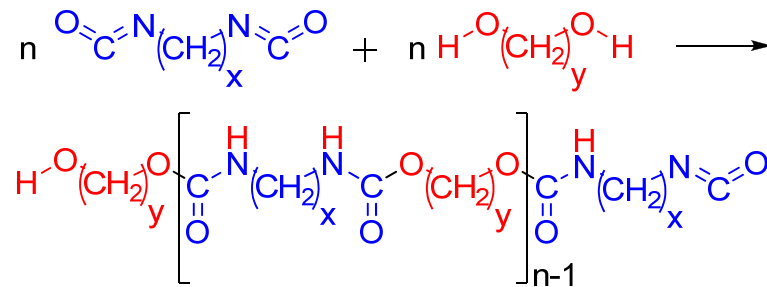
Die Senkung des Reaktionsdruckes stellt eine Verbesserung von Sicherheit und technischem Aufwand dar. Es konnten unter den gewählten Bedingungen bei 30 bar(a) CO<sub>2</sub>-Druck vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Außerdem bringt die im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduzierbare Synthese von hochaktiven kristallinen DMC-Katalysatoren bei Erfolg unter Umständen noch eine Verbesserung der Produkte und Laufzeiten. Diese Größen sollen lediglich als Beispiel für das Potential der Variation verschiedener Parameter, bei gleichzeitigem Erhalt der guten Eigenschaften des Reaktionssystems genannt und Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Die Untersuchungen dieser Arbeit unter Nutzung der *in-situ*-IR-Spektroskopie zur zeitlichen Verfolgbarkeit von Reaktionen führten zu einer Anschaffung eines solchen Messgerätes (*Mettler-Toledo ReactIR 15 mit Diamant-Sonde*) und zukünftig dauerhaften Nutzung dieser Messmethode.

Neben den Möglichkeiten des Einsatzes der Polymere hoher Molmasse wurden basierend auf den Ergebnissen der Dissertation in Zusammenarbeit mit dem Kooperationspartner *Henkel AG & Co KGaA* neue Ziele für Produkte mit dem genutzten Katalysatorsystem entwickelt und Voruntersuchungen durchgeführt.

Eine Wunschreaktion stellt die Nutzung der Polycarbonate zur Herstellung von z.B. Polyurethanderivaten (PUR) oder Polymercaptanen dar. Polyurethane enthalten die charakteristische Urethangruppe (*Schema 5.1*). Die übliche genutzte Standardreaktion zur Herstellung von Polyurethanen ist die Polyaddition von Polyisocyanaten mit Polyolen<sup>[132]</sup>.

Schema 5.1 stellt den einfachen Fall der Polyaddition zweier Di-funktionalisierten Verbindungen dar.



**Schema 5.1:** Polyaddition eines Di-Isocyanats mit einem Diol zu Polyurethan

Es handelt sich in jedem Fall um mehrstufige Reaktionen. Das Polyisocyanat und das Polyol entstammen je einer Syntheseroute und werden in einem weiteren Schritt polyaddiert. Während der Anfertigung der Arbeit wurden zwei Ideen zur der Nutzung der gewonnenen Daten für die Vereinfachung von Prozessen zum Erhalt von PUR als Zielprodukt entwickelt.

Dies ist zum einen die Nutzung von Hydroxy-endfunktionalisierten niedrigviskosen Polypropylencarbonaten mit geringem Carbonatanteil als Synthesebaustein in der Polyaddition mit geeigneten Isocyanaten, um Polyurethane mit verstärktem weniger elastischen *backbone* zu erhalten.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Nutzung von Epoxidanaloga dar. Die Substitution des Heteroatoms Sauerstoff durch Stickstoff im Oxiranring des Epoxids bietet das Potential in der in dieser Arbeit beschriebenen Copolymerisation mit CO<sub>2</sub> direkt zu Polymeren mit einer Polyurethangruppe zu führen. Ohne die Verwendung von CO<sub>2</sub> erhielte man in direkter Analogie zur Polypropylenglycol-Synthese Polyamine als Produkt.

Zu beiden genannten Themen wurden während der Anfertigung dieser Arbeit Voruntersuchungen durchgeführt.

## 5. Diskussion und Ausblick

---

### 5.2.1. Niedrigviskose Polypropylencarbonate

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Synthese möglichst hochmolekularer PPCs. Die Anwendung solcher Produkte ist als Feststoff oder Blend in anderen Kunststoffen als Verpackung, Isolierung oder Klebstoff zu finden.

Die erhaltenen Ergebnisse erlaubten es, diese Produktklasse über die Parameter Temperatur, Druck und Katalysatorkonzentration nach Vorgabe zu steuern und ausgewählte Versuche zur Bestätigung der Annahmen durchzuführen.

Die Aufgabenstellung wurde so gewählt, dass ein Polypropylencarbonat mit definierter Molmasse und Carbonatgehalt aus einem zuvor festgelegten Starter hergestellt wird. Bei dieser Art von der Zielstellung ist der durch die Parameterwahl vorgegebene Einbau von CO<sub>2</sub> vollständig reproduzierbar, da sich nur auf Basis des zu erreichenden Carbonatanteils und der Molmasse des Starters eine Zielmolmasse und damit verbunden die Menge an einzusetzendem PO berechnen lässt.

**Tabelle 5.2:** Synthese niedrigviskoser Polypropylencarbonate durch Blockaufbau aus PPG

Versuch	Starter	Zielparameter			Ergebnisse		
		f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	f(CO <sub>2</sub> ) <sub>100%</sub>	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI
BP-1	Acclaim 4200	10,0%	8.000	1,14	9,9%	8.500	1,20
BP-2	Acclaim 8200	5,0%	12.000	1,08	5,1%	12.400	1,12

Reaktionsbed. BP-1: 7 ml (0,1 mol) PO, 40 ml BAYER Accl. 4200, 10 mg DMC, 110 °C (383 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 4 h  
Reaktionsbed. BP-2: 12 ml (0,17 mol) PO, 40 ml BAYER Accl. 8200, 10 mg DMC, 110 °C (383 K), 50 bar(a) CO<sub>2</sub>, 4 h  
f(CO<sub>2</sub>)<sub>100%</sub>: Verhältnis Carbonat- zu Polyether-Einheiten im Polymer

Es war möglich, 4.000 gmol<sup>-1</sup>-Diole am DMC-Katalysator bei 50 bar(a) CO<sub>2</sub>-Druck und hohen Temperaturen (110 °C) lösungsmittelfrei zu Polyetherpolycarbonaten umzusetzen. Als Produkt erhält man 8.000 gmol<sup>-1</sup>-PPCs, welche einen reinen Polyolkern (4.000 gmol<sup>-1</sup>) und an den Enden Blockpolymerisiertes Propylencarbonat mit je 2.000 gmol<sup>-1</sup> enthalten. Gleiches gilt für die Synthese von 12.000 gmol<sup>-1</sup>-Diole aus einem 8.000 gmol<sup>-1</sup>-Diol.

Zielcarbonatgehalte zwischen 5 und 10 % konnten gut eingestellt werden. Die Polydispersität erhöhte sich in den Reaktionen von anfangs 1,14 im BAYER Acclaim 4200 auf maximal 1,2 im Endprodukt bzw. 1,1 im BAYER Acclaim 8200 auf 1,12 im erhaltenen PPC. Die Viskosität der Endprodukte liegt je nach Carbonatanteil und gewählter Zielmolmasse im Bereich von 10 bis 20 Pas.

Niedrigviskosere Polypropylencarbonate mit geringeren Molmassen und ggf. niedrigeren Carbonatgehalten können durch den Erhalt der Hydroxylendfunktion beispielsweise in Isocyanatkupplungen zur Bildung von Polyurethanen eingesetzt werden.

Die alternative Verwendung von Diol-funktionalisierten PPCs statt herkömmlicher PPGs erhöht die Steifigkeit des Polyurethanrückgrats („backbone“).

Produkte dieser Art werden durch die *Firma Novomer* in *Ithaca (USA)* angeboten. Hierbei kommt ein kontinuierliches Verfahren mit nicht näher beschriebenen Reaktionsparametern zum Einsatz.<sup>[145-148]</sup>

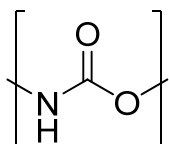
Um einen breiteren Überblick über die Parameter zur Steuerung von Prozessen mit niedermolekularen PPCs als Produkt der DMC-katalysierten Umsetzung von PO und CO<sub>2</sub> zu erhalten, wären systematische Untersuchungen (analog zu denen in dieser Arbeit) zu dieser Produktgruppe sinnvoll.

## 5. Diskussion und Ausblick

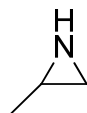
---

### 5.2.2. Copolymerisation von Epoxid-Analoga

Die Variation des Heteroatoms im energetischen Dreiring ermöglicht die Erschließung neuartiger Verbindungsklassen. 2-Methylaziridin (MAz) ist das isoelektronische Analogon zu dem in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Propylenoxid.



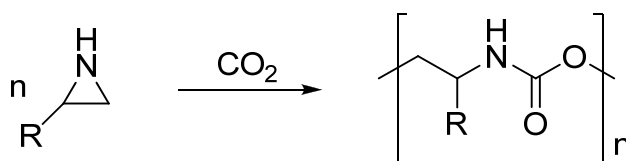
**Struktur 5.1:** Urethangruppe



**Struktur 5.2:** 2-Methyl-Aziridin als N-Analogon zu PO

---

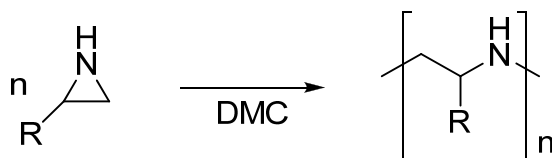
Durch die Copolymerisation von Aziridinen mit Kohlenstoffdioxid könnten analog Polyurethane direkt gebildet werden. Der Umsatz von PO neben MAz bietet die Möglichkeit der direkten Ausbildung von Polyurethanen unter Verwendung der gleichen Katalysator-spezies.<sup>[149]</sup>



**Schema 5.2:** Bildung von Polyurethanen aus einer Aziridinspezies und Kohlendioxid

---

Die Reaktion von reinem Aziridin ohne Kohlendioxid ist möglicherweise analog der Homopolymerisation von PO unter ähnlichen Bedingungen ebenso durchzuführen. Es würden sich hieraus Polyamine (Polyimine) bilden.



**Schema 5.3:** Bildung von Polyaminen aus einer Aziridinspezies

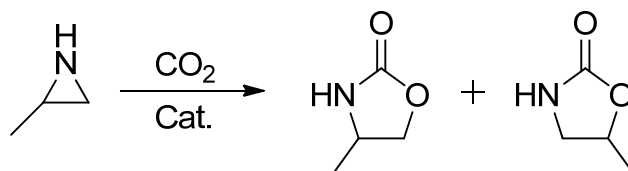
---

Im Vergleich zu den Polypropylencarbonaten ist bei dieser Produktklasse eine spätere Derivatisierung an der sekundären Aminfunktion möglich, womit Funktionalität oder die *backbone*-Eigenschaft gesteuert werden kann.



Das Potential der Synthese dieser Verbindungsklassen an einem Katalysatorsystem wurde parallel zu dieser Arbeit im Rahmen von Voruntersuchungen erarbeitet. Ein Teil dieser Ergebnisse ist der Diplomarbeit von *Frau Dipl.-Chem. Juliane Vlach* zu entnehmen.

Die Umsetzung von reinem MAz an DMC unter optionaler Verwendung von DCM als LM führte zu keinen Polymerausbeuten. Als Produkt entsteht aus dem farblosen klaren, bei RT flüssigen MAz ein Gemisch aus rot verfärbten niedermolekularen Aminen, welche nicht weiter analysiert wurden. Umsetzungen mit CO<sub>2</sub> und PO führen bei Temperaturen von 60 bis 80 °C zu polymeren Verbindungen. Die Analytik (GC-MS) deutet darauf hin, dass PO und MAz nicht miteinander, sondern unabhängig voneinander, Produkte bilden. Eine Verfärbung des Produktes ist festzustellen, was auf eine destruktive Zersetzung des Aziridins hindeutet.



**Schema 5.4:** Bildung von 1,3-Oxazolidin-2-onen aus 2-Methyaziridin und Kohlenstoffdioxid

Erfolgreiche Umsetzungen von reinem MAz waren bei Temperaturen zwischen 25 und 30 °C und einem Druck von 50 bar(a) CO<sub>2</sub> möglich. Hierbei entstehen 1,3-Oxazolidin-2-one, welche farblos kristallin und mit einem Schmelzpunkt um 40 °C vorliegen.

### 6. Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Versuchen und Ergebnissen zur Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> lässt sich ableiten, dass eine Verwendung von Lösungsmitteln unter steuerbaren Bedingungen zu ähnlichen, in manchen Fällen sogar verbesserten Produkteigenschaften im Vergleich zu Literaturdaten führt.

Die Obergrenzen der Produkteigenschaften aus der Literatur von  $M_n = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $f(\text{CO}_2)_{100\%} = 60 \%$  bei einem  $\text{PDI} > 3^{[81]}$  konnten auf eigene Ergebnisse von  $M_n = 95.000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $f(\text{CO}_2)_{100\%} = 80 \%$  bei einem  $\text{PDI} = 2,5$  gesteigert werden. Im Lösungsmittel Dichlormethan und bei höherem Einsatz von DMC-Katalysator als ohne Verwendung von Lösungsmittel konnten bei gleichen Reaktionsbedingungen ca. 20% höhere Carbonatanteile erzielt werden. Die Prozessführung in Lösungsmittel bedingt ungefähr die doppelte Menge Katalysator.

Bei Verwendung keines Lösungsmittels konnten in der DMC-katalysierten Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> die Literaturwerte zu großen Teilen reproduziert und somit nachvollzogen werden. Einige wenige Ausnahmen stellen z.B. die Synthese von hochkristallinem DMC-Katalysator dar. Dieses System konnte nicht reproduziert und analysiert werden.

Durch den Einsatz von Lösungsmitteln konnten Molmassen und Carbonatgehalte weit über den für diese Katalysatorsysteme in der Literatur angegebenen Werten erreicht werden. Mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen ist es möglich, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass Produkte reproduzierbar mit definierten Parametern von  $M_n$  zwischen 20 und 100  $\text{kg mol}^{-1}$ , Polydispersitäten zwischen 2,0 und 2,5, Carbonatanteilen bis 80 % und cyclischem Nebenprodukt kleiner 3 % im Rohprodukt zu synthetisieren sind.

Die erarbeiteten idealen Parameter für hohe Molmassen und hohen Carbonateinbau liegen für die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 80 °C und den Reaktionsdruck bei 30 bis 50 bar(a) CO<sub>2</sub>. Ein Stoffmengenanteil von 0,4 für Propylenoxid in Dichlormethan bringt bei einer Katalysatorkonzentration von 390 ppm(m) bzw. Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:16.000 gute Resultate.

Für die Synthese niedermolekularer Polypropylencarbonate mit kleiner Polydispersität wird der Druck gesenkt und die Temperatur erhöht. Von reinem PO ausgehend führt die Synthese zu hohem Anteil ungewünschten cyclischen Propylencarbonats als Nebenprodukt. Von einem Starter-PPG (z.B.  $4.000 \text{ g mol}^{-1}$  Polypropylenglycol) ausgehend, werden

Blockcopolymeren an den Hydroxy-Endfunktionen gebildet. Es konnten PPCs mit einer Zielmolmasse von  $8.000 \text{ g mol}^{-1}$  sowie  $12.000 \text{ g mol}^{-1}$  und einem Carbonatgehalt zwischen 5 und 10 % hergestellt werden.

In einer Maßstabsvergrößerung des Faktors zehn zum vorhergehenden Labormaßstab konnten bei einer Temperatur  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  Polypropylencarbonate mit einer mittleren Molmasse von nahezu  $100 \text{ kg mol}^{-1}$  und einem Carbonatanteil von über 80 % reproduzierbar hergestellt werden. Der hochmolekulare Anteil kann mit über 90 Gew.-% durch Fällung aus Dichlormethan in Methanol isoliert werden. In den 10 Gew.-% des niedermolekularen Anteils sind weniger als 3 Gew.-% cyclischen Propylencarbonats enthalten.

Ein Teil der Ergebnisse fand Verwendung für eine Patentanmeldung. WO002012136657 A1<sup>[150]</sup> beansprucht das Verfahren zur Copolymerisation von Epoxiden und  $\text{CO}_2$  unter Verwendung von vorhergehend  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Substrat und Reaktionsgemisch. Der Einsatz von Lösungsmittel zur Steigerung der Produkteigenschaften wie dem Carbonatgehalt und der Molmasse wirkt sich äußerst günstig aus.

### 7. Literaturverzeichnis

- [1] Inoue, S., Koinuma, H. und Tsuruta, T., *Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds*, Makromolekulare Chemie, 130 (1), 210-220, **1969**
- [2] Inoue, S., Koinuma, H. und Tsuruta, T., *Copolymerization of carbon dioxide and epoxide*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 7 (4), 287-292, **1969**
- [3] World Bank, *Market price for commodities*, <http://data.worldbank.org/data-catalog/commodity-price-data> (**10-2012**)
- [4] Endres, H.-J. und Siebert-Raths, A., *Technische Biopolymere - Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften* Carl Hanser Verlag (ISBN: 978-3-446-41683-3), 690, **2009**
- [5] Küppers, B., *Ohne CO<sub>2</sub> kein Leben - Das Kohlendioxid im globalen Kreislauf*, raum&zeit, 136, 36-42, **2005**
- [6] Denman, K. L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P. M., Dickinson, R. E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., Dias, P. L. d. S., Wofsy, S. C. und Zhang, X., *Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (eds.)]*. Cambridge University Press (ISBN: 978-0-521-70597-4), 996, **2007**
- [7] Aresta, M., *Carbon dioxide as chemical feedstock*, Wiley-VCH (ISBN: 3527324755), 416, **2010**
- [8] Behr, A., *Kohlendioxid als alternativer C<sub>1</sub>-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe*, Angewandte Chemie, 100 (5), 681-698, **1988**
- [9] Omae, I., *Aspects of carbon dioxide utilization*, Catalysis Today, 115 (1-4), 33-52, **2006**
- [10] Sayari, A., Belmabkhout, Y. und Serna-Guerrero, R., *Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption*, Chemical Engineering Journal, 171 (3), 760-774, **2011**
- [11] Kuckshinrichs, W., Markewitz, P. und Linssen, J., *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>*, Energie & Umwelt, 60, **2010**
- [12] Brands, K., *Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen*, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek (ISBN: 9783893366408), **2010**
- [13] Aresta, M. und Dibenedetto, A., *Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges*, Dalton Transactions (28), 2975-2992, **2007**
- [14] Peters, M., Köhler, B., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Markewitz, P. und Müller, T. E., *Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into the Value Chain*, ChemSusChem, 4 (9), 1216-1240, **2011**

- 
- [15] Ma, J., Sun, N., Zhang, X., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W. und Sun, Y., *A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion*, *Catalysis Today*, 148 (3-4), 221-231, **2009**
- [16] McGhee, W., Riley, D., Christ, K., Pan, Y. und Parnas, B., *Carbon Dioxide as a Phosgene Replacement: Synthesis and Mechanistic Studies of Urethanes from Amines, CO<sub>2</sub>, and Alkyl Chlorides*, *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 2820-2830, **1995**
- [17] McGhee, W. und Riley, D., *Replacement of Phosgene with Carbon Dioxide: Synthesis of Alkyl Carbonates*, *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 6205-6207, **1995**
- [18] Sakakura, T., Choi, J.-C. und Yasuda, H., *Transformation of Carbon Dioxide*, *Chemical Reviews*, 107, 2365-2387, **2007**
- [19] Kaiser, W., *Kunststoffchemie für Ingenieure*, Hanser Fachbuchverlag (ISBN: 9783446413252), **2007**
- [20] Brunelle Daniel, J., *Advances in Polycarbonates: An Overview*, American Chemical Society (ISBN: 0-8412-3887-1), *Advances in Polycarbonates*: 898, 1-5, **2005**
- [21] Horn, K., Laue, H.-J., Franz, U., Peucker, U., Braun, H., Pophusen, D. W. und Schnieders, F., *Polycarbonat (PC) und seine Blends*, *Kunststoffe* (10), 100-110, **2007**
- [22] Horn, K., Laue, H.-J., Warth, H., Franz, U. und Kinzel, N., *Kräftiger Aufschwung: Polycarbonat (PC)*, *Kunststoffe* (10), 90-98, **2005**
- [23] Luinstra, G. A., *Poly(Propylene Carbonate), Old Copolymers of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with New Interests: Catalysis and Material Properties*, *Polymer Reviews*, 48 (1), 192-219, **2008**
- [24] Clegg, W., Harrington, R. W., North, M. und Pasquale, R., *Cyclic Carbonate Synthesis Catalysed by Bimetallic Aluminium–Salen Complexes*, *Chemistry – A European Journal*, 16 (23), 6828-6843, **2010**
- [25] Huang, S., Ma, J., Li, J., Zhao, N., Wei, W. und Sun, Y., *Efficient propylene carbonate synthesis from propylene glycol and carbon dioxide via organic bases*, *Catalysis Communications*, 9 (2), 276-280, **2008**
- [26] North, M. und Pasquale, R., *Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO<sub>2</sub>*, *Angewandte Chemie*, 121 (16), 2990-2992, **2009**
- [27] Topham, S., *Carbon Dioxide*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ISBN: 9783527306732), Ullmann's, **2000**
- [28] Shi, L., Lu, X.-B., Zhang, R., Peng, X.-J., Zhang, C.-Q., Li, J.-F. und Peng, X.-M., *Asymmetric Alternating Copolymerization and Terpolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide at Mild Conditions*, *Macromolecules*, 39 (17), 5679-5685, **2006**
- [29] Chisholm, M. H. und Zhou, Z., *Concerning the Mechanism of the Ring Opening of Propylene Oxide in the Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide To Give Poly(propylene carbonate)*, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 11030-11039, **2003**
-

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [30] Varghese, J. K., Na, S. J., Park, J. H., Woo, D., Yang, I. und Lee, B. Y., *Thermal and weathering degradation of poly(propylene carbonate)*, Polymer Degradation and Stability, 95 (6), 1039-1044, **2010**
- [31] Kuran, W. und Listoś, T., *Degradation of poly(propylene carbonate) by coordination catalysts containing phenolato-zinc and alcoholato-zinc species*, Macromolecular Chemistry and Physics, 195 (3), 1011-1015, **1994**
- [32] Lu, X. L., Zhu, Q. und Meng, Y. Z., *Kinetic analysis of thermal decomposition of poly(propylene carbonate)*, Polymer Degradation and Stability, 89 (2), 282-288, **2005**
- [33] Li, X. H., Meng, Y. Z., Zhu, Q. und Tjong, S. C., *Thermal decomposition characteristics of poly(propylene carbonate) using TG/IR and Py-GC/MS techniques*, Polymer Degradation and Stability, 81 (1), 157-165, **2003**
- [34] Liu, B., Chen, L., Zhang, M. und Yu, A., *Degradation and Stabilization of Poly(propylene carbonate)*, Macromolecular Rapid Communications, 23, 881-884, **2002**
- [35] Du, L. C., Meng, Y. Z., Wang, S. J. und Tjong, S. C., *Synthesis and Degradation Behavior of Poly(Propylene Carbonate) Derived from Carbon Dioxide and Propylene Oxide*, Journal of Applied Polymer Science, 92, 1840-1846, **2004**
- [36] Wurtz, A., *Synthèse du glycol avec l'oxyde d'éthylène et l'eau*, Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 49, 813, **1859**
- [37] Gagnon, S. D., *Propylene Oxide and Higher 1,2-Epoxyde Polymers*, John Wiley & Sons, Inc. (ISBN: 9780471440260), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **2002**
- [38] Zuwei, X., Ning, Z., Yu, S. und Kunlan, L., *Reaction-Controlled Phase-Transfer Catalysis for Propylene Epoxidation to Propylene Oxide*, Science, 292 (5519), 1139-1141, **2001**
- [39] Kahlich, D., Wiechern, U. und Lindner, J., *Propylene Oxide*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ISBN: 9783527306732), Ullmann's, 1-25, **2005**
- [40] Kember, M. R., Buchard, A. und Williams, C. K., *Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxyde copolymerisation*, Chemical Communications, 47 (1), 141-163, **2011**
- [41] Coates, G. W. und Moore, D. R., *Discrete Metal-Based Catalysts for the Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism*, Angewandte Chemie International Edition, 43 (48), 6618-6639, **2004**
- [42] Klaus, S., Lehenmeier, M. W., Anderson, C. E. und Rieger, B., *Recent advances in CO<sub>2</sub>/epoxyde copolymerization - New strategies and cooperative mechanisms*, Coordination Chemistry Reviews, 255 (13-14), 1460-1479, **2011**
- [43] Darensbourg, D. J. und Holtcamp, M. W., *Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide*, Coordination Chemistry Reviews, 153, 155-174, **1996**
- [44] Sugimoto, H. und Inoue, S., *Copolymerization of carbon dioxide and epoxyde*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42 (22), 5561-5573, **2004**

- 
- [45] Qin, Y. und Wang, X., *Carbon dioxide-based copolymers: Environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst*, Biotechnology Journal, 5 (11), 1164-1180, **2010**
- [46] Lu, H., Qin, Y., Wang, X., Yang, X., Zhang, S. und Wang, F., *Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide under inorganic oxide supported rare earth ternary catalyst*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 49 (17), 3797-3804, **2011**
- [47] Dengler, J. E., Lehenmeier, M. W., Klaus, S., Anderson, C. E., Herdtweck, E. und Rieger, B., *A One-Component Iron Catalyst for Cyclic Propylene Carbonate Synthesis*, European Journal of Inorganic Chemistry, 2011 (3), 336-343, **2011**
- [48] Cokoja, M., Bruckmeier, C., Rieger, B., Herrmann, W. A. und Kühn, F. E., *Umwandlung von Kohlendioxid mit Übergangsmetal-Homogenkatalysatoren: eine molekulare Lösung für ein globales Problem?*, Angewandte Chemie, 123 (37), 8662-8690, **2011**
- [49] Darensbourg, D. J., Ulusoy, M., Karroonnirum, O., Poland, R. R., Reibenspies, J. H. und Cetinkaya, B., *Highly Selective and Reactive (salen)CrCl Catalyst for the Copolymerization and Block Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide*, Macromolecules, 42 (Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 6992-6998, **2009**
- [50] Darensbourg, D. J. und Phelps, A. L., *Effective, Selective Coupling of Propylene Oxide and Carbon Dioxide to Poly(Propylene Carbonate) Using (Salen)CrN<sub>3</sub> Catalysts*, Inorganic Chemistry, 44, 4622-4629, **2005**
- [51] Niu, Y., Zhang, W., Li, H., Chen, X., Sun, J., Zhuang, X. und Jing, X., *Carbon dioxide/propylene oxide coupling reaction catalyzed by chromium salen complexes*, Polymer, 50 (2), 441-446, **2009**
- [52] Cohen, C. T., Thomas, C. M., Peretti, K. L., Lobkovsky, E. B. und Coates, G. W., *Copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide using (salen)Co(III) complexes: synthesis and characterization of syndiotactic poly(cyclohexene carbonate)*, Dalton Transactions (1), 237-249, **2006**
- [53] Nakano, K., Kamada, T. und Nozaki, K., *Selective Formation of Polycarbonate over Cyclic Carbonate: Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by a Cobalt(III) Complex with a Piperidinium End-Capping Arm*, Angewandte Chemie, 118 (43), 7432-7435, **2006**
- [54] Cohen, C. T., Chu, T. und Coates, G. W., *Cobalt Catalysts for the Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide: Combining High Activity and Selectivity*, Journal of the American Chemical Society, 127 (31), 10869-10878, **2005**
- [55] Paddock, R. L. und Nguyen, S. T., *Alternating Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Propylene Oxide Catalyzed by Co(III)(salen)/Lewis Base*, Macromolecules, 38 (15), 6251-6253, **2005**
- [56] Qiu, R., Meng, Z., Yin, S., Song, X., Tan, N., Zhou, Y., Yu, K., Xu, X., Luo, S., Au, C. T. und Wong, W. Y., *Synthesis and Structure of Binuclear O/S-Bridged Organobismuth Complexes and Their Cooperative Catalytic Effect on CO<sub>2</sub> Fixation*, ChemPlusChem, 77 (5), 404-410, **2012**
-

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [57] Cohen, C. T. und Coates, G. W., *Alternating copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide with highly efficient and selective (salen)Co(III) catalysts: effect of ligand and cocatalyst variation*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44, 5182-5191, **2006**
- [58] Wang, Z., Bu, Z., Cao, T., Ren, T., Yang, L. und Li, W., *A novel and recyclable catalytic system for propylene carbonate synthesis from propylene oxide and CO<sub>2</sub>*, Polyhedron, 32 (1), 86-89, **2012**
- [59] Darensbourg, D. J., Wildeson, J. R. und Yarbrough, J. C., *Solid-State Structures of Zinc(II) Benzoate Complexes. Catalyst Precursors for the Coupling of Carbon Dioxide and Epoxides*, Inorganic Chemistry, 41 (4), 973-980, **2002**
- [60] Lehenmeier, M. W., Bruckmeier, C., Klaus, S., Dengler, J. E., Deglmann, P., Ott, A.-K. und Rieger, B., *Differences in Reactivity of Epoxides in the Copolymerisation with Carbon Dioxide by Zinc-Based Catalysts: Propylene Oxide versus Cyclohexene Oxide*, Chemistry - A European Journal, 17 (32), 8858-8869, **2011**
- [61] Cheng, M., Moore, D. R., Reczek, J. J., Chamberlain, B. M., Lobkovsky, E. B. und Coates, G. W., *Single-Site  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts for the Alternating Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides: Catalyst Synthesis and Unprecedented Polymerization Activity*, Journal of the American Chemical Society, 123 (36), 8738-8749, **2001**
- [62] Darensbourg, D. J., *Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>*, Chemical Reviews, 107, 2388-2410, **2007**
- [63] S, S., Min, J.-K., Seong, J.-E., Na, S.-J. und Lee, B.-Y., *A Highly Active and Recyclable Catalytic System for CO<sub>2</sub>/Propylene Oxide Copolymerization*, Angewandte Chemie International Edition, 47 (38), 7306-7309, **2008**
- [64] Ree, M., Bae, J. Y., Jung, J. H. und Shin, T. J., *A new copolymerization process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37 (12), 1863-1876, **1999**
- [65] Adachi, N., Kida, Y. und Shikata, K., *Copolymerization of propylene oxide and carbon disulfide with diethylzinc-electron-donor catalyst*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 15 (4), 937-944, **1977**
- [66] Chen, L.-B., Chen, H.-S. und Lin, J., *Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide with Zinc Catalysts Supported on Carboxyl-Containing Polymers*, Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 24 (3-4), 253-260, **1987**
- [67] Meng, Y. Z., Du, L. C., Tiong, S. C., Zhu, Q. und Hay, A. S., *Effects of the structure and morphology of zinc glutarate on the fixation of carbon dioxide into polymer*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 40 (21), 3579-3591, **2002**
- [68] Eberhardt, R., Allmendinger, M., Zintl, M., Troll, C., Luinstra, G. A. und Rieger, B., *New Zinc Dicarboxylate Catalysts for the CO<sub>2</sub>/Propylene Oxide Copolymerization Reaction: Activity Enhancement Through Zn(II)-Ethylsulfinate Initiating Groups*, Macromolecular Chemistry and Physics, 205 (1), 42-47, **2004**



- [69] Herold, R. J. und Livigni, R. A., *Hexacyanometalate Salt Complexes as Catalysts for Epoxide Polymerizations*, American Chemical Society (ISBN: 0-8412-0188-9), Polymerization Kinetics and Technology: 128, 208-229, **1973**
- [70] Darensbourg, D. J., Adams, M. J., Yarbrough, J. C. und Phelps, A. L., *Synthesis and Structural Characterization of Double Metal Cyanides of Iron and Zinc: Catalyst Precursors for the Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides*, Inorganic Chemistry, 42, 7809-7818, **2003**
- [71] Darensbourg, D. J., Adams, M. J. und Yarbrough, J. C., *Toward the Design of Double Metal Cyanides for the Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides*, Inorganic Chemistry, 40, 6543-6544, **2001**
- [72] Sutinska, V., Pajtasova, M., Ondrusova, D., Lalikova, S., Ferjancova, A., Palieskova, J. und Mojumdar, S. C., *Double metal cyano catalyst for ring opening polymerization of propylene oxide*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 104, 923-927, **2011**
- [73] Schuchardt, J. und Harper, S., *Preparation of High Molecular Weight Polyols Using Double Metal Cyanide Catalysts*, 32nd Annual Polyurethane Technical Marketing Conference, 360-364, **1989**
- [74] Chen, S., Zhang, X., Lin, F. und Qi, G., *Preparation of double metal cyanide complexes from water-insoluble zinc compounds and their catalytic performance for copolymerization of epoxide and CO<sub>2</sub>*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 91 (1), 69-75, **2007**
- [75] Zhang, W., Lin, Q., Cheng, Y., Lu, L., Lin, B., Pan, L. und Xu, N., *Double metal cyanide complexes synthesized by solvent-free grinding method for copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide*, Journal of Applied Polymer Science, 123 (2), 977-985, **2012**
- [76] Zhang, W., Lu, L., Cheng, Y., Xu, N., Pan, L., Lin, Q. und Wang, Y., *Clean and rapid synthesis of double metal cyanide complexes using mechanochemistry*, Green Chemistry, 13, 2701-2703, **2011**
- [77] Mullica, D. F., Milligan, W. O., Beall, G. W. und Reeves, W. L., *Crystal Structure of Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> × 12H<sub>2</sub>O*, Acta Crystallographica Section B: Structural Science, B34, 3561-3564, **1978**
- [78] Huang, Y. J., Qi, G. R. und Chen, L. S., *Effects of morphology and composition on catalytic performance of double metal cyanide complex catalyst*, Applied Catalysis A: General, 240 (1-2), 263-271, **2003**
- [79] Dharman, M. M., Ahn, J.-Y., Lee, M.-K., Shim, H.-L., Kim, K.-H., Kim, I. und Park, D.-W., *Moderate route for the utilization of CO<sub>2</sub>-microwave induced copolymerization with cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]*, Green Chemistry, 10, 678-684, **2008**
- [80] Combs, G., BAYER Material Science, *Ungesättigte tertiäre Alkohole als Liganden für aktive DMC-Katalysatoren*, EP1529566 A1, **2004**
- [81] Zhou, T., Zou, Z., Gan, J., Chen, L. und Zhang, M., *Copolymerization of epoxides and carbon dioxide by using double metal cyanide complex (DMC) with high crystallinity*, Journal of Polymer Research, 18 (6), 2071-2076, **2011**

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [82] Le-khac, B., ARCO Chemical Technology, *Highly active double metal cyanide catalysts*, US5482908, **1996**
- [83] Bohrer, E., Franke, D., Stösser, M., Ruppel, R., Baum, E. und Harre, K., BASF AG, *DMC-Katalysatoren, Polyetheralkohole sowie Verfahren zu deren Herstellung*, WO2004000913 A1, **2003**
- [84] Grosch, G. H., Larbig, H., Junge, D., Geelen, D., De Vocht, P. und Hoepfner, G., BASF AG, *Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren und Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen*, EP0862947 B2, **2007**
- [85] Hofmann, J., Gupta, P., Pielartzik, H., Ooms, P. und Schaefer, W., BAYER AG, *Neue Zink/Metall-Hexacyanocobaltat-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen*, DE000019730467A1, **1999**
- [86] Wolf, A., Grasser, S., Gürtler, C. und Hofmann, J., BAYER Material Science AG, *Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen*, DE102010008410A1, **2010**
- [87] Knott, W. und Schubert, F., EVONIK GOLDSCHMIDT GmbH, *Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit DMC-Katalysatoren unter Verwendung von speziellen Additiven mit aromatischer Hydroxy-Funktionalisierung*, EP000002065425A1, **2008**
- [88] Jack, M., Gen Tire & Rubber Co., *Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound*, US3278457, **1963**
- [89] Eleveld, M., De Groot, R., van Kempen, R. und Smit, J., SHELL, *DMC complex catalyst and process for its preparation*, US6699961 B2, **2004**
- [90] Huang, Y.-J., Zhang, X.-H., Hua, Z.-J., Chen, S.-L. und Qi, G.-R., *Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by a Calcium Chloride-Modified Zinc-Cobalt Double Metal-Cyanide Complex*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 1229-1237, **2010**
- [91] Lee, S., Baek, S. T., Anas, K., Ha, C. S., Park, D. W., Lee, J. W. und Kim, I., *Tuning of activity, induction period and polymer properties of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using quaternary ammonium salts*, *Polymer*, 48 (15), 4361-4367, **2007**
- [92] Kim, I., Anas, K., Lee, S., Ha, C. S. und Park, D. W., *Tuning of the activity and induction period of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using ionic liquids*, *Catalysis Today*, 131 (1-4), 541-547, **2008**
- [93] Lee, S. H., Lee, I. K., Ha, J. Y., Jo, J. K., Park, I., Ha, C.-S., Suh, H. und Kim, I., *Tuning of the Activity and Induction Period of the Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Double Metal Cyanide Complexes Bearing  $\beta$ -Alkoxy Alcohols as Complexing Agents*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (9), 4107-4116, **2010**
- [94] Zhang, X.-H., Hua, Z.-J., Chen, S., Liu, F., Sun, X.-K. und Qi, G.-R., *Role of zinc chloride and complexing agents in highly active double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of propylene oxide*, *Applied Catalysis A: General*, 325, 91-98, **2007**

- 
- [95] Lee, I. K., Ha, J. Y., Cao, C., Park, D.-W., Ha, C.-S. und Kim, I., *Effect of complexing agents of double metal cyanide catalyst on the copolymerizations of cyclohexene oxide and carbon dioxide*, Catalysis Today, 148 (3-4), 389-397, **2009**
- [96] Byun, S., Seo, H., Lee, S., Ha, C.-S. und Kim, I., *Zn(II)-Co(III)-Fe(III) multi-metal cyanide complexes as highly active catalysts for ring-opening polymerization of propylene oxide*, Macromolecular Research, 15 (5), 393-395, **2007**
- [97] Kim, I., Ahn, J.-T., Lee, S.-H., Ha, C.-S. und Park, D.-W., *Preparation of multi-metal cyanide catalysts and ring-opening polymerization of propylene oxide*, Catalysis Today, 93-95, 511-516, **2004**
- [98] Chen, S., Xu, N. und Shi, J., *Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst*, Progress in Organic Coatings, 49 (2), 125-129, **2004**
- [99] Chen, S. und Chen, L., *Fe/Zn double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide: 2. Characterization of active structure of double metal cyanide catalysts*, Colloid & Polymer Science, 282 (9), 1033-1038, **2004**
- [100] Chen, S., Zhang, P. und Chen, L., *Fe/Zn double metal cyanide (DMC) catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide: Part 3. Synthesis of DMC catalysts*, Progress in Organic Coatings, 50 (4), 269-272, **2004**
- [101] Liu, B., Zhao, X., Wang, X. und Wang, F., *Thermal degradation kinetics of poly(propylene carbonate) obtained from the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide*, Journal of Applied Polymer Science, 90 (4), 947-953, **2003**
- [102] Rieger, B., Künkel, A., Coates, G. W., Reichardt, R., Dinjus, E. und Zevaco, T. A., *Synthetic Biodegradable Polymers*, (ISBN: 978-3-642-27154-0), Advances in Polymer Science: 245, **2012**
- [103] Qiao, J., Du, F., Pang, M., Xiao, M., Wang, S. und Meng, Y., *Fabrication and properties of degradable PPC/EVOH/starch/CaCO<sub>3</sub> composites*, Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition, 23 (Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 362-366, **2008**
- [104] Guan, L. T., Du, F. G., Wang, G. Z., Chen, Y. K., Xiao, M., Wang, S. J. und Meng, Y. Z., *Foaming and chain extension of completely biodegradable poly(propylene carbonate) using DPT as blowing agent*, Journal of Polymer Research, 14 (3), 245-251, **2007**
- [105] Ge, X. C., Zhu, Q. und Meng, Y. Z., *Fabrication and characterization of biodegradable poly(propylene carbonate)/wood flour composites*, Journal of Applied Polymer Science, 99 (3), 782-787, **2006**
- [106] Luinstra, G. und Borchardt, E., *Material Properties of Poly(Propylene Carbonates)*, Springer Berlin / Heidelberg (ISBN: 978-3-642-27153-3), Synthetic Biodegradable Polymers: 245, 29-48, **2012**
- [107] Bayer research 23, *Drei Atome für eine saubere Zukunft, CO<sub>2</sub> - Kunststoff im industriellen Maßstab*, **2012**
- [108] Lai, M. F., Li, J. und Liu, J. J., *Thermal and dynamic mechanical properties of poly(propylene carbonate)*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 82, 293-298, **2005**
-

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [109] Cyriac, A., Lee, S. H., Varghese, J. K., Park, J. H., Jeon, J. Y., Kim, S. J. und Lee, B. Y., *Preparation of flame-retarding poly(propylene carbonate)*, Green Chemistry, 13 (12), 3469-3475, **2011**
- [110] Yao, M., Mai, F., Deng, H., Ning, N., Wang, K. und Fu, Q., *Improved thermal stability and mechanical properties of poly(propylene carbonate) by reactive blending with maleic anhydride*, Journal of Applied Polymer Science, 120 (6), 3565-3573, **2011**
- [111] Song, P.-f., Wang, S.-j., Xiao, M., Du, F.-g., Gan, L.-q., Liu, G.-q. und Meng, Y.-z., *Cross-linkable and thermally stable aliphatic polycarbonates derived from CO<sub>2</sub>, propylene oxide and maleic anhydride*, Journal of Polymer Research, 16 (2), 91-97, **2009**
- [112] Yu, T., Luo, F.-L., Zhao, Y., Wang, D.-J. und Wang, F.-S., *Improving the processability of biodegradable polymer by stearate additive*, Journal of Applied Polymer Science, 120 (2), 692-700, **2011**
- [113] Chen, L., Qin, Y., Wang, X., Li, Y., Zhao, X. und Wang, F., *Toughening of poly(propylene carbonate) by hyperbranched poly(ester-amide) via hydrogen bonding interaction*, Polymer International, **2011**
- [114] Zhang, X.-H., Wei, R.-J., Sun, X.-K., Zhang, J.-F., Du, B.-Y., Fan, Z.-Q. und Qi, G.-R., *Selective copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by a nanolamellar double metal cyanide complex catalyst at low polymerization temperatures*, Polymer, 52 (24), 5494-5502, **2011**
- [115] Chen, S., Hua, Z., Fang, Z. und Qi, G., *Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with highly effective zinc hexacyanocobaltate(III)-based coordination catalyst*, Polymer, 45, 6519-6524, **2004**
- [116] ASTM D4274, *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials, Determination of Hydroxyl Numbers in Polyols*, **1999**
- [117] Tao, Y., Wang, X., Chen, X., Zhao, X. und Wang, F., *Regio-Regular Structure High Molecular Weight Poly(propylene carbonate) by Rare Earth Ternary Catalyst and Lewis Base Cocatalyst*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 46, 4451-4458, **2008**
- [118] Lednor, P. W. und Rol, N. C., *Copolymerization of propene oxide with carbon with carbon dioxide: aselective incorporation of propene oxide into the polycarbonate chains, determined by 100 MHz <sup>13</sup>C n.m.r. spectroscopy*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (9), 598-599, **1985**
- [119] Nozaki, K., Nakano, K. und Hiyama, T., *Optically Active Polycarbonates: Asymmetric Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide*, Journal of the American Chemical Society, 121 (47), 11008-11009, **1999**
- [120] Nakano, K., Hashimoto, S., Nakamura, M., Kamada, T. und Nozaki, K., *Stereocomplex of Poly(propylene carbonate): Synthesis of Stereogradient Poly(propylene carbonate) by Regio- and Enantioselective Copolymerization of Propylene Oxide with Carbon Dioxide*, Angewandte Chemie International Edition, 50 (21), 4868-4871, **2011**
- [121] Ostrowski, T., Ruppel, R., Baum, E. und Harre, K., BASF AG, *Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung der DMC-Katalyse*, DE10324998 A1, **2004**

- 
- [122] Hofmann, J., Ooms, P., Gupta, P. und Schäfer, W., Bayer AG, *Verbesserte Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen*, DE19810269 A1, **1998**
- [123] Haider, K., W., McDaniel, K., G., Hayes, J., E. und Shen, J., Bayer Material Science, *Polyether carbonate polyols made via double metal cyanide (DMC) catalysis*, WO2008013731 A1, **2007**
- [124] Mijolovic, D., BASF SE, *Verfahren zur Herstellung von Polyethercarbonatpolyolen*, EP2115032 B1, **2008**
- [125] Gao, Y., Qin, Y., Zhao, X., Wang, F. und Wang, X., *Selective synthesis of oligo(carbonate-ether) diols from copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide under zinc-cobalt double metal cyanide complex*, Journal of Polymer Research, 19 (5), 1-9, **2012**
- [126] Darensbourg, D. J., Stafford, N. W. und Katsurao, T., *Supercritical carbon dioxide as solvent for the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using a heterogeneous zinc carboxylate catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 104 (1), L1-L4, **1995**
- [127] Zhong, X. und Dehghani, F., *Fabrication of biomimetic poly(propylene carbonate) scaffolds by using carbon dioxide as a solvent, monomer and foaming agent*, Green Chemistry, 14 (9), 2523-2533, **2012**
- [128] Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Phelps, A. L. und Billodeaux, D. R., *Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides Catalyzed by Metal Salen Complexes*, Accounts of Chemical Research, 37 (11), 836-844, **2004**
- [129] Na, S. J., S, S., Cyriac, A., Kim, B. E., Yoo, J., Kang, Y. K., Han, S. J., Lee, C. und Lee, B. Y., *Elucidation of the Structure of a Highly Active Catalytic System for CO<sub>2</sub>/Epoxide Copolymerization: A salen-Cobaltate Complex of an Unusual Binding Mode*, Inorganic Chemistry, 48 (21), 10455-10465, **2009**
- [130] Kuyper, J. und Boxhoorn, G., *Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves*, Journal of Catalysis, 105 (1), 163-174, **1987**
- [131] Wojdeł, J., Bromley, S., Illas, F. und Jansen, J., *Development of realistic models for Double Metal Cyanide catalyst active sites*, Journal of Molecular Modeling, 13 (6), 751-756, **2007**
- [132] Wegener, G., Brandt, M., Duda, L., Hofmann, J., Kluszczewski, B., Koch, D., Kumpf, R. J., Orzesek, H., Pirkl, H. G., Six, C., Steinlein, C. und Weisbeck, M., *Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry*, Applied Catalysis A: General, 221 (1), 303-335, **2001**
- [133] Mijolovic, D., Kummeter, M., Stösser, M., Bauer, S. und Göttke, S., *Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolycarbonatpolyolen*, EP2115032, **2009**
- [134] Dallinger, G. C., Qin, Z. und Coates, G. W., *Synthesis and Characterization of Poly(Propylene Carbonate)*, Cornell Center for Materials Research, **2004**
- [135] Ionescu, M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, Smithers Rapra (ISBN: 1859575013), 602, **2008**
-

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [136] Liu, B. H., Chen, L. B., Zhang, M. und Yu, A. F., *Synthesis of CO<sub>2</sub> Copolymer Based Polyurethane Foams*, Chinese Chemical Letters, 14 (7), 752-754, **2003**
- [137] Super, M., Berluce, E., Costello, C. und Beckman, E., *Copolymerization of 1,2-Epoxy-cyclohexane and Carbon Dioxide Using Carbon Dioxide as Both Reactant and Solvent*, Macromolecules, 30 (3), 368-372, **1997**
- [138] Li, Z., Qin, Y., Zhao, X., Wang, F., Zhang, S. und Wang, X., *Synthesis and stabilization of high-molecular-weight poly(propylene carbonate) from Zn-Co-based double metal cyanide catalyst*, European Polymer Journal, 47 (11), 2152-2157, **2011**
- [139] Fink, R., Hancu, D., Valentine, R. und Beckman, E. J., *Toward the Development of "CO<sub>2</sub>-philic" Hydrocarbons. 1. Use of Side-Chain Functionalization to Lower the Miscibility Pressure of Polydimethylsiloxanes in CO<sub>2</sub>*, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (31), 6441-6444, **1999**
- [140] Super, M. und Beckman, E. J., *Copolymerization of CO<sub>2</sub> and cyclohexene oxide*, Macromolecular Symposia, 127 (1), 89-108, **1998**
- [141] Vonderheiden, F. H. und Eldridge, J. W., *The System Carbon Dioxide-Methylene Chloride. Solubility, Vapor Pressure, Liquid Density, and Activity Coefficients*, Journal of Chemical & Engineering Data, 8 (1), 20-21, **1963**
- [142] Henderson, R. K., Jimenez-Gonzalez, C., Constable, D. J. C., Alston, S. R., Inglis, G. G. A., Fisher, G., Sherwood, J., Binks, S. P. und Curzons, A. D., *Expanding GSK's solvent selection guide - embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry*, Green Chemistry, 13 (4), 854-862, **2011**
- [143] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (ISBN: 1420090852), 90th Edition, 2804, **2009**
- [144] Matyjaszewski, K. und Davis, T. P., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley VCH (ISBN: 978-0-471-39274-3), 1st Edition, **2002**
- [145] Novomer Inc., *Novomer Completes PPC Polyol Manufacturing* [http://www.novomer.com/?action=pressrelease&article\\_id=56](http://www.novomer.com/?action=pressrelease&article_id=56) (**19.02.2013**)
- [146] Novomer Inc., *Low Molecular Weight Polyols*, [http://www.novomer.com/?action=CO2\\_low\\_mw](http://www.novomer.com/?action=CO2_low_mw) (**20.03.2013**)
- [147] Allen, S. D. und Michel, A., Novomer Inc., *Polycarbonate polyol compositions*, WO2012071505 A1, **2012**
- [148] Allen, S. D. und Cherian, A. E., Novomer Inc., *Catalysts and methods for polymer synthesis*, WO2010022388 A2, **2010**
- [149] Ihata, O., Kayaki, Y. und Ikariya, T., *Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide*, Angewandte Chemie, 116 (6), 735-737, **2004**
- [150] Bratsch, R., Damke, J.-E., Klein, J., Kragl, U., Kunze, C., Marquardt, M., Paetzold, E. und Zander, L., Henkel AG & Co KGaA, *Verfahren zur Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid*, WO002012136657 A1, **2012**

## 8. Anhang

### 8.1. Anhang A - Experimenteller Teil

#### 8.1.1. Analytische Methoden und Geräte

#### **Kernspinresonanzspektroskopie - NMR**

##### **<sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR: Routinemessungen (300 MHz)**

<sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR werden auf einem *Bruker AVANCE 300* bzw. *Bruker AVANCE 400* Spektrometer mit QNP-Probenkopf (<sup>1</sup>H: 300,13 MHz, <sup>13</sup>C: 75,47 MHz) aufgenommen. Für <sup>1</sup>H-NMR-Spektren fungiert das Restsignal des Lösungsmittels als interner Standard; bei <sup>13</sup>C-NMR-Messungen wird die chemische Verschiebung auf das Lösungsmittelsignal geeicht.

Skalierung: <sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C:

CDCl<sub>3</sub> 7,25 / 77,0 ppm,

DMSO-d<sub>6</sub> 2,49 / 39,5 ppm,

Aceton-d<sub>6</sub> 2,04 / 29,5 (CD<sub>3</sub>) ppm,

THF 1,73 (β-CHD) / 25,2 (β-CD<sub>2</sub>) ppm,

Toluol-d<sub>8</sub> 2,03 (CD<sub>2</sub>H) / 20,4 (CD<sub>3</sub>) ppm.

Bei monomeren Verbindungen sind in Klammern zu den NMR Signalen die Signalmultiplizität, die Kopplungskonstanten J ohne Angabe des Vorzeichens in Hertz (Hz), das Integral und die Zuordnung angegeben.

##### **<sup>13</sup>C-IG: Hochauflösende integrierbare Langzeitmessungen**

Integrierbare <sup>13</sup>C-IG-Messungen wurden auf den gleichen Geräten wie die Routinemessungen durchgeführt. Durch Erhöhung des zeitlichen Intervalls zwischen den Messzyklen erhält man quantitativ auswertbare <sup>13</sup>C-Spektren.

#### **Gelpermeationschromatographie – GPC**

- Drei Säulen der Firma PSS mit 100, 1.000, und 10.000 Å Porenvolumen
- Detektor: RID (Brechungsindexdetektor, *refractive index detector*)
- Konzentration: 1 g/l
- Temperatur: 40 °C
- Lösungsmittel: THF
- Fluss: 1 ml/min
- Eichung über Polystyrenstandard
- Aufzeichnung und Auswertung: PSS WinGPC Unity, Build 6807

### Infrarotspektroskopie – IR

#### ATR-IR-Spektroskopie (Routine)

- Bruker ALPHA FT-IR Spektrometer
- Aufzeichnung und Auswertung: OMNIC 7.3 SP1

#### „In-situ“ - IR-Spektroskopie

- Nicolet iS10 FT-IR Spektrometer
- Harrick - Sondenadapter für den Betrieb mit *in-situ* Sonde
- ATR-Sonde aus Hasteloy / Gold mit Diamantprisma (*Hr. L. Küpper, Aachen*)
- Aufzeichnung und Auswertung: OMNIC 7.3 SP1
- Auflösung nur im Fingerprint-Bereich von  $\sim 500 - 2.500 \text{ cm}^{-1}$  durch Diamantprisma und Material des optischen Leiters

### Karl-Fischer Titration

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die Karl-Fischer-Titration am Autotitrator *TitraLab 580 TIM 580* durchgeführt und der Wassergehalt aus dem Durchschnitt von 5 Messungen ermittelt. Der Messbereich umfasst 0,1-100 Gew.-%

### Metallanalysen Co, Zn, K

Die Atomabsorptionsspektren zur Bestimmung der Metallbestimmung wurden mit einem AAS Analyst 300 der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

### Elementaranalyse

Elementaranalysen der Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff wurden an einem *C/H/N/S-MikroAnalysator TruSpec CHNS* von der Firma *LECO* durchgeführt.

### Transmissionselektronenmikroskop

Für die Elektronenmikroskopischen aufnahmen wurde ein JEM-ARM200F der Firma JEOL genutzt. Das Gerät arbeitet bei 200kV und ermöglicht FEG, CESCOR und EDX Untersuchungen.

#### STEM Auflösung

HAADF	200kV	0.082nm FFT-Spot
BF	200kV	0.136nm FFT-Spot

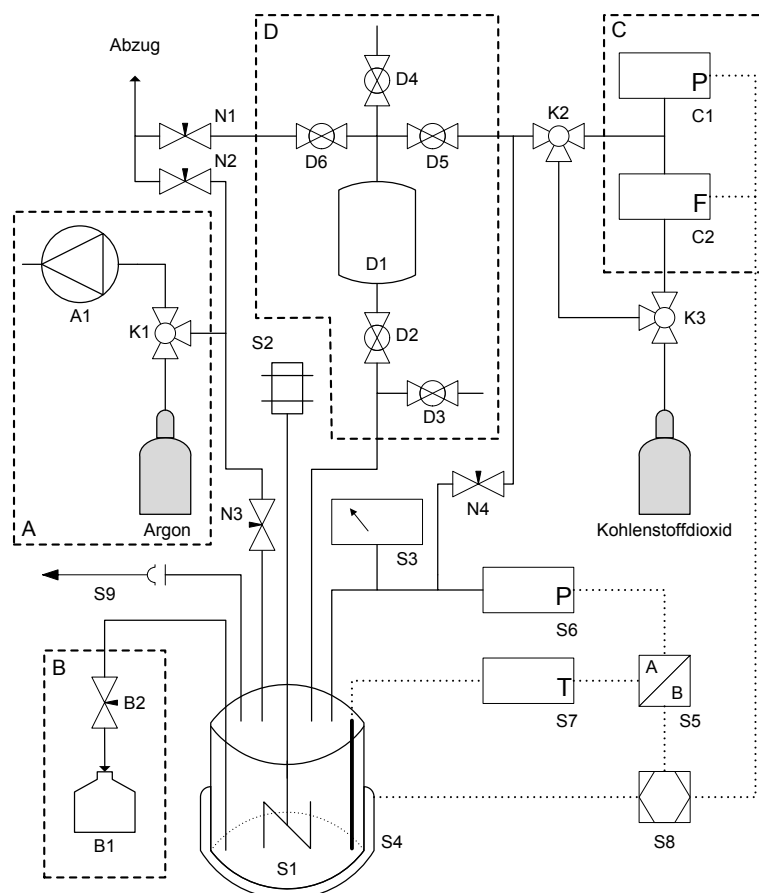
#### TEM Auflösung

Punkt	200kV	0.190nm FFT-Ring
Gitter	200kV	0.100nm FFT-Spot



## 8.1.2. Technische Abbildung Autoklaven und allgemeine Versuchsdurchführung

## 8.1.2.1. Technische Abbildung 100 ml Autoklav



Grundsystem	
S1	Reaktorgefäß 4560 mit Gaseintragsrührer
S2	Rührmotor bis 1300 min <sup>-1</sup>
S3	Druckmanometer
S4	Heizung
S5	Parr-Controller 4843
S6	Drucksensor
S7	Temperatursensor
S8	Computer
S9	Berstscheibe (3500 psig / 240 bar)
N1	Nadelventil Druckablass Druckgefäß
N2	Nadelventil Druckablass Reaktor
N3	Nadelventil Sekuration
N4	Nadelventil Reaktionsgas Reaktor

System A - Sekuration	
A1	Vakuumpumpe
K1	Dreiwegehahn / Schlenkline

System B - Probennahme (optional)	
B1	Probennahmegefäß / Vial
B2	HPLC-Drehventil

System C - Bronkhorstsystem/Hinterdruckventil	
C1	Drucksensor P-502C-100A
C2	Masseflussdetektor F-201CV
K2	Kugelhähne zum Überbrücken
K3	des Bronkhorstsystems/Hinterdruckventils

System D - Probenzugabe unter Druck	
D1	Druckgefäß
D2	Kugelhahn Verbindung der beiden Drucksysteme
D3	Kugelhahn mit Septum für Zugabe in Reaktor
D4	Kugelhahn mit Septum für Zugabe in Druckgefäß
D5	Kugelhahn zum Bronkhorstsystem
D6	Kugelhahn zum Abzug

Abbildung 8.1: Technische Zeichnung und Bestandteilliste 100 ml Autoklav

### 8.1.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen im 100 ml Maßstab

#### Prinzip

Bei beliebigen Temperaturen können verschiedene Stoffklassen unter Drücken bis 100 bar(a) Leitungsdruck (300 bar(a) Reaktordruck) mit verschiedenen Gasen unter konstantem Druck und konstanter Temperatur umgesetzt werden. Mögliche Reaktionen sind beispielsweise: Hydroformylierungen (CO/H<sub>2</sub>), Hydrierungen (H<sub>2</sub>), Polymerisationen (optional mit CO<sub>2</sub>), etc.

#### Chemikalien

- Lösungsmittel werden je nach Reaktion gewählt. Es können auch Reaktionen ohne Lösungsmittel im reinen Edukt durchgeführt werden. Es sollte kein direkter Einsatz von hoch konzentrierten Säuren u.ä. erfolgen, da ein Angriff der Edelstahlreaktorwand erfolgen könnte. Hierzu können Glas- oder Tefloneinsätze verwendet werden.
- Substanzen: Je nach durchzuführender Reaktion werden die Edukte, Katalysatoren, Starter und das zu verwendende Substrat- oder Inertgas gewählt.

#### Geräte

- Hauptgeräte: Autoklav inkl. Stahlrohrverbindungen Zu- und Abgas; Controller mit Temperaturmodul, Rührzahlmodul (optional), Drucksensormodul (optional); Vakuumpumpe mit Vakuumschlauchverbindung zum Autoklavensystem. Reaktorsteigrohr mit HPLC-Ventil zur manuellen Hochdruckprobennahme (nur bei niedrig viskosen Produkten einsetzbar).
- abnehmbare Einzelteile: Autoklaventopf, Rührer, Ringsicherung des Topfes
- Hilfsmittel (optional): Petrischale zur Autoklaventopfdeckung, Einwegspritzen + Kanülen, Pasteurpipetten

#### Durchführung

- Vorbereitung des Autoklavensystems: Einschalten des Parr-Controllers, Rührer aus, Heizung aus, Drücken der Überhitzungssicherung auf der Rückseite des Gerätes. Reaktionstemperatur am Controller vorgeben. Rührer in Motor einsetzen. Alle Hähne sind geschlossen.

- Der Katalysator wird im Autoklaventopf vorgelegt; der Topf wird unter den Autoklavenkopf gesetzt und über die Ringsicherung durch Anziehen der sechs Sechskantschrauben fixiert. Anschließend wird die Heizung unter den Reaktor geschoben. Das System kann über den Hahn **K1** und eine 2-Wege-Hahnleiste sekuriert werden, hierzu ist die Pumpe einzuschalten und die Argonleitung auf max. 2 bar(a) zu öffnen. Nach dreimaligem Sekurieren wird der Hahn **K1** wieder geschlossen. Durch das Schließen von Hahn **D2** wird das Dosiersystem vom Reaktorsystem getrennt. Über Hahn **D3** und ein Septum wird das Lösungsmittel anaerob und wasserfrei per Spritze oder Kanüle in den Reaktor gegeben. Selbiges erfolgt mit dem Substrat über Kugelhahn **D4** und Septum.
- Es ist möglich mit einmaligem Dosierschritt Reaktionsgas im Reaktor vorzulegen. Dies wird vor Beginn der Reaktion durch die Hähne **N4** (Reaktor) und **D5** (Dosiergefäß) eingestellt, nachdem das *System C* durch die Dreiwegehähne **K2** und **K3** überbrückt wurden. Es ist zu beachten, dass der Druck sich durch Einstellen der Reaktionstemperatur noch erhöhen wird. Alternativ kann bei konstantem Gasdruck gearbeitet werden. Dies wird durch einen druckgesteuerten Masseflusssensor (*System C*) oder alternativ ein Hinterdruckventil ermöglicht. Die Hähne **K2** und **K3** sind entsprechend zu schalten und ein Vordruck am Reaktor vorzulegen (je nach später eingestellter Reaktionstemperatur 50 bis 75 % des Reaktionsdrucks). Nach Aufdrücken des Gases und Schließen des Hahns am Reaktor wird das Gaszuführungssystem im Abzug über die gekennzeichneten Hähne entgast.
- Inbetriebnahme der Reaktion: Aufzeichnung am Computer starten (optional); Rührer einschalten; Heizung einschalten. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur Zugabe des Substrates über Hahn **D2**. Einstellen des konstanten Druckes über Öffnung von Hahn **D3** nach Einstellen des Gleichgewichts.
- Probennahme während der Reaktion: Es kann während der Reaktion zu einem beliebigen Zeitpunkt eine beliebig große Probe des Reaktionsvolumens abgenommen werden. Hierzu wird das manuelle HPLC-Ventil schrittweise geöffnet. Hierbei ist zu beachten, dass ca. 0,2 ml Totvolumen des Ventils und der Rohrleitung ausgespült werden müssen, bevor die Probe genommen wird. Anwendungen: Probennahme GC, Überführung des Reaktionsvolumens in anderen Reaktor oder in Membranzelle, etc. möglich.

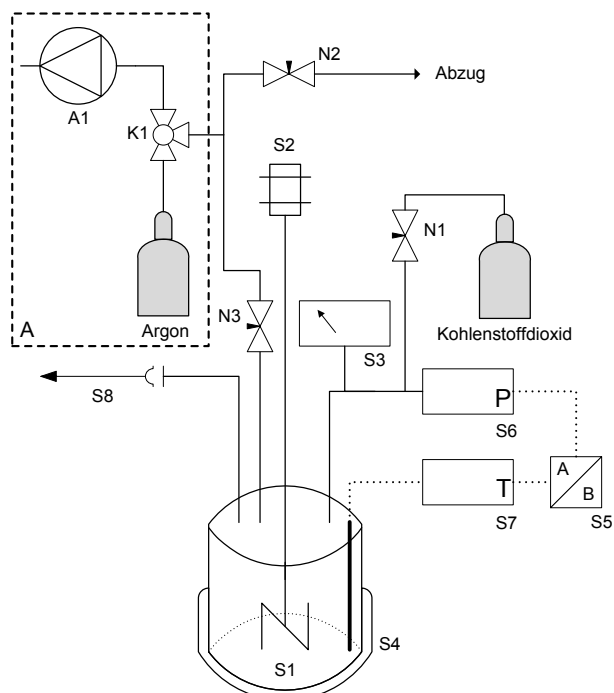
### Nach Ende der Reaktionszeit

- Nach Ablauf der Reaktion wird die Heizung ausgeschaltet und vom Reaktor genommen. Der Topf kann mit einem Wasser/Eisbad abgekühlt werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rührer ausgeschaltet und der Restreaktionsdruck durch Öffnen des Hahns **N1** in das Abzugssystem überführt. Ein Sekurieren der Atmosphäre über der Reaktionslösung ist zur Entfernung von restlichen Reaktionsgasen oder flüchtigen Edukten z.B. Kohlenmonoxid über Hahn **K1** möglich. Der Topf wird nach Entfernen der Ringsicherung abgenommen.
- Die Reaktionslösung wird nach Arbeitsanweisung weiterverarbeitet oder den Inhaltsstoffen entsprechend entsorgt.
- Der Autoklaventopf wird mit Scheuermilch gereinigt und mit Aceton ausgespült. Der Rührer wird abgeschraubt und mit Aceton gewaschen. Der Reaktorkopf und alle Leitungen werden durch ein Volumen von 50 ml Aceton, Dichlormethan, Ethanol o.ä. geeignetem LM im Reaktor bei Schließen aller Hähne und Ventile bis auf Hahn **D2** auf Siedepunkt erhitzt und durch die Kondensation des Lösungsmittels an allen benetzten Flächen nach dem Rückflussprinzip gereinigt.

### Auswertung

Die Auswertung der Reaktion erfolgt mit einer Analysemethode der Wahl: GC (Hydroformylierung, Hydrierung); NMR (Hydroformylierung, Polymerisation); GPC (Polymerisation), durch Aufzeichnung am PC verfolgbarer Druckverlust, etc.

## 8.1.2.3. Technische Abbildung 2.000 ml Autoklav



Grundsystem	
S1	Reaktorgefäß 4560 mit Gaseintragsrührer
S2	Rührmotor bis 1300 min <sup>-1</sup>
S3	Druckmanometer
S4	Heizung
S5	Parr-Controller 4843
S6	Drucksensor
S7	Temperatursensor
S8	Berstscheibe (3500 psig / 240 bar)

Grundsystem	
N4	Nadelventil Reaktionsgas Reaktor
N2	Nadelventil Druckablass Reaktor
N3	Nadelventil Sekuration

System A - Sekuration	
A1	Vakuumpumpe
K1	Dreiw egehahn / Schlenkline

Abbildung 8.2: Technische Zeichnung und Bestandteilliste 2.000 ml Autoklav

## 8.1.2.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen im 2.000 ml Maßstab

**Prinzip**

Bei beliebigen Temperaturen können verschiedene Stoffklassen unter Drücken bis 100 bar(a) Leitungsdruck (50 bar(a) Reaktordruck) mit verschiedenen Gasen unter konstantem Druck und konstanter Temperatur umgesetzt werden. Mögliche Reaktionen sind beispielsweise: Hydroformylierungen (CO/H<sub>2</sub>), Hydrierungen (H<sub>2</sub>), Polymerisationen (optional mit CO<sub>2</sub>), etc.

### Chemikalien

- Lösungsmittel werden je nach Reaktion gewählt. Es können auch Reaktionen ohne Lösungsmittel im reinen Edukt durchgeführt werden. Es sollte kein direkter Einsatz von hoch konzentrierten Säuren u.ä. erfolgen, da ein Angriff der Edelstahlreaktorwand erfolgen könnte. Hierzu können Glas- oder Tefloneinsätze verwendet werden.
- Substanzen: Je nach durchzuführender Reaktion werden die Edukte und das zu verwendende Substrat- oder Inertgas gewählt.

### Geräte

- Hauptgeräte: Autoklav inkl. Stahlrohrverbindungen Zu- und Abgas; Controller mit Temperaturmodul, Rührzahlmodul (optional), Drucksensormodul (optional); Vakuumpumpe mit Vakuumschlauchverbindung zum Autoklavensystem.
- abnehmbare Einzelteile: Autoklaventopf, Rührer, Ringsicherung des Topfes
- Hilfsmittel (optional): Petrischale zur Autoklaventopfabdeckung, Einwegspritzen + Kanülen, Pasteurpipetten

### Durchführung

- Vorbereitung des Autoklavensystems: Einschalten des Parr-Controllers, Rührer aus, Heizung aus, Drücken der Überhitzungssicherung auf der Rückseite des Gerätes. Reaktionstemperatur am Controller vorgeben. Rührer in Motor einsetzen. Alle Hähne sind geschlossen.
- Lösungsmittel, Substrat, Starter und Katalysator werden im Reaktortopf vorgelegt. Der Topf wird unter den Autoklavenkopf gesetzt und über die Ringsicherung durch Anziehen der sechs Sechskantschrauben fixiert. Anschließend wird die Heizung unter den Reaktor geschoben. Das System kann über den Hahn **K1** und eine 2-Wege-Hahnleiste sekuriert werden, hierzu ist die Pumpe einzuschalten und die Argonleitung auf max. 2 bar(a) zu öffnen. Nach dreimaligem Sekurieren wird der Hahn **K1** wieder geschlossen.
- Inbetriebnahme der Reaktion: Aufzeichnung am Computer starten (optional); Rührer einschalten; Begasen des Reaktors mit mit ca. 50 % des Zieldrucks, Heizung einschalten.

- Nach Ablauf der Reaktion wird die Heizung ausgeschaltet und vom Reaktor genommen. Der Topf kann mit einem Wasser/Eisbad abgekühlt werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rührer ausgeschaltet und der Restreaktionsdruck durch Öffnen des Hahns **N2** und **N3** in das Abzugssystem überführt. Ein Sekurieren der Atmosphäre über der Reaktionslösung ist zur Entfernung von restlichen Reaktionsgasen oder flüchtigen Edukten z.B. Kohlenmonoxid über Hahn **K1** möglich. Der Topf wird nach Entfernen der Ringsicherung abgenommen.
- Die Reaktionslösung wird nach Arbeitsanweisung weiterverarbeitet oder den Inhaltsstoffen entsprechend entsorgt.
- Der Autoklaventopf wird mit Scheuermilch gereinigt und mit Aceton ausgespült. Der Rührer wird abgeschraubt und mit Aceton gewaschen. Der Reaktorkopf und alle Leitungen werden durch ein Volumen von 50 ml Aceton, Dichlormethan, Ethanol o.ä. geeignetem LM im Reaktor bei Schließen aller Hähne und Ventile auf Siedepunkt erhitzt und durch die Kondensation des Lösungsmittels an allen benetzten Flächen nach dem Rückflussprinzip gereinigt.

### **Auswertung**

Die Auswertung der Reaktion erfolgt mit einer Analysemethode der Wahl: GC (Hydroformylierung, Hydrierung); NMR (Hydroformylierung, Polymerisation); GPC (Polymerisation), etc.

#### 8.1.3. Aufarbeitung Rohprodukte

Die Abtrennung des Katalysators erfolgt, indem das in Dichlormethan gelöste Reaktionsgemisch vor Fällung in Methanol unter Vakuum (~100 mbar) über einen Whatman Grade 42 Filter (2,5 µm Porendurchmesser) gefiltert wird. Da hier häufig große Mengen an zusätzlichem Lösungsmittel eingesetzt werden, wird die Lösung soweit eingeeengt, dass die Lösung die ca. gleichen Volumina Dichlormethan und Rohprodukt enthält. Man erhält eine hochviskose, aber gießfähige Lösung des Polymers, welche über ca. 10 min langsam unter starkem Rühren in das ca. 10-fache Volumen an MeOH gegossen wird. Das ausfallende hochmolekulare Hauptprodukt wird dekantiert, mit MeOH gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Die methanolische Lösung des Nebenproduktes mit geringem Dichlormethan-Anteil wird vollständig über z.B. einen Rotationsverdampfer getrocknet. Eine Probe für die Analytik der Rohproduktzusammensetzung kann vor der Fällung genommen und getrocknet werden.

## 8.1.4. Deckblatt Patent WO002012136657A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

11. Oktober 2012 (11.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/136657 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 64/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056076
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
3. April 2012 (03.04.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 006 730.2 4. April 2011 (04.04.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAMKE, Jan-Erik** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 29, 40591 Düsseldorf (DE). **KLEIN, Johann** [DE/DE]; Urdenbacher Acker 20a, 40593 Düsseldorf (DE). **ZANDER, Lars** [DE/DE]; Giller Höhe 4, 41569 Rommerskirchen (DE). **KUNZE, Christiane** [DE/DE]; Fixheiderweg 11, 51061 Köln (DE). **PAETZOLD, Eckhard** [DE/DE]; Am Beistenstoll 61, 18184 Broderstorf (DE). **MARQUARDT, Marion** [DE/DE]; Klagenfurter Str. 1, 18069 Rostock (DE). **KRAGL, Udo** [DE/DE]; Siebensternweg 17, 18198 Kritzmow (DE). **BRATSCH, Robert** [DE/DE]; Nordhahl-Grieg-Str. 12, 18106 Rostock (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR THE COPOLYMERISATION OF EPOXIDES WITH CARBON DIOXIDE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR COPOLYMERISATION VON EPOXIDEN MIT KOHLENDIOXID

(57) Abstract: The invention relates to a method for the copolymerisation of carbon dioxide and at least one epoxide, in the presence of at least one double metal cyanide catalyst. At a temperature of between 0 and 40°C and in a pressure vessel, carbon dioxide is supplied to the epoxide(s) provided for the polymerisation until a constant pressure is reached, the pressure of the supplied carbon dioxide ranging from between 1 and 500 bar, and subsequently, copolymerisation of the thus obtained mixture is started. This particular method allows copolymers that have high proportions of carbonate units in the polymer backbone to be produced.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Copolymerisation von Kohlendioxid und mindestens einem Epoxid in Gegenwart mindestens eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, wobei das/die zur Polymerisation vorgesehenen Epoxid(e) in einem Druckbehälter bei einer Temperatur von 0 bis 40°C solange mit Kohlendioxid beaufschlagt wird/werden, bis sich ein konstanter Druck einstellt, wobei der Druck des zugeführten Kohlendioxids im Bereich von 1 bis 500 bar liegt, und anschließend die Copolymerisation des so erhaltenen Gemisches gestartet wird. Die spezielle Verfahrensführung erlaubt es, Copolymere herzustellen, die hohe Anteile an Carbonateinheiten im Polymerrückgrat aufweisen.

Abbildung 8.3: Deckblatt Patent WO002012136657A1

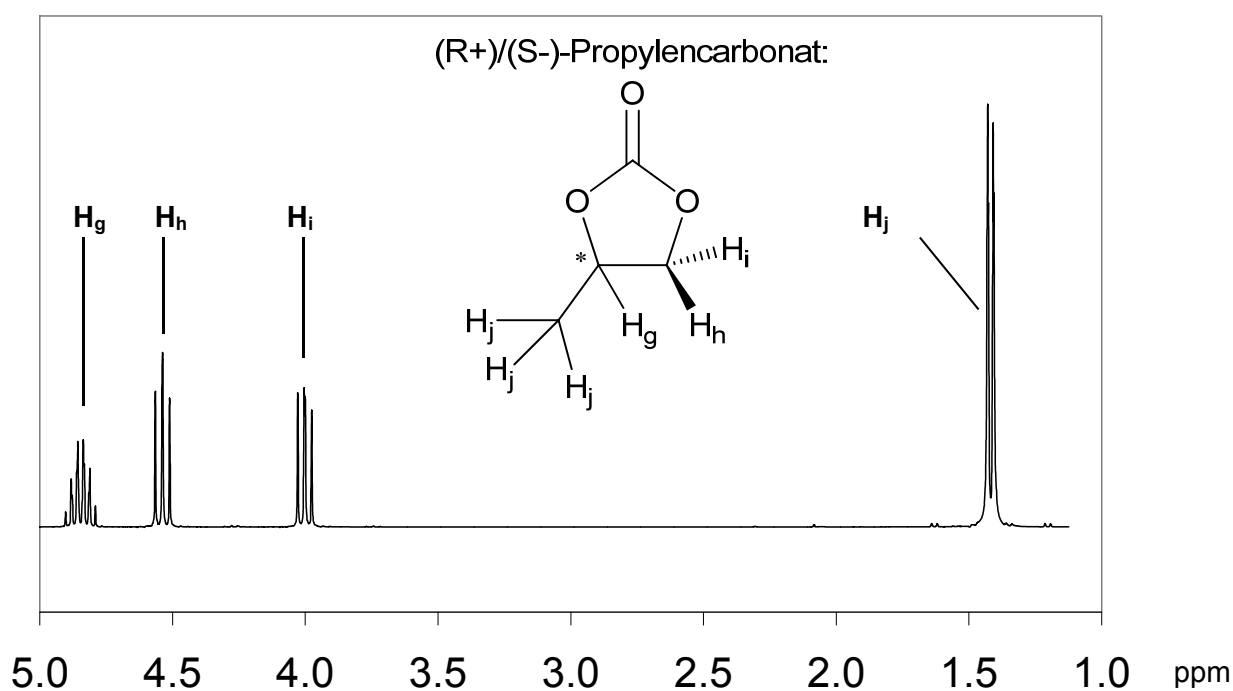


## 8.2. Anhang B - Referenzen, Analytik, Spektren

## 8.2.1. NMR - Referenzen

**Tabelle 8.1:** NMR: Chemische Verschiebungen  $\delta$  der verwendeten Lösungsmittel

LM	$^1\text{H-NMR}$ (Multiplizität)	$^{13}\text{C-NMR}$ (Multiplizität)
$\text{CDCl}_3$	$\delta$ 7,25(1)	$\delta$ 77,0(3)
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\delta$ 5,32(3)	$\delta$ 54,0(5)
$\text{C}_6\text{D}_6$	$\delta$ 7,15(1)	$\delta$ 128,0(3)
$\text{THF-}d_8$	$\delta$ 1,72; 3,57(1)	$\delta$ 25,3; 67,4(5)
Toluol- $d_8$	$\delta$ 2,08(5); 6,97; 7,01; 7,09(1)	$\delta$ 20,4(5); 125,1; 128,0; 128,9(3); 137,5(1)

 $^1\text{H-NMR}$  – Referenzspektren**Abbildung 8.4:**  $^1\text{H-NMR}$  Referenzspektrum von cPC (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

cPC:  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta$  4,8 [1H, CH ( $\text{H}_g$ )], 4,5 [1H, CH ( $\text{H}_h$ )], 4,0 [1H, CH ( $\text{H}_i$ )], 1,4 [3H,  $\text{CH}_3$  ( $\text{H}_j$ )]

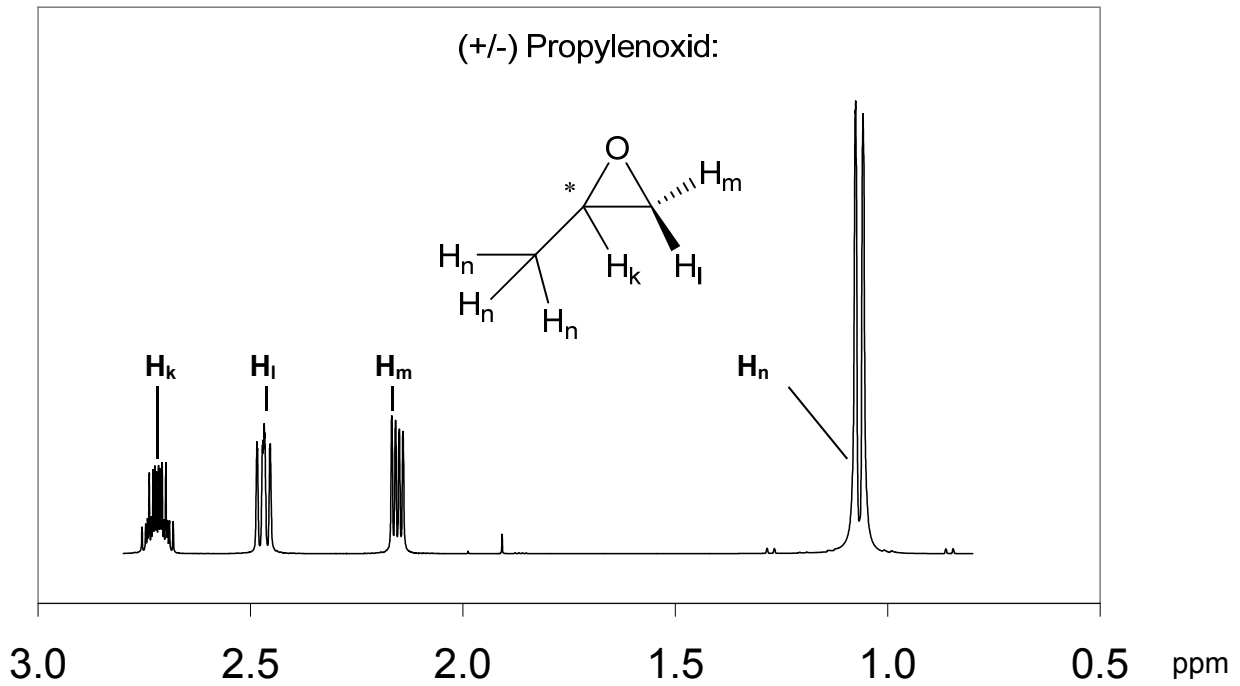


Abbildung 8.5: <sup>1</sup>H-NMR Referenzspektrum von PO (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

PO: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ 2,6 [1H, CH (H<sub>k</sub>)], 2,1-2,3 [2H, CH, CH (H<sub>l</sub>, H<sub>m</sub>)], 1,1 [3H, CH<sub>3</sub>(H<sub>n</sub>)]

### 8.2.2. IR - Referenzen

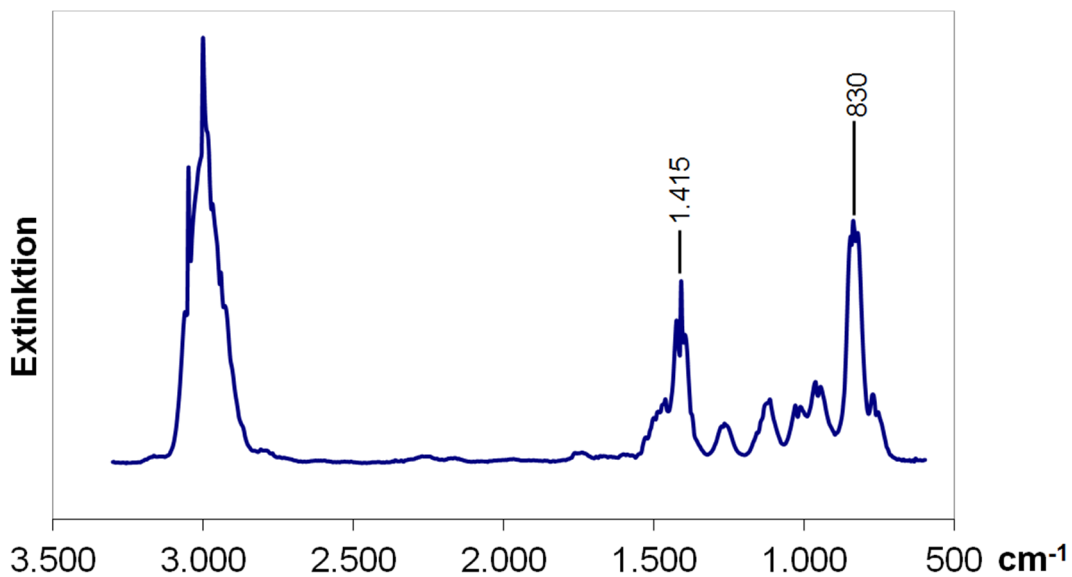
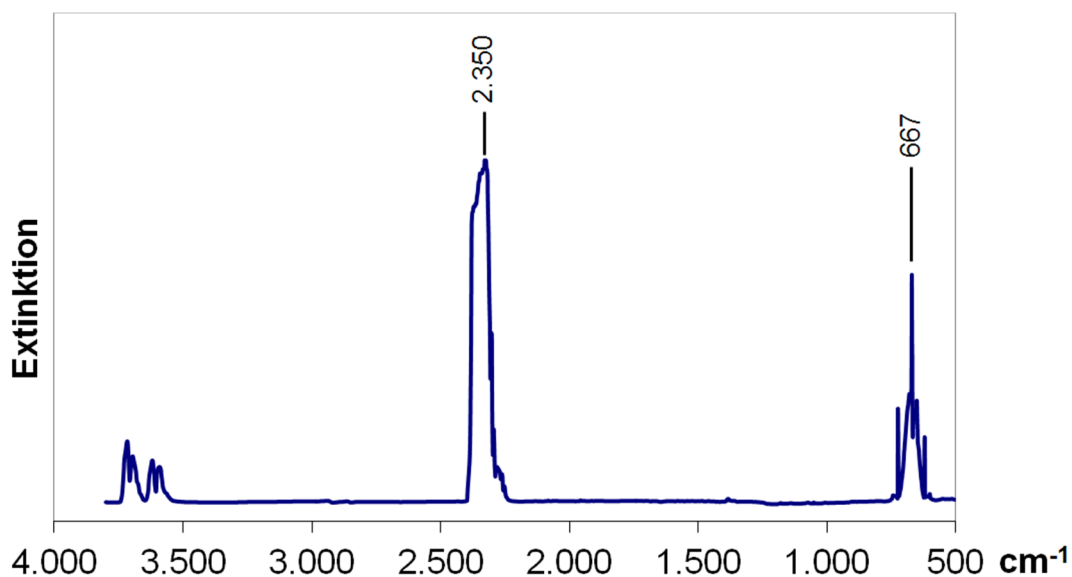


Abbildung 8.6: IR-Referenz: Propylenoxid

Charakteristische Banden PO: 3.000 cm<sup>-1</sup>, 1.415 cm<sup>-1</sup>, 830 cm<sup>-1</sup>

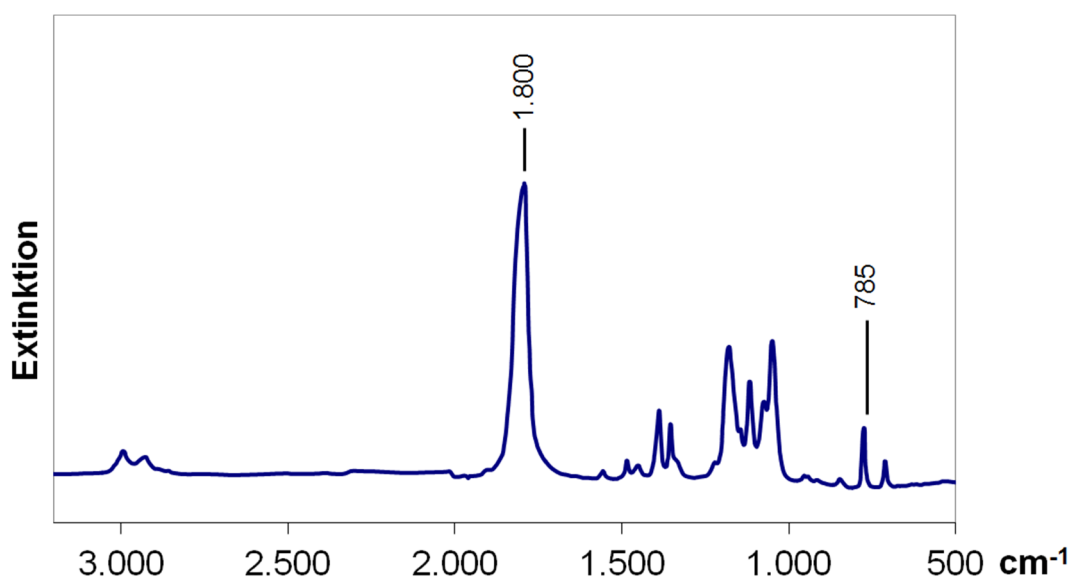


**Abbildung 8.7:** IR-Referenz: Kohlenstoffdioxid

Charakteristische Banden  $\text{CO}_2$ : 2.350  $\text{cm}^{-1}$ , 667  $\text{cm}^{-1}$

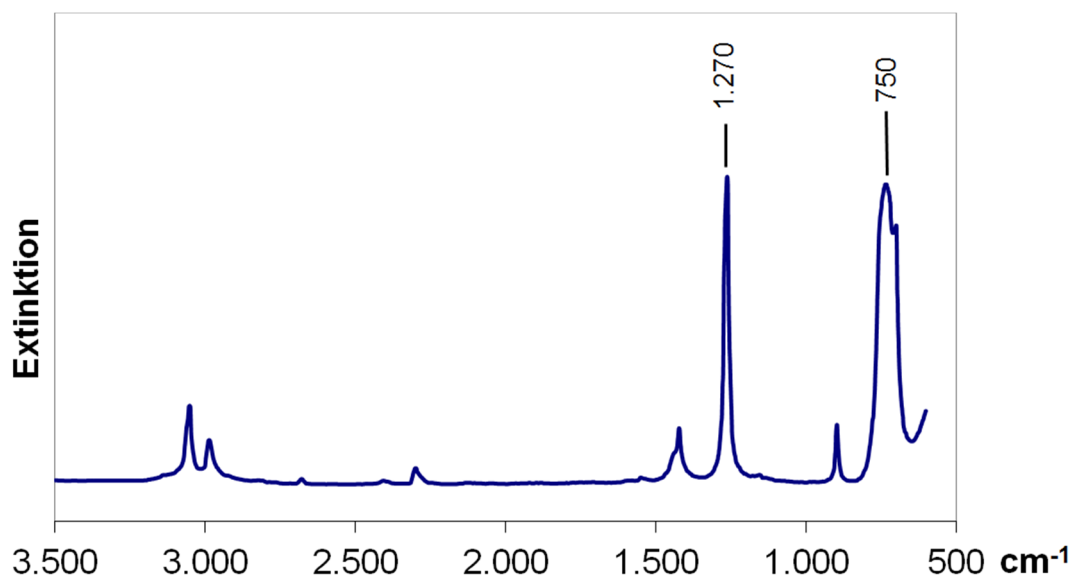
Die charakteristische Bande des  $\text{CO}_2$  bei 2.350  $\text{cm}^{-1}$  wird nicht durch das Absorptionsverhalten der verwendeten Diamantsonde in den *in-situ*-Versuchen beeinträchtigt.

Die Produktanteile eines Rohproduktes können schnell für cPC 1.800  $\text{cm}^{-1}$ -Bande im Verhältnis zur Bande des PPCs (Abbildung 3.4) bei 1.740  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt werden.



**Abbildung 8.8:** IR-Referenz: cyclisches Propylencarbonat

Charakteristische Banden cPC: 1.800  $\text{cm}^{-1}$ , 785  $\text{cm}^{-1}$

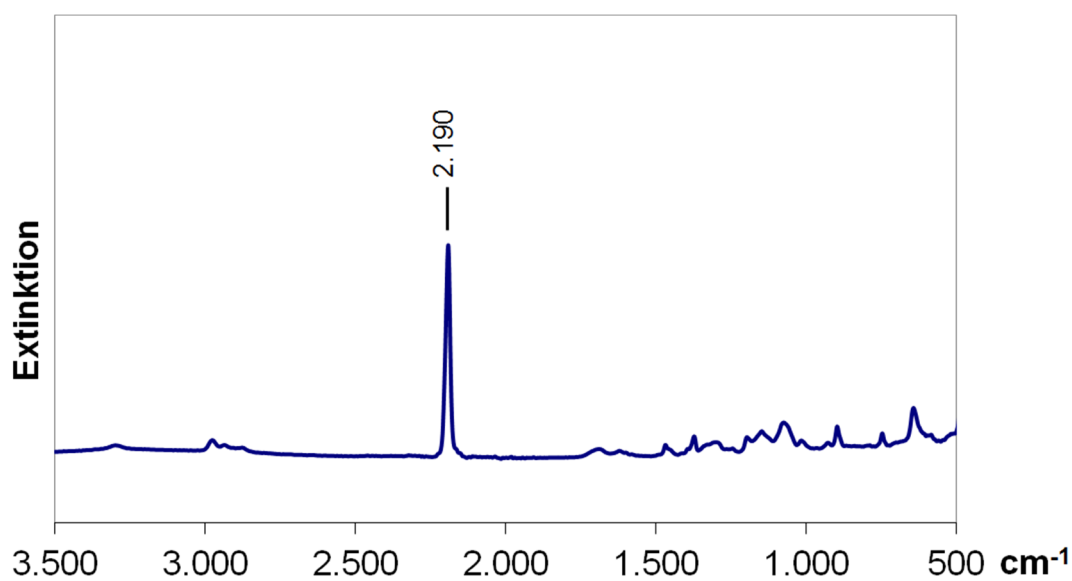


**Abbildung 8.9:** IR-Referenz: Dichlormethan

---

Charakteristische Banden DCM: 1.270 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup>

*In-situ*-Messungen: Durch die Wahl von DCM als „background“, welcher von jedem aufgenommenen Spektrum subtrahiert wird, überlagert die charakteristische Bande des DMC (*Abbildung 3.4*) bei 1.270 cm<sup>-1</sup> das breite PPC-Signal zwischen 1.200 und 1.300 cm<sup>-1</sup>

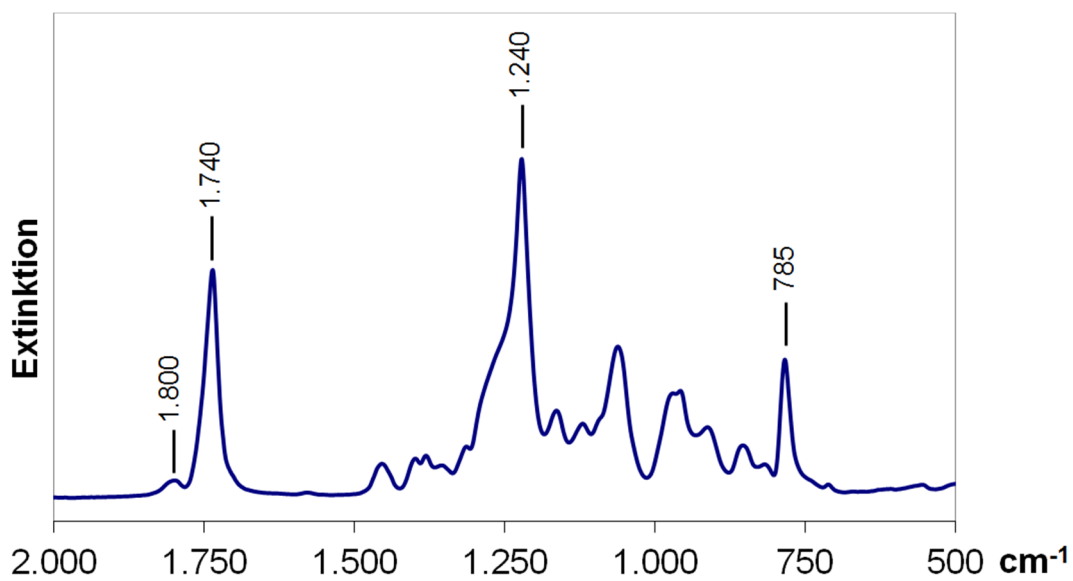


**Abbildung 8.10:** IR-Referenz: Di-Metall-Cyanid-Katalysator

---

Charakteristische Bande DMC: 2.190 cm<sup>-1</sup> (C≡N)

---



**Abbildung 8.11:** IR-Referenz: Polypropylencarbonat (mit cPC-Anteil < 1 Gew.-%)

Charakteristische Banden PPC:  $1.740 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.240 \text{ cm}^{-1}$

### 9. Verzeichnisse

#### 9.1. Abkürzungsverzeichnis

A	Flächeninhalt	
ATR	abgeschwächte Totalreflexion ( <i>attenuated total reflection-infrared</i> )	
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i> -Gasadsorptionsmessung	
Bu	Butyl-	
CHO	Epoxy-cyclohexan ( <i>cyclohexene oxide</i> )	CAS: 286-20-4
co-	Copolymerisat	
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid ( <i>carbon dioxide</i> )	CAS: 124-38-9
cPC	Cyclisches Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on)	CAS: 108-32-7
DCM	Dichlormethan	CAS: 75-09-2
DEPT	verzerrungsfreie Verstärkung (der Intensitäten) durch Polarisationsübertragung ( <i>distortionless enhancement by polarization transfer</i> )	
DMC	Doppel-Metall-Cyanid ( <i>double metal cyanide</i> )	
DSC	Differentialkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )	
EA	Elementaranalyse	
g	Masseinheit Gramm	
GC	Gaschromatographie	
Gew.-%	siehe $\omega$	
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	
h	Zeiteinheit Stunde	
H	Kopf ( <i>head</i> )	
HP	Hauptprodukt	
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie ( <i>high performance liquid chromatography</i> )	
HPPO	Darstellungsmethode von PO durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid ( <i>hydrogen peroxide propylene oxide</i> )	
<i>i</i> -	<i>iso</i> -	
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl-	

---

<i>in-situ</i>	lat.: an Ort und Stelle	
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl-	
IR	Infrarot(-Spektroskopie)	
K:S	Katalysator-Substrat-Verhältnis	
Kat.	Katalysator	
l	Volumeneinheit Liter	
LIKAT	Leibniz-Institut für Katalyse e.V.	
LM	Lösungsmittel	
Me	Methyl-	
min	Zeiteinheit Minuten	
Mio.	Millionen	
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse	
$M_w$	Massenmittel der Molmasse	
MS	Massenspektrometrie	
n	Stoffmenge [mol]	
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )	
NP	Nebenprodukt	
Nr.	Nummer	
Nu	Nukleophil	
p	Druck [bar(a)]	
P	Polymerisationsgrad	
PDI	Polydispersitätsindex	
PEG	Polyethylenglykol	CAS: 25322-68-3
PO	Propylenoxid ( <i>propylene oxide</i> ); 2-Methyloxiran	CAS: 75-56-9
PPC	Polypropylencarbonat	CAS: 50862-75-4
PPG	Polypropylenglycol = Polypropylenoxid	CAS: 25322-69-4
ppm	Millionstel ( <i>parts per million</i> )	
ppm(m)	Millionstel Masse [mg/kg]	
ppm(s)	Millionstel stöchiometrisch [ $\mu\text{mol/mol}$ ]	
PS	Polystyren	CAS: 9003-53-6
PUR	Polyurethane	
R-	Organischer Rest	

---

## 9. Verzeichnisse

---

rac.	racemisch
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
scCO <sub>2</sub>	überkritisches CO <sub>2</sub> ( <i>super critical CO<sub>2</sub></i> )
sog.	sogenannte
t	Tonne
t	Zeit
T	Temperatur [K]
T	Schwanz ( <i>tail</i> )
θ	Temperatur [°C]
<i>tert</i> - oder <i>t</i> -	Tertiär-
TBA	<i>tert</i> -Butyl-Alkohol ( <i>t</i> -Butanol)
TBA <sup>-</sup>	<i>tert</i> -Butyl-Alkoholat ( <i>t</i> -Butanolat)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn over frequency
TON	Turn over number
U/min, rpm	Umdrehungen pro Minute ( <i>rounds per minute</i> )
VE	Valenzelektronen
Vol.-%	Volumenprozent
ω	Masseanteil
x	Stoffmengenanteil, Molenbruch
X	Ligand
Zn-GA	Zinkglutarat ( <i>Zinc glutaric acid</i> )

### 9.2. Strukturverzeichnis

Struktur 3.1:	Beispiel eines homogenen Cr(III)-Salen Katalysators.....	16
Struktur 3.2:	Einfache Darstellung eines heterogenen Zink-Carboxylates .....	16
Struktur 3.3:	Struktur und mögliche Ligandsysteme an Zn/Co-DMC-Katalysatoren.....	17
Struktur 4.1:	Postulierte Struktur von Zn(II)/Co(III)-Cyanid Systemen <sup>[131]</sup> .....	37
Struktur 5.1:	Urethangruppe .....	90
Struktur 5.2:	2-Methyl-Aziridin als N-Analogon zu PO.....	90



## 9.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Rohölpreis in Euro und US Dollar und weltweite Fördermenge in barrel (ca. 160 l) <sup>[3]</sup> .....	1
Abbildung 1.2: Nutzung des Erdöls nach Bereichen <sup>[4]</sup> .....	2
Abbildung 1.3: Jahresproduktion an Polycarbonaten inkl. Blends <sup>[21, 22]</sup> (*2010 prognostiziert) .....	3
Abbildung 2.1: Verwendung von Polypropylencarbonaten verschiedener Molmassen .....	6
Abbildung 3.1: Anteil der Hauptzielprodukte von Propylenoxid .....	11
Abbildung 3.2: Historische Entwicklung von koordinativen Katalysatorsystemen für die Co-polymerisation von PO und CO <sub>2</sub> ( <b>Heterogene Systeme, Homogene Systeme</b> ) .....	14
Abbildung 3.3: Teilschritte der DMC-katalysierten Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	19
Abbildung 3.4: IR-Spektrum von P(co-PC, co-PO) und Restanteil an cPC (Rohprodukt) ...	21
Abbildung 3.5: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von PPC, cPc und PO (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	22
Abbildung 3.6: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum und Zuordnung der Signale von PPC (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	23
Abbildung 3.7: Regioregularität von PPC im <sup>13</sup> C-NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	27
Abbildung 3.8: Beispielhafte Darstellung der Molmassenverteilungen $M_n$ und $M_w$ (linear) ..	31
Abbildung 3.9: Beispielhafte Darstellung der Molmassenverteilungen $M_n$ und $M_w$ (logarithmisch) .....	31
Abbildung 4.1: 100 ml Reaktor .....	36
Abbildung 4.2: 2.000 ml Reaktor .....	36
Abbildung 4.3: TEM-Aufnahme (100 nm) des verwendeten Katalysators auf DMC-Basis ..	38
Abbildung 4.4: TEM-Aufnahme (1 $\mu$ m) des verwendeten Katalysators auf DMC-Basis .....	38
Abbildung 4.5: SEM-Aufnahme (10 $\mu$ m) des verwendeten Katalysators auf DMC-Basis ....	39
Abbildung 4.6: GPC: Beispiel für die Trennung eines Rohproduktes durch Fällung .....	43
Abbildung 4.7: Zustandsdiagramm von CO <sub>2</sub> <sup>[143]</sup> ; Darstellung des Arbeitsbereiches .....	49
Abbildung 4.8: Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> bei Variation des Druckes ohne Zugabe eines Lösungsmittels .....	50
Abbildung 4.9: Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> bei Variation des Druckes ohne Zugabe von DCM als Lösungsmittel .....	52
Abbildung 4.10: Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen .....	54
Abbildung 4.11: Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> in DCM bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen ( <i>Tabelle 4.14</i> ) .....	57
Abbildung 4.12: Temperaturverlauf der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> bei 80 und 110 °C .....	58

## 9. Verzeichnisse

---

Abbildung 4.13: Temperaturverlauf der exothermen Homo- und Copolymerisation von PO bzw. PO und CO <sub>2</sub> .....	60
Abbildung 4.14: Molmassenverteilung der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen .....	61
Abbildung 4.15: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Anteile von Haupt- und Nebenprodukt in der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	63
Abbildung 4.16: Darstellung <i>in-situ</i> IR-Analytik für die Copolymerisation bei 343 K (zweidimensional) .....	67
Abbildung 4.17: Darstellung <i>in-situ</i> IR-Analytik für die Copolymerisation bei 343 K (dreidimensional) .....	67
Abbildung 4.18: IR-Spektren der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> bei 70 °C (343 K) und 10 bar(a); 15 Minuten Intervall zwischen zwei Spektren.....	69
Abbildung 4.19: Betrachtung der Abnahme der Extinktionsbande für PO bei 827 cm <sup>-1</sup> über 330 min bei 70 °C (343 K).....	70
Abbildung 4.20: Verlauf der Extinktion bei 827 cm <sup>-1</sup> Darstellung des linearen Teils der Extinktion und des Temperaturprofils der Reaktion .....	70
Abbildung 4.21: Linearisierung der Auftragung von ln(k) gegen 1/T .....	71
Abbildung 4.22: Variation des LM/PO-Verhältnisses bei 80 °C (353 K) und 390 ppm(m) Katalysatoranteil ( <i>Versuchsreihe A</i> ).....	74
Abbildung 4.23: Variation des LM/PO-Verhältnisses bei 60 °C (333 K) und 130 ppm(m) Katalysatoranteil ( <i>Versuchsreihe B</i> ).....	75
Abbildung 5.1: Druckabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	76
Abbildung 5.2: Konzentrationsabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> : ppm(m)-Skala .....	77
Abbildung 5.3: Konzentrationsabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> ; K:S-Skala .....	78
Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	79
Abbildung 5.5: Entscheidungsstammbaum zur Herstellung von PPCs mit definierten Eigenschaften .....	85
Abbildung 8.1: Technische Zeichnung und Bestandteilliste 100 ml Autoklav .....	107
Abbildung 8.2: Technische Zeichnung und Bestandteilliste 2.000 ml Autoklav .....	111
Abbildung 8.3: Deckblatt Patent WO002012136657A1 .....	114
Abbildung 8.4: <sup>1</sup> H-NMR Referenzspektrum von cPC (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	115
Abbildung 8.5: <sup>1</sup> H-NMR Referenzspektrum von PO (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	116
Abbildung 8.6: IR-Referenz: Propylenoxid.....	116
Abbildung 8.7: IR-Referenz: Kohlenstoffdioxid .....	117
Abbildung 8.8: IR-Referenz: cyclisches Propylencarbonat .....	117

Abbildung 8.9: IR-Referenz: Dichlormethan .....	118
Abbildung 8.10: IR-Referenz: Di-Metall-Cyanid-Katalysator.....	118
Abbildung 8.11: IR-Referenz: Polypropylencarbonat (mit cPC-Anteil < 1 Gew.-%).....	119

#### 9.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Überblick über Katalysatorsysteme zur Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> <sup>[45]</sup> .....	15
Tabelle 3.2: Herstellung von Polypropylencarbonat im industriellen Maßstab <sup>[45, 107]</sup> .....	20
Tabelle 3.3: Beispiel für die Auswertung der Gelpermeationschromatographie.....	31
Tabelle 4.1: Übersicht über Literaturdaten und Patente zur Herstellung von PPG und PPC aus Propylenoxid mit verschiedenen Katalysatorsystemen .....	33
Tabelle 4.2: Verwendete Chemikalien: Lieferant, Reinheit, Wassergehalt.....	35
Tabelle 4.3: Elementaranalyse des DMC-Katalysators (DMC) .....	38
Tabelle 4.4: Einfluss der zugegebenen Menge an 2.000 g mol <sup>-1</sup> PPG-Diol als Starter ....	41
Tabelle 4.5: Fällung eines PPC-Rohproduktes aus Dichlormethan in Methanol.....	43
Tabelle 4.6: Untersuchung der Stabilität von PPC in gegenüber Säuren und Basen ....	44
Tabelle 4.7: Parameter und Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel zur Untersuchung der CO <sub>2</sub> -Löslichkeit.....	45
Tabelle 4.8: Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel in der Homo- und Copolymerisation von PO bzw. PO+CO <sub>2</sub> .....	46
Tabelle 4.9: Löslichkeit von CO <sub>2</sub> in Dichlormethan und n-Butyl-acetat bei verschiedenen Drücken und Temperaturen .....	48
Tabelle 4.10: Einfluss des CO <sub>2</sub> -Druckes auf die Rohprodukteigenschaften der PPC-Synthese ohne Verwendung eines Lösungsmittels .....	50
Tabelle 4.11: Einfluss des CO <sub>2</sub> -Druckes auf die Rohprodukteigenschaften der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel .....	51
Tabelle 4.12: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Produktverteilung der PPC-Synthese ohne Verwendung eines Lösungsmittels .....	53
Tabelle 4.13: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Rohprodukteigenschaften der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel .....	55
Tabelle 4.14: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Eigenschaften der Produkte der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel und Fällung des Rohproduktes in MeOH.....	56
Tabelle 4.15: Einfluss der Temperatur auf die Rohprodukteigenschaften bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel.....	61

## 9. Verzeichnisse

---

Tabelle 4.16:	Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel .....	62
Tabelle 4.17:	Einfluss der Maßstabsvergrößerung bei verschiedenen Bedingungen.....	64
Tabelle 4.18:	Reaktionsparameter der <i>in-situ</i> IR-Messungen.....	66
Tabelle 4.19:	NMR- und GPC-Analytik der <i>in-situ</i> IR-Messungen .....	66
Tabelle 4.20:	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Anstiegen der IR-Absorptionsbanden der <i>in-situ</i> Messungen.....	70
Tabelle 4.21:	Variation von Temperatur und Katalysatorkonzentration bei Konstanthaltung von Stoffmengenverhältnis, Druck und Laufzeit.....	72
Tabelle 4.22:	Einfluss der Temperatur (80 °C) und Katalysatorkonzentration (400 ppm(m)) auf die Produktverteilung der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel .....	73
Tabelle 4.23:	Einfluss der Temperatur (60 °C) und Katalysatorkonzentration (133 ppm(m)) auf die Produktverteilung der PPC-Synthese bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel .....	75
Tabelle 5.1:	Verwendung von n-Butylacetat als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen .....	82
Tabelle 5.2:	Synthese niedrigviskoser Polypropylencarbonate durch Blockaufbau aus PPG .....	88
Tabelle 8.1:	NMR: Chemische Verschiebungen $\delta$ der verwendeten Lösungsmittel.....	115

### 9.5. Formelverzeichnis

Formel 3.1:	Definition von $f(\text{CO}_2)_{50\%}$ .....	24
Formel 3.2:	Definition von $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ .....	24
Formel 3.3:	$^1\text{H-NMR}$ Flächengleichung für $f(\text{CO}_2)_{50\%}$ .....	25
Formel 3.4:	$^1\text{H-NMR}$ Flächengleichung für $f(\text{CO}_2)_{100\%}$ .....	25
Formel 3.5:	Zahlenmittel der Molmasse .....	29
Formel 3.6:	Massenmittel der Molmasse .....	29
Formel 3.7:	Polydispersitätsindex ( <i>PDI</i> ).....	29
Formel 3.8:	Polymerisationsgrad ( <i>P</i> ).....	30
Formel 4.1:	Definition von [ppm(m)] (Masse-ppm).....	40
Formel 4.2:	Definition von K:S und [ppm(s)] (stöchiometrische ppm).....	40
Formel 4.3:	Arrhenius Gleichung .....	71

## 9.6. Schemataverzeichnis

Schema 1.1:	Polykondensation von Bisphenol A mit Phosgen zur Herstellung von Polycarbonaten.....	4
Schema 2.1:	DMC-katalysierte Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu Polypropylencarbonat.....	5
Schema 2.2:	Regioselektiver Initialisierungsschritt der Koordinierung von PO an das aktive Zn-Metallzentrum von DMC-Katalysatoren .....	7
Schema 2.3:	Homopolymerisation von Propylenoxid an Zn/Co-DMC-Katalysatoren .....	7
Schema 2.4:	Bildung von alternierendem Polypropylencarbonat .....	8
Schema 2.5:	Seitenreaktion: Bildung von cPC über den „back biting“- Mechanismus .....	8
Schema 2.6:	Einflussfaktoren in der Ringöffnungs-Copolymerisation von Epoxiden und CO <sub>2</sub> .....	9
Schema 3.1:	Reaktion von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu P(co-PC, co-PO) und cPC (C-Differenzierung) .....	22
Schema 3.2:	Reaktion von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu P(co-PC, co-PO) und cPC (H-Differenzierung) .....	23
Schema 3.3:	Beispiel für die unterschiedliche Berechnung des Carbonatgehalts von Poly(co-propylenoxid, co-propylencarbonat) mit dem Verhältnis PPG:PPC = 1:1.....	24
Schema 3.4:	Isomerisierung von PO bei 300K in der Gasphase.....	26
Schema 3.5:	$\alpha$ - bzw. $\beta$ -Ringöffnung von PO durch nukleophilen Angriff.....	27
Schema 3.6:	Aus der $\alpha$ - bzw. $\beta$ -Ringöffnung von PO resultierende Regioregularitäten in der Polymerstruktur von PPC .....	27
Schema 3.7:	(R)- bzw. (S)-Konfiguration in Polypropylencarbonat .....	28
Schema 4.1:	Produktspektrum der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid .....	34
Schema 4.2:	Haupt- und Nebenprodukte der Copolymerisation von PO und CO <sub>2</sub> .....	42
Schema 4.3:	Ringöffnung von Epoxiden unter sauer protischen Bedingungen unter Bildung eines Alkohols mit Nukleophil als neuem Substituenten .....	47
Schema 5.1:	Polyaddition eines Di-Isocyanats mit einem Diol zu Polyurethan .....	87
Schema 5.2:	Bildung von Polyurethanen aus einer Aziridinspezies und Kohlendioxid ....	90
Schema 5.3:	Bildung von Polyaminen aus einer Aziridinspezies .....	90
Schema 5.4:	Bildung von 1,3-Oxazolidin-2-onen aus 2-Methyaziridin und Kohlenstoffdioxid .....	91

### **PERSÖNLICHE ANGABEN**

Robert Bratsch  
Kontakt: robert@bratsch.eu  
Geburtsdaten: 15.10.1981 in Toulouse

### **STUDIUM**

seit 01/2010 Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock  
Promotion: Untersuchungen zur Dimetallcyanid-katalysierten Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid  
Schwerpunkt: Katalyse / Polymerisation (Prof. U. Kragl)  
Abschluss: Dr. rer. nat.

10/2001 - 12/2009 Universität Rostock  
Chemie Diplom: Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock: Einfluss der Temperatur auf die Isomerisierung bei der Hydroformylierung von Alkenen  
Schwerpunkt: Techn. Chemie / Chemokatalyse (Prof. U. Kragl)  
Abschluss: Dipl. chem.

### **WISSENSCHAFTLICHE ARBEIT UND PATENTANMELDUNG**

WO002012136657A1 Verfahren zur Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> unter Verwendung von vorhergehend CO<sub>2</sub>-gesättigtem Substrat und/oder Reaktionsgemisch

### **VORTRÄGE UND POSTER**

01.-06.07.2012 R. Bratsch, J. Klein, J.-E. Damke, E. Paetzold, U. Kragl  
15th International Congress on Catalysis 2012, München  
"Copolymerisation of propylene oxide and carbon dioxide"

13.02.2011 R. Bratsch, E. Paetzold, U. Kragl  
Henkel, Düsseldorf  
"Copolymers of propylene oxide and carbon dioxide"

29.08.2011 R. Bratsch, E. Paetzold, U. Kragl  
Henkel, Düsseldorf  
"Copolymerisation propylene oxide and carbon dioxide"

10-12.03.2010 R. Bratsch, H. Postleb, E. Paetzold, U. Kragl  
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar  
„Einfluss der Isomerisierung von Modellolefinen auf die Hydroformylierung“