

# Maßgeschneiderte, nachhaltige, biologisch abbaubare Polyester

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
in der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften  
(BayNAT)  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

***Elmar Nikolas Sehl***  
aus Freiburg im Breisgau  
Bayreuth, 2023



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2018 bis Februar 2022 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II unter Betreuung von Frau Professorin Dr. Seema Agarwal angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Form der Dissertation: Monographie

Dissertation eingereicht am: 27.11.2023

Zulassung durch das Leitungsgremium: 07.12.2023

Wissenschaftliches Kolloquium: 27.06.2024

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Jürgen Köhler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Seema Agarwal (Gutachterin)

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt (Gutachter)

Prof. Dr. Matthias Breuning (Vorsitz)

Prof. Dr. Josef Breu

## Vorbemerkung

Die vorliegende Arbeit ist als Monographie verfasst.

Teile der Arbeit sind bereits in den folgenden Publikationen erschienen:

*Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol*

E. Sehl, E. M. Eger, A. Himmelsbach, S. Agarwal, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3(12), 6427–6436.

DOI: 10.1021/acsapm.1c01169

Diese Publikation ist in der vorliegenden Arbeit mit der Literaturstelle [251] zitiert.

*Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier*

E. Sehl<sup>†</sup>, R. L. Timmins<sup>†</sup>, D. Ghosh, J. Breu, S. Agarwal, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, 4(9), 6675–6686.

(<sup>†</sup> contributed equally to this work)

DOI: 10.1021/acsapm.2c01040

Diese Publikation ist in der vorliegenden Arbeit mit der Literaturstelle [252] zitiert.

Zusätzlich ergaben sich während der Promotionszeit Beiträge zu weiteren Publikationen, welche diese Arbeit nicht beinhaltet:

*Dialdehyde Modified Tree Gum Karaya: A Sustainable Green Crosslinker for Gelatin-Based Edible Films*

A. Venkateshaiah, E. Sehl, R. L. Timmins, S. Waclawek, M. Černík, S. Agarwal, V. V. T. Padil, *Adv. Sustain. Syst.* **2022**, 6(6), 2100423.

DOI: 10.1002/adsu.202100423

*High Barrier, Biodegradable Nanocomposite Films Based on Clay-Coated and Chemically Modified Gum Kondagogu*

A. Venkateshaiah, R. L. Timmins, E. Sehl, S. Waclawek, M. Černík, V. V. T. Padil, S. Agarwal, *Macromol Mater Eng* **2022**, 307(8), 2200008.

DOI: 10.1002/mame.202200008

*Biodegradable polymers boost reproduction in the earthworm Eisenia fetida*

A. Holzinger<sup>†</sup>, L. Hink<sup>†</sup>, E. Sehl<sup>†</sup>, N. Rüppel, E. Lehndorff, A. R. Weig, S. Agarwal, M. A. Horn, H. Feldhaar, *Sci. Total Environ.* **2023**, 892, 164670.

(<sup>†</sup> contributed equally to this work)

DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164670

*Poly(L-lactide) mineralisation under environmental conditions is enhanced in earthworm guts*

L. Hink<sup>†</sup>, S. Rohrbach<sup>†</sup>, J. Rehkopf, E. Sehl, S. Agarwal, H. Feldhaar, M. A. Horn, *Soil Biol. Biochem.* **2024**, 196, 109485.

(<sup>†</sup> contributed equally to this work)

DOI: 10.1016/j.soilbio.2024.109485



*It's nice to be important, but it's more important to be nice.*

Hans Peter Geerdes

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	IV
1 Zusammenfassung .....	1
2 Summary.....	3
3 Einleitung.....	6
4 Theoretischer Hintergrund.....	10
4.1 Polyester Synthese.....	10
4.1.1 Ringöffnende Polymerisation .....	10
4.1.2 Polykondensation .....	13
4.2 Bioabbaubare Polymere.....	18
4.2.1 Poly(lactid) und Copolymere .....	19
4.2.2 Poly(butylensuccinat) und Copolymere.....	21
4.2.3 Abbaumechanismen .....	23
4.3 Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite und Barriereigenschaften.....	30
5 Zielsetzung.....	32
6 Ergebnisse und Diskussion.....	34
6.1 Mandelid-basierte, amorphe Polyester mit hohem Glasübergang.....	34
6.1.1 <i>meso</i> -Mandelid Synthese .....	37
6.1.2 Synthese und Strukturaufklärung von Poly(mandelid).....	40
6.1.3 Molekulargewichtsbestimmung von Poly(mandelid) .....	44
6.1.4 Thermische Eigenschaften von Poly(mandelid) .....	47
6.1.5 Fazit.....	49
6.2 Bioabbaubare (Co-)Polyester auf Basis von Bernsteinsäure und 1,4-Benzoldimethanol .....	51
6.2.1 Synthese und Strukturaufklärung der PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S (Co-)Polyester .....	53
6.2.2 Thermische Eigenschaften und Verarbeitung der PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S (Co-)Polyester...	61
6.2.3 Kristallinität und mechanische Eigenschaften der PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S (Co-)Polyester..	68
6.2.4 Chemische Hydrolyse der PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S (Co-)Polyester .....	73
6.2.5 Enzymatische Hydrolyse der PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S (Co-)Polyester .....	78
6.2.6 Fazit.....	84
6.3 Nanokomposit-beschichtete, bioabbaubare Polyestersubstrate.....	86
6.3.1 Prozessierung und Charakterisierung der Beschichtung.....	86
6.3.2 Thermische Eigenschaften beschichteter Polyestersubstrate.....	89
6.3.3 Mechanische und Barriere-Eigenschaften der beschichteten Polyestersubstrate	91
6.3.4 Enzymatische Hydrolyse beschichteter Polyestersubstrate .....	93



6.3.5	Kompostierung unbeschichteter und beschichteten Polyestersubstrate.....	97
6.3.6	Fazit.....	102
6.4	Einfluss steifer Monomerbausteine auf die Eigenschaften der resultierenden Polyester .....	103
6.4.1	Einfluss von 4,4'-Biphenyldimethanol auf die Eigenschaften von PBDMS ...	104
6.4.2	Bausteine für amorphe Polyester mit hohem $T_g$ und $\alpha$ -aliphatischem Estercarbonyl .....	117
6.4.3	Fazit.....	121
6.5	Einfluss des Blendings mit schnell degradierbaren Polymeren auf die thermo- mechanischen Eigenschaften und den biologischen Abbau von Poly(L-lactid) .....	123
6.5.1	PLGA Synthese.....	124
6.5.2	Blending und Verarbeitung von PLLA und PLGA .....	126
6.5.3	Charakterisierung der PLLA-PLGA-Blend-Filme.....	129
6.5.4	Kompostierung der PLLA-PLGA-Blend-Filme .....	133
6.5.5	Fazit.....	137
7	Ausblick.....	139
8	Experimentaltteil.....	141
8.1	Liste verwendeter, kommerzieller Chemikalien und Polymere .....	141
8.2	Aufreinigung von Chemikalien .....	143
8.3	Methoden.....	145
8.4	Generelle Arbeitsweise.....	150
8.5	Synthese.....	151
8.5.1	Synthese von <i>meso</i> -Mandelid .....	151
8.5.2	Synthese von Poly(mandelid) (PMA).....	152
8.5.3	Synthese von Poly(mandelid- <i>co</i> -DL-lactid) .....	156
8.5.4	Synthese von Poly(mandelid- <i>co</i> -L-lactid) .....	157
8.5.5	Synthese von Poly(butylendipat) unter Variation des Stabilisators .....	158
8.5.6	Synthesen von Poly(1,4-butylensuccinat- <i>co</i> -1,4-benzoldimethylensuccinat) (PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S) und Poly(1,4-benzoldimethylensuccinat) (PBDMS) im kleinen Maßstab .....	159
8.5.7	Synthese von Poly(1,4-butylensuccinat- <i>co</i> -1,4-benzoldimethylensuccinat) (PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S) und Poly(1,4-benzoldimethylensuccinat) (PBDMS) im großen Maßstab .....	163
8.5.8	Synthese von Poly(4,4'-biphenyldimethylensuccinat- <i>co</i> -1,4-benzoldimethylen- succinat) (PBP <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S) und Poly(4,4'-biphenyldimethylensuccinat) (PBPS) .....	168

8.5.9	Synthese von Poly(4,4'-biphenyldimethylensuccinat-co-1,4-cyclohexandimethylensuccinat) (PBP <sub>95</sub> Cy <sub>5</sub> S).....	171
8.5.10	Synthese von Poly(butylen-1,1-cyclohexandiacetat).....	172
8.5.11	Synthese von Poly(((sulfonylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)succinat).....	172
8.5.12	Synthese von Poly(((sulfonylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)-1,1-cyclohexandiacetat).....	173
8.5.13	Synthese von Poly(DL-lactid-co-glycolid) (PLGA).....	174
8.6	Nanokomposit-Beschichtung von Polyestersubstraten .....	176
8.7	Verarbeitung der Polyester .....	176
8.7.1	Herstellung von PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S-, PBDMS-, PBSA-, PBS- und PBT-Filmen. ....	176
8.7.2	Herstellung von PBP <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S- und PBPS-Filmen.....	177
8.7.3	Herstellung von PLLA-PLGA-Blend-Filmen.....	177
8.8	Abbaubarkeitsversuche der Polyester.....	179
8.8.1	Basische Hydrolyse-Assay.....	179
8.8.2	Enzymatische Hydrolyse-Assay .....	179
8.8.3	Kompostierung von PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S, PBDMS, PBS und PBSA .....	180
8.8.4	Kompostierung der PLLA-PLGA-Blends und PLLA .....	183
9	Anhang.....	185
9.1	Einfluss verschiedener thermischer Stabilisatoren in <i>bulk</i> -Polykondensationsreaktionen auf das Molekulargewicht .....	185
9.2	Anhang zu Kapitel 6.2.....	187
9.3	Anhang zu Kapitel 6.3 .....	204
9.4	Anhang zu Kapitel 6.4.....	206
10	Danksagungen .....	208
11	Literatur .....	210

## Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
A168	Tris-(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-phosphit
$A_n$	Integral des Diadensignals $n$
adj. $R^2$	adjustiertes Bestimmtheitsmaß
AgTFA	Silbertrifluoracetat
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
$\beta$	Massenkonzentration
B	1,4-Butandiol
BDM	1,4-Benzoldimethanol
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
BP	4,4'-Biphenyldimethanol
<i>bulk</i>	Substanz
bzw.	beziehungsweise
$c$	Konzentration
CY	1,4-Cyclohexandimethanol
$\delta$	chemische Verschiebung
$D$	Dispersität
$\Delta H_c$	Kristallisationsenthalpie
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie
$\Delta T_{\text{Heizen}}$	Heizrate
$\Delta T_{\text{Kühlen}}$	Kühlrate
$d$	Dicke
$d_{001}$	Grundabstand
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DIP-MS	<i>Direct insertion probe</i> Massenspektrometrie
D,L-P3HB	Poly(D,L-3-hydroxybutyrat)
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid

D-P3HB	Poly(D-3-hydroxybutyrat)
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (dynamische Differentialkalorimetrie)
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_B$	Bruchdehnung
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäisches Komitee für Normung
eq.	<i>equivalents</i> (Äquivalente)
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
EU	Europäische Union
FDA	<i>US Food and Drug Administration</i>
<i>fpt</i>	<i>freeze, pump, thaw</i> (einfrieren, pumpen, tauen)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GlyChit	glycolisiertes Chitosan
GPa	Gigapascal
GPC	Gelpermeationschromatographie
ges.	gesättigt
HDPE	<i>high-density polyethylene</i> (Polyethylen hoher Dichte)
Hec	Natriumfluorohectorit
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HV	Hochvakuum
I	Initiator
$I_{\#}$	Integral #
<i>in situ</i>	am Ort
<i>in vitro</i>	außerhalb eines lebenden Organismus
<i>in vivo</i>	am lebenden Objekt
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JSA	<i>Japanese Standards Association</i>

Kat	Katalysator
kat.	katalytisch
$\lambda$	Wellenlänge
LDPE	<i>low-density polyethylene</i> (Polyethylen niedriger Dichte)
LM	Lösungsmittel
$m$	Masse
$M$	molare Masse
MA	Mandelid
MALDI-ToF	<i>matrix assisted laser desorption ionization - time of flight</i> (Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung Flugzeitanalyse)
$\bar{M}_n$	zahlenmittlere Molmasse
MP	Mikroplastik
MPa	Megapascal
$\bar{M}_w$	gewichtsmittlere Molmasse
MWD	<i>molecular weight distribution</i> (Molekulargewichtsverteilung)
$\nu$	Wellenzahl
$n$	Stoffmenge
$N$	Anzahl
n.b.	nicht bestimmt
$n_i$	Zahlenmittlere Sequenzlänge der Sequenz $i$
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
$n:n$	Molverhältnis zweier Stoffe
norm.	normalisiert
Oct	2-Ethylhexanoat
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
org.	organisch
OTR	<i>oxygen transmission rate</i> (Sauerstoffdurchlässigkeit)
$p$	Umsatz
P4HB	Poly(4-hydroxybutyrat)
PA	Polyamid
PBA	Poly(butylendipat)
PBAT	Poly(butylendipat- <i>co</i> -butylenterephthalat)

PBS	Poly(butylensuccinat)
PBSA	Poly(butylensuccinat- <i>co</i> -butylenadipat)
PBT	Poly(butylenterephthalat)
PCL	Poly( $\epsilon$ -caprolacton)
PDLA	Poly(D-lactid)
PDLLA	Poly(DL-lactid)
PE	Poly(ethylen)
PEA	Poly(ethylenadipat)
PES	Poly(ethylensuccinat)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PGA	Poly(glycolid)
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PHB	Poly(hydroxybutyrat)
PLA	Poly(lactid)
PLGA	Poly(lactid- <i>co</i> -glycolid)
PLLA	Poly(L-lactid)
PMA	Poly(mandelid)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
$P_n$	Polymerisationsgrad
PP	Poly(propylen)
PPL	Poly(propiolacton)
PS	Poly(styrol)
PTFE	Poly(tetrafluoroethylen)
<i>p</i> TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PTT	Poly(trimethylenterephthalat)
PVA	Poly(vinylalkohol)
PVC	Poly(vinylchlorid)
PVDC	Poly(vinylidenchlorid)
<i>p</i> TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
quant.	quantitativ
$\rho$	Dichte
<i>r</i>	Radius

---

$r$	Unstöchiometriefaktor
$R$	Randomness
Raumtemp.	Raumtemperatur
RH	<i>relative humidity</i> (relative Luftfeuchtigkeit)
RI	<i>refractive index</i> (Brechungsindex)
RK	Reaktionsontrolle
ROP	ringöffnende Polymerisation
rpm	<i>rounds per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
$\sigma$	Zugspannung
$\sigma_{\max}$	Zugfestigkeit
S	<i>succinic acid</i> (Bernsteinsäure)
s.	siehe
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> (Rasterelektronenmikroskopie)
SnOct <sub>2</sub>	Zinn(II)-2-ethylhexanoat
$\theta_w$	Wasserkontaktwinkel
$T$	Temperatur
$t$	<i>time</i> (Zeit)
$T_b$	Siedepunkt
$T_c$	Kristallisationstemperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelzpunkt
$t_{RK\#}$	Zeitpunkt der Reaktionskontrolle Nummer # via <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie
$m_i$	Restmasse bei $i$ °C
$T_d(\max)\#$	Temperatur mit der höchsten thermischen Abbaurate der entsprechenden Abbaustufe (#)
techn.	technisch
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOC	<i>total organic carbon</i> (gesamter organischer Kohlenstoff)
$T_{\text{onset}}$	<i>onset</i> -Temperatur
USA	<i>United States of America</i> (Vereinigten Staaten von Amerika)
ÜZ	Übergangszustand

$V$	Volumen
<i>vac.</i>	Vakuum
$V_e$	Elutionsvolumen
Vol-%	Volumenprozent
$V:V$	Volumenverhältnis zweier Stoffe
$w$	Gewichtsverteilung
wässr.	wässrig
WAXD	<i>wide angle X-ray diffraction</i> (Weitwinkel-Röntgenbeugung)
Wo	Wochen
wt-%	<i>weight-%</i> (Gewichtsprozent)
$w:w$	Gewichtsverhältnis zweier Stoffe
$X_c$	Kristallinitätsindex
$X_i$	Stoffmengenanteil an $i$
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (Röntgenbeugung)
$z$	Ladung



# 1 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund steigender Kunststoffproduktion und damit verbundener Probleme im Abfallmanagement und Anreicherung von Mikroplastik in der Umwelt, war das Ziel dieser Arbeit, nachhaltige Materialien zu entwickeln, die zur Vermeidung bzw. Reduzierung von persistentem Mikroplastik in der Umwelt beitragen. Bei modernen Polyestern besteht üblicherweise ein Zielkonflikt zwischen den in der Nutzungsphase erforderlichen Eigenschaften und biologischer Abbaubarkeit. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt darin, eine Balance dieser Eigenschaften von maßgeschneiderten Polyestern zu schaffen, um diese z.B. im Verpackungsbereich nutzbar zu machen.

Hochreines *meso*-Mandelid wurde durch ringöffnende Polymerisation in Substanz und Lösung bei hohen Umsätzen zu amorphen (Co-)Polyestern mit einem  $T_g$  von bis zu 90 °C umgesetzt. Durch den Einsatz eines bifunktionellen Initiators wurde telecheles Poly(mandelid) mit einer Molmasse von 40000 g·mol<sup>-1</sup> erhalten. Eine Verarbeitung zu formstabilen Filmen war aufgrund hoher Sprödhheit allerdings nicht möglich. Da diese Sprödhheit auch für die resultierenden Polymere weiterer, sterisch anspruchsvoll funktionalisierter 1,4-Dioxan-2,5-dion-basierter Monomerbausteine erwartet wurde, wurde die Syntheseroute der ringöffnenden Polymerisation neuer Strukturen nicht weiterverfolgt.

Durch Polykondensation von Bernsteinsäure (S), 1,4-Benzoldimethanol (BDM) und 1,4-Butandiol (B) wurden (Co-)Polyester in einem industrienahen, skalierbaren Verfahren erhalten, welche als PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S bezeichnet werden. Die Nutzung von 1,4-Benzoldimethanol als steife, aromatische Comonomereinheit soll dem Polyester mechanische Stabilität verleihen, während die aliphatische Methylen-Einheit des Succinats in  $\alpha$ -Position zum Estercarbonyl weiterhin eine gute Hydrolysierbarkeit gewährleisten soll. Temperexperimente optimierten die Verarbeitung der erhaltenen, hochmolekularen (Co-)Polyester zu homogenen Filmen und garantierten eine Reproduzierbarkeit des Eigenschaftsprofils. In Bezug auf Forschungsfrage (I) wurde gezeigt, dass durch den Einbau rigider, aromatischer Monomerbausteine die mechanischen Eigenschaften von flexibel bis steif und spröde eingestellt werden konnten. Dabei kam besonderes Interesse der Komposition PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S zu, welche bezüglich E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung *low-density*-Polyethylen im gleichen Bereich liegen. Das Hydrolyseverhalten der synthetisierten (Co-)Polyester wurde detailliert bis hin zu einem vollständigen Abbau untersucht. Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) (PBDMS) wies dabei eine fast fünfmal schnellere basische Hydrolyserate als Poly(butylenterephthalat) auf, was die

Hypothese bestätigte, dass Polyester mit einer aliphatischen Einheit in  $\alpha$ -Position zum Estercarbonyl schneller hydrolysieren als mit einer aromatischen Einheit. Bei enzymatischen Hydrolyseversuchen zeigten die Copolyester vollständigen Abbau unter milden Bedingungen bei selbst sehr niedrigen Esterasekonzentrationen. Hierbei wurde gezeigt, dass Kompositionen wie PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S in weniger als 24 h rückstandsfrei hydrolysierten. Die schnelle Hydrolyse mit diesem Enzym zeigt nicht nur die biologische Abbaubarkeit solcher Materialien, sondern unterstreicht auch das große Potenzial für biochemisches Recycling. Sowohl für die basische, als auch für die enzymatische Hydrolyse wurde die Dominanz eines Oberflächenerosions-Mechanismus verifiziert. In Bezug auf Forschungsfrage (II) konnte im basischen Milieu eine starke Abhängigkeit der Hydrolyserate von der Hydrophobizität der Polyester gezeigt werden. Bei der enzymatischen Hydrolyse wurden sowohl die Hydrophobizität, als auch Kristallinität als die geschwindigkeitsbestimmenden Parameter identifiziert.

PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S wurde mit einer 3  $\mu$ m dicke, homogene Hectorit-Nanokomposit-Beschichtung versehen, um dessen Einsatz als bioabbaubares Barrierematerial zu ermöglichen. Die mechanischen Eigenschaften des beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S ähnelten weiterhin LDPE. Während unbeschichtetes PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S bereits eine für biologisch abbaubare Polymere akzeptable Sauerstoffdurchlässigkeit aufwies, wurde diese für Nanokomposit-beschichtetes PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S um mehr als das 200-fache gesenkt, was es mit Hochleistungsbarrierematerialien konkurrenzfähig macht. Durch die Beschichtung wurde die enzymatische Hydrolyserate nur geringfügig verringert. Kompostierungsversuche bestätigten den vollständigen Abbau von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S in weniger als 5 Wochen. Das beschichtete Substrat konnte in weniger als 8 Wochen kompostiert werden. *Bulk*-Erosion wurde als vorherrschender Abbaumechanismus nachgewiesen und eine vollständige Mineralisierung wurde mit Extraktionsexperimenten gezeigt.

Durch Einbringen von 4,4'-Biphenyldimethanol in die Struktur von PBDMS wurden Polyester mit erhöhter Glasübergangs- und Schmelztemperatur hergestellt. Hierbei zeigte Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat) exzellente thermische Stabilität, eine Glasübergangstemperatur von 57 °C und einen Schmelzpunkt von 192 °C. Somit wurde die Hypothese bestätigt, dass durch Einbringen starrer, aromatischer Strukturen in Succinat-basierte Systeme ein PBT-ähnliches Eigenschaftsprofil erzielt werden kann. Die Synthese- und Verarbeitung von solchen (Co-)Polyestern birgt zwar noch Entwicklungsbedarf, bietet jedoch auch großes Potential steife Polyester mit leicht hydrolysierbaren,  $\alpha$ -aliphatischen Ester-Carbonyl-Gruppen zu erhalten. Weitere Modellversuche zeigten, dass Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon (HEPS) und 1,1-Cyclohexandiessigsäure (CHDAA) ideale

Bausteine für vollständig amorphe Polyester darstellen. Durch Substitution herkömmlicher Polyesterbausteine kann die Kristallinität resultierender Polymere reduziert oder vollständig verhindert werden. Das amorphe Polykondensat aus HEPS und Bernsteinsäure wies einen Glasübergangstemperatur von 72 °C auf. Somit bedeutet eine Substitution von 1,4-Butandiol durch HEPS in Succinat-basierten Polyestern eine  $T_g$ -Erhöhung um mehr als 100 °C, was diese Materialien auch im amorphen Zustand in einen für plastische Anwendungen nutzbaren Bereich bringt.

Abschließend wurde Poly(DL-lactid-*co*-glycolid) (PLGA) in einer skalierbaren *bulk*-Polymerisation mit definiertem Comonomergehalt synthetisiert, um es als Blendkomponente zur Anpassung des Eigenschaftsprofils von Poly(L-lactid) (PLLA) zu verwenden. Mehrere Verarbeitungsverfahren wurden getestet, um homogene PLLA-PLGA-Blend-Filmen reproduzierbar herzustellen. Diese Blends wiesen einen um etwa 30 % höheren E-Modul und Zugfestigkeit im Vergleich zur PLLA-Referenz auf. In Kompostierungsversuchen zeigten diese Blends eine Fragmentierung in weniger als vier Wochen. Weitere Analysen zeigten bei den Blends eine höhere Molekulargewichtsreduktion als bei den PLLA-Referenzen. Dies lässt Rückschlüsse auf die Hypothese eines beschleunigten Abbaus durch das Einbringen von PLGA in eine PLLA-Matrix zu, was eine Antwort auf Forschungsfrage (III) darstellt.

## 2 Summary

Against the background of increasing plastic production, related problems in waste management and accumulation of microplastics in the environment, the aim of this work was to develop sustainable materials contributing to the prevention or reduction of persistent microplastics in the environment. For state-of-the-art polyesters there is usually a trade-off between properties required in the use phase and biodegradation. The focus of this work is on balancing these properties by tailoring polyesters for e.g. packaging applications.

High-purity *meso*-mandelide was converted to amorphous (co-)polyesters with glass transition temperatures up to 90 °C by ring-opening polymerization in bulk and solution at high conversions. By using a bifunctional initiator, telechelic poly(mandelide) with a molecular weight of 40000 g·mol<sup>-1</sup> was obtained. However, processing into dimensionally stable films was not possible due to high brittleness. Since this brittleness was also expected for the resulting polymers of further sterically demanding functionalized 1,4-dioxane-2,5-dione-based monomeric building blocks, the synthesis route of ring-opening polymerization of new structures was not pursued.

Polycondensation of succinic acid (S), 1,4-benzenedimethanol (BDM), and 1,4-butanediol (B) led to (co-)polyesters, which are referred to as  $PB_xBDM_yS$ . The use of 1,4-benzenedimethanol as a stiff aromatic comonomer unit is expected to impart mechanical stability to the polyester, while the aliphatic methylene unit in  $\alpha$ -position to the ester carbonyl is expected to further ensure good hydrolyzability. Annealing experiments optimized the processing of the (co-)polyesters into homogeneous films and guaranteed reproducibility of the property profile. With respect to research question (I), it was shown that by incorporating rigid aromatic monomer building blocks the mechanical properties could be tuned from flexible to stiff and brittle. Of particular interest was the composition  $PB_{60}BDM_{40}S$ , which resembled low-density polyethylene in terms of mechanical properties. The hydrolysis behavior of the synthesized (co-)polyesters was studied up to complete degradation. Poly(1,4-benzenedimethylene succinate) (PBDMS) showed a five times faster basic hydrolysis rate than poly(butylene terephthalate), confirming the hypothesis that polyesters with an aliphatic unit in  $\alpha$ -position to the ester carbonyl hydrolyze faster than those with an aromatic unit. In enzymatic hydrolysis experiments, the copolyesters showed complete degradation under mild conditions. Here, it was shown that compositions such as  $PB_{60}BDM_{40}S$  hydrolyzed in less than 24 h without leaving any residues. The rapid hydrolysis with enzymes not only demonstrates the biodegradability of such materials, but also underlines the great potential for biochemical recycling. The dominance of a surface erosion mechanism was verified for both basic and enzymatic hydrolysis. With respect to research question (II), a strong dependence of the hydrolysis rate on the hydrophobicity of the polyesters was shown in the basic environment. In the case of enzymatic hydrolysis, both hydrophobicity and crystallinity were identified as the rate-determining parameters.

$PB_{60}BDM_{40}S$  was coated with a 3  $\mu\text{m}$  thick hectorite nanocomposite coating to enable its use as a biodegradable barrier material. While uncoated  $PB_{60}BDM_{40}S$  already had an oxygen transmission rate acceptable for biodegradable polymers, it was reduced by more than 200-fold for nanocomposite-coated  $PB_{60}BDM_{40}S$ , making it competitive with high-performance barrier materials. The coating barely reduced the enzymatic hydrolysis rate. Composting experiments confirmed complete degradation of uncoated and coated  $PB_{60}BDM_{40}S$  in less than five and eight weeks, respectively. Bulk erosion was shown to be the predominant degradation mechanism and complete mineralization was demonstrated with extraction experiments.

By introducing 4,4'-biphenyldimethanol into the structure of PBDMS, polyesters with increased glass transition and melting temperature were prepared. Here, poly(4,4'-biphenyldimethylene succinate) showed a glass transition temperature of 57  $^{\circ}\text{C}$  and a melting point of 192  $^{\circ}\text{C}$ . Thus,

the hypothesis that a PBT-like property profile can be obtained by introducing rigid aromatic structures into succinate-based systems was confirmed. The synthesis and processing of such (co-)polyesters still requires development, but also offers great potential to obtain rigid polyesters with easily hydrolyzable,  $\alpha$ -aliphatic ester carbonyl groups. Further model experiments showed that bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfone (HEPS) and 1,1-cyclohexanediacetic acid (CHDAA) are ideal building blocks for amorphous polyesters. By substituting conventional polyester building blocks, the crystallinity of resulting polymers can be reduced. The amorphous polycondensate of HEPS and succinic acid exhibited a glass transition temperature of 72 °C. Thus, substitution of HEPS for 1,4-butanediol in succinate-based polyesters implies a glass transition temperature increase of more than 100 °C, lifting these materials into a range useful for plastic applications in the amorphous state.

Finally, poly(DL-lactide-*co*-glycolide) (PLGA) was synthesized to be used as a blend component to adjust the property profile of poly(L-lactide) (PLLA). Several processing methods were tested to reproducibly manufacture homogeneous PLLA-PLGA blend films. These blends exhibited approximately 30% higher Young's modulus and tensile strength compared to PLLA. In composting tests, these blends showed fragmentation in less than four weeks. Further analysis showed higher molecular weight reduction in the blends than in the PLLA references. This allowed conclusions to be drawn regarding the hypothesis of accelerated degradation due to the incorporation of PLGA into a PLLA matrix, which provides an answer to research question (III).

### 3 Einleitung

Der Grundstein der heutigen makromolekularen Chemie wurde vor etwa 100 Jahren von HERMANN STAUDINGER gelegt. Durch seine Arbeiten über die Natur von Makromolekülen konnte er nachweisen, dass sich niedermolekulare Reagenzien kovalent zu Polymeren verbinden können.<sup>1-3</sup>

Polymere sind heutzutage allgegenwärtig und essentiell für unseren modernen Lebensstil. Der Grund dafür liegt in ihren niedrigen Produktionskosten, der einfachen und effizienten Formgebung mit schnellen Taktzeiten und dem breiten Anwendungsspektrum aufgrund von gut einstellbaren Materialeigenschaften. Daher ist die Weltjahresproduktion seit den 1950ern kontinuierlich angestiegen. 2021 wurden weltweit 390.7 Millionen Tonnen Kunststoff produziert, 57.2 Millionen Tonnen davon in Europa.<sup>4</sup> Abbildung 1 zeigt den prozentualen Kunststoffbedarf der Europäischen Union (EU) nach Segment im Jahr 2021. Dabei nimmt die Verpackungsindustrie mit fast 40 % bei Weitem den größten Anteil ein, weltweit sogar 44 %.

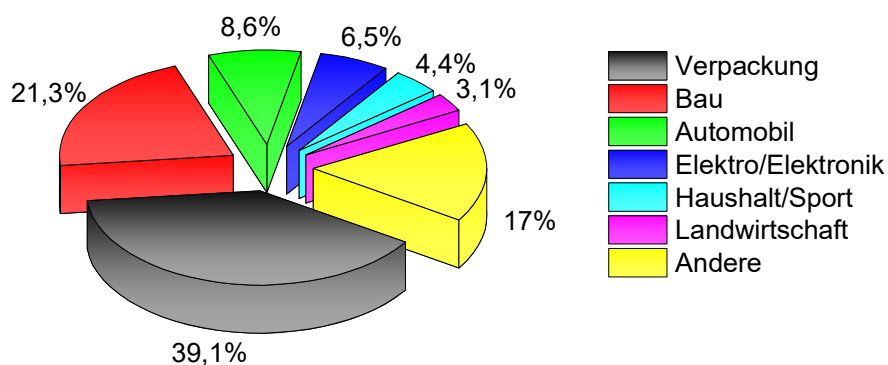


Abbildung 1: Kunststoffbedarf der Europäischen Union nach Segment (2021).<sup>4</sup>

Bei Betrachtung dieser Trends werden zwei große Probleme offensichtlich, zum einen die Sicherung der Rohstoffbasis, zum anderen die Entsorgung des Plastikmülls. Alle konventionellen Massenkunststoffe sind weitgehend erdölbasiert, was angesichts steigender Rohölpreise und des begrenzten Vorrates fossiler Ressourcen die Nutzung alternativer Rohstoffquellen begünstigt. Beispielsweise beruhten 2021 8.3 % der weltweiten Produktion auf recyceltem Kunststoff und 1.5 % auf biobasierten Ressourcen, in der EU sogar 10.1 % und 2.3 %, Tendenz steigend.<sup>4</sup> Die angefallenen Kunststoffabfälle wurden vermehrt als Wertstoff gesehen, was seit 2006 einen Rückgang von Deponierung sowie eine kontinuierlich steigende stoffliche und energetische Verwertung in der EU zur Folge hatte (Abbildung 2).

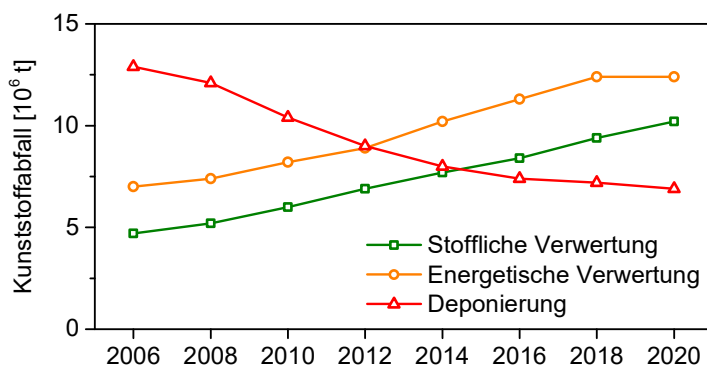


Abbildung 2: Entwicklung der Kunststoffabfallaufbereitung in der EU zwischen 2006 und 2020.<sup>4,5</sup>

Dennoch stellen die wachsenden Mengen an persistenten Kunststoffabfällen ein großes Problem dar, da trotz fallender Tendenz noch immer ein Großteil deponiert wird. Die mit der steigenden Kunststoffproduktion und Nutzung verbundenen Probleme sind Abfallmanagement und die Anreicherung von Kunststoff-Fragmenten (Mikroplastik, MP) in den verschiedensten Umweltkompartimenten.<sup>6-11</sup> Es wird geschätzt, dass 4.8 Milliarden Tonnen Kunststoff, was 60 % aller jemals produzierten Kunststoffe entspricht, in Deponien oder der natürlichen Umwelt entsorgt wurde. Ein aktuelles Projekt prognostiziert einen Anstieg auf 12 Milliarden Tonnen bis 2050.<sup>12</sup>

Recycling von Kunststoffen bietet eine Möglichkeit, diesem Trend entgegenzuwirken und findet hauptsächlich auf drei Wegen statt: dem Werkstoffrecycling<sup>13,14</sup>, dem energetischen Recycling<sup>15</sup> und dem Rohstoffrecycling<sup>16-18</sup>. Alle drei bergen jedoch ihre Nachteile. Bei dem werkstofflichen, mechanischen Recycling verliert der reprozessierte Kunststoff in der Regel an Qualität (*down-cycling*).<sup>14</sup> Energetisches Recycling ist aufgrund des hohen Schadstoffausstoßes und dem Verbleib von Verbrennungsrückständen stark umweltbelastend.<sup>15</sup> Rohstoffliches, chemisches Recycling ist bisher gerade bei persistenten Polymeren sehr energie- und somit auch sehr kostenintensiv. Zusätzlich entstehen Mehrkosten für Sammeln, Sortieren und Separieren unterschiedlicher Kunststoffsorten.<sup>18</sup> Aktuell gewinnt eine vierte Methode, organisches Recycling, immer mehr an Bedeutung.<sup>11</sup> Hierbei können bioabbaubare Kunststoffe beispielsweise durch Kompostierung zu Biomasse umgesetzt werden, welche als Dünger dazu beiträgt, neue pflanzliche Ressourcen wachsen zu lassen oder durch Vergärung in Biogas umgewandelt werden, welches zur Energieproduktion genutzt werden kann.<sup>19,20</sup>

Der Einsatz bioabbaubarer Kunststoffe zur Reduzierung der Umweltverschmutzung durch MP ist ein zukunftsweisender Lösungsansatz, vor allem im Bereich kurzlebiger Verpackungsmaterialien und landwirtschaftlicher Anwendungen, bei welchen der Kunststoffabfall nicht dem Recyclingzyklus zugeführt werden kann.<sup>19,21</sup> Sie können durch

mechanische, chemische und biologische Umwelteinflüsse zu niedermolekularen Substanzen zersetzt werden. Anschließend können diese von Mikroorganismen mineralisiert werden und wieder dem natürlichen Stoffkreislauf zugeführt werden.<sup>6</sup> Somit verbleiben solche Kunststoffe nicht als persistentes Mikroplastik in der Umwelt. Allerdings werden biologisch abbaubare Kunststoffe dadurch aus der Wertschöpfungskette entzogen. In Anbetracht ressourcenschonender, nachhaltiger Chemie ist es somit erstrebenswert, dass Kunststoffe sowohl biologisch abbaubar, als auch recyclebar und/oder biobasiert sind. Vor allem (bio-)chemisches und organisches Recycling ist langfristig von großem Interesse, da rückgewonnene Monomerbausteine wieder zu Polymeren mit gleichwertiger Qualität polymerisiert werden können. Biobasierte Monomere können potentiell wieder aus der generierten Biomasse erzeugt werden. Dieser Ansatz bietet für die moderne Chemie und Biotechnologie zwar große Herausforderungen, aber gleichzeitig auch Chancen in diesen stark wachsenden Geschäftsfeldern. Einen großen Einfluss auf zukünftige Entwicklungen haben gesetzliche Rahmenbedingungen. Hierbei verabschiedete beispielsweise die EU-Kommission den *Circular Economy Action Plan* als essentiellen Bestandteil des *European Green Deal*.<sup>22,23</sup> Hierbei soll sichergestellt werden „[...]“, dass alle in der EU in Verkehr gebrachten Verpackungen bis 2030 in wirtschaftlich tragfähiger Weise wiederverwendbar oder recycelbar sind, einen Rechtsrahmen für biologisch abbaubare und biobasierte Kunststoffe entwickeln und Maßnahmen gegen Einwegkunststoffe durchführen.“<sup>22</sup>

Eine Stoffklasse die hierfür beides bietet sind Polyester. 2021 wurden weltweit 1.55 Millionen Tonnen biologisch abbaubare Kunststoffe produziert.<sup>24</sup> Die prozentuale Verteilung nach Materialien wurde in Abbildung 3 dargestellt. Über zwei Drittel aller produzierten bioabbaubaren Kunststoffe sind Polyester, von denen die Hälfte biobasiert produziert wird. 50 % der bioabbaubaren Kunststoffe findet dabei in der Verpackungsindustrie Anwendung, gefolgt von 14 % in Landwirtschaft und Gartenbau, sowie weitere 13 % für Konsumgüter.

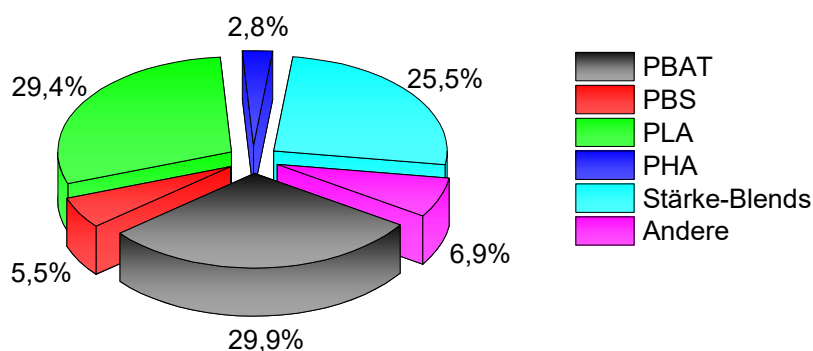


Abbildung 3: Prozentuale Verteilung weltweit produzierter, bioabbaubarer Kunststoffe 2021 nach Material.<sup>24</sup>



Um das gesamte Potential dieser Kunststoffe entfalten zu können, muss neben technischem Fortschritt auch das Bewusstsein der Verbraucher gestärkt werden. Auch wenn diese Polymere unter gewissen Umwelteinflüssen abbaubar sind, ist eine Entsorgung in der Umwelt weder ein angestrebtes Ziel noch nachhaltig. Bestehende bioabbaubare Kunststoffe finden jetzt schon vielfältige Anwendungen, doch eine kontinuierliche Weiterentwicklung ist essentiell, um ihr Eigenschaftsprofil zu erweitern, um zukünftig mehr petro-basierte Kunststoffe substituieren zu können und auch einen vollständigen biologischen Abbau in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten zu garantieren.

## 4 Theoretischer Hintergrund

### 4.1 Polyester Synthese

Ringöffnende Polymerisation (ROP) und Polykondensation stellen die wichtigsten Syntheserouten zur Herstellung von Polyestern dar. Im Folgenden sollen diese beiden Polymerisationsarten genauer beschrieben werden.

#### 4.1.1 Ringöffnende Polymerisation

Polyester werden durch ROP hauptsächlich aus Lactonen und Lactiden hergestellt. Die ROP zählt zu den Kettenwachstumspolymerisationen und wird hauptsächlich in Substanz<sup>25</sup> oder in Lösung<sup>26</sup> durchgeführt. Die ROP hat gegenüber der Polykondensation den Vorteil, dass hohe Molmassen bei geringen Dispersitäten erzielt werden können, die Reaktionszeiten kürzer sind und die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ablaufen können. Damit eine ROP thermodynamisch ablaufen kann, muss die Standardreaktionsenthalpie negativ sein und den meist positiven Entropieterm (negative Standardreaktionsentropie) kompensieren, um eine negative freie Reaktionsenthalpie zu erreichen.<sup>27</sup> Sechsgliedrige Ringe von Alkanen oder Ethern weisen kaum Ringspannung auf. Im Gegensatz dazu erhöhen Ester-Gruppen in Lactid oder  $\delta$ -Valerolacton die Ringspannung soweit, dass genügend Triebkraft für die ROP vorhanden ist.<sup>28</sup> Dies ist bedingt durch die Geometrie der Carbonyl-Gruppe des Esters ( $sp^2$  Hybridisierung).<sup>29</sup> Je nach Monomer-Typ, Initiator/Katalysator-System und der Charakteristika der resultierenden aktiven Spezies sind mehrere Mechanismen der ROP möglich. Dabei kann grob zwischen einem Koordinations-Insertions-<sup>30</sup>, anionischen<sup>31–35</sup>, kationischen<sup>35–37</sup>, nukleophilen<sup>38–41</sup> und radikalisch-ringöffnenden<sup>42–45</sup> Mechanismus unterschieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polymere von verschiedenen funktionalisierten 1,4-Dioxan-2,5-dionen nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus durch ROP synthetisiert. Daher wird im Folgenden genauer auf diesen Mechanismus eingegangen.

##### 4.1.1.1 Koordinations-Insertions-Polymerisation

Für moderne ROP sind Reaktionen nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus die wichtigste Methode. Dabei stellten sich zahlreiche Organometallverbindungen, beispielsweise Metall-Alkoxide<sup>46</sup> und Metall-Carboxylate<sup>47</sup>, als effektive Katalysatoren für die Polymersynthese heraus. Metallkomplexe von Sn<sup>46–49</sup>, Al<sup>46,48,50</sup>, Ti<sup>46</sup>, Zn<sup>51,52</sup>, Mg<sup>53</sup>, Sb<sup>52</sup>, Bi<sup>49,52</sup>, Pb<sup>52</sup> und Zr<sup>46</sup> fanden daher Anwendung in der ROP. Alle Verbindungen weisen freie p- oder d-Orbitale auf, wodurch die Metall-Alkoxid-Verbindungen als Koordinations-Initiatoren fungieren.<sup>47</sup> Der Mechanismus hat den Vorteil, dass keine ionischen Intermediate gebildet werden, welche zu Racemisierung chiraler Monomere führen können. Zusätzlich weist diese

Methode Charakteristika einer lebenden Polymerisation auf und das Molekulargewicht kann durch das Monomer-Initiator-Verhältnis gesteuert werden.<sup>54</sup> Der dreistufige Koordinations-Insertions-Mechanismus wurde erstmals 1971 von DITTRICH und SCHULZ formuliert.<sup>30</sup> Den experimentellen Beweis für diesen Mechanismus bei der Aluminiumisopropoxid-initiierten [Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>] Polymerisation von Lactid lieferten KRICHENDORF *et al.*<sup>46</sup> und DUBOIS *et al.*<sup>50</sup> unabhängig voneinander. Der Mechanismus wurde in Abbildung 4 anhand einer Reaktion eines Al-Alkoxids mit Lactid vereinfacht dargestellt. Der erste Schritt (I) besteht aus der Koordinierung des Monomers an das Metallzentrum (LEWIS-Säure). Das Monomer insertiert direkt in eine der Al-Alkoxid-Bindungen durch die nucleophile Addition einer der Alkoxy-Gruppen an den Carbonyl-Kohlenstoff (II). Die Ringöffnung erfolgt nun durch den Bruch der Acyl-Sauerstoff-Bindung, wobei unter Bildung des Esters das Metallzentrum an das freiwerdende Alkoxid bindet (III). Die Propagation der Kette erfolgt analog durch den Einbau weiterer Lactid-Einheiten. Die Termination findet durch Spuren an Wasser, zum Beispiel bei der Aufarbeitung, statt. Hierbei hydrolysiert die aktive Metall-Alkoxid-Bindung unter Bildung einer Hydroxyl-Endgruppe.<sup>55</sup>

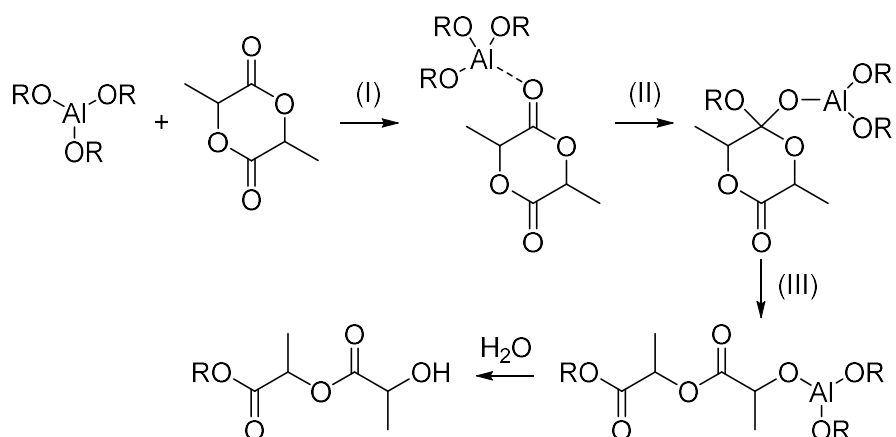


Abbildung 4: Koordinations-Insertions-Mechanismus am Beispiel einer Al-Alkoxid-katalysierten ROP von Lactid.<sup>55</sup>

Für moderne ROP von Lactonen und Lactiden ist Zinn(II)-2-ethylhexanoat (SnOct<sub>2</sub>) von größter Bedeutung. Seine hohe Wirksamkeit, die gute Löslichkeit in vielen gängigen Lösungsmitteln und Monomerschmelzen, die einfache Handhabung, sowie seine hohe Selektivität und die Fähigkeit hohe Molmassen zu erzeugen, macht SnOct<sub>2</sub> zum gängigsten Katalysator für ROP.<sup>56</sup> Zusätzlich wurde es als Lebensmittelzusatzstoff von der US Food and Drug Administration (FDA) zugelassen.<sup>57</sup> SnOct<sub>2</sub> ist wesentlich aktiver als Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> und in Kombination mit protischen Substanzen wie Alkoholen wurde nochmals eine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit und bessere Kontrolle über die Reaktion festgestellt.<sup>47,58</sup> Dabei wird über die Art des initiierenden Komplexes in der Literatur kontrovers debattiert. Es

wird zwar generell akzeptiert, dass die protische Substanz mit dem Sn-Zentrum zu einem Sn-Alkoxid reagiert, aber ob dieser Schritt unter Beibehalt der Oktanoat-Liganden oder unter Ligandenaustausch unter Abspaltung von 2-Ethylhexansäure abläuft, ist nicht vollends geklärt.<sup>47,49,56,59</sup> Der Ligandenaustausch ist in Abbildung 5 visualisiert. Die anschließende Sn-Alkoxid-initiierte Polymerisation läuft analog zu dem in Abbildung 4 gezeigten Mechanismus ab.

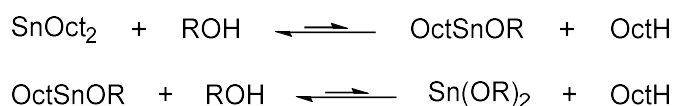


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Ligandenaustauschs von SnOct<sub>2</sub> mit Alkoholen.

Ein Mechanismus mit Koordination von Alkoholen unter Retention der Oktanoat-Liganden wurde von RYNER *et al.* vorgeschlagen.<sup>59</sup> Der Mechanismus, adaptiert auf die Reaktion von SnOct<sub>2</sub>, einem Alkohol und Lactid, wurde in Abbildung 6 dargestellt. Zu Beginn koordinieren die Alkohole an das Sn-Zentrum unter Retention der Oktanoat-Liganden, wobei sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Alkohol und dem Oktanoat-Liganden ausbilden. Eine schwache Koordination von Lactid an das Metallzentrum kann nun stattfinden. In diesem Schritt kann eine Protonenübertragung vom Alkohol auf den Oktanoat-Liganden angenommen werden, was den Alkohol- zu einem Alkoxid-Liganden umwandelt. Anschließend erfolgt die Insertion in zwei Schritten. Erstens, durch einen nukleophilen Angriff des Alkoxids auf den koordinierten Lactid-Carbonyl-Kohlenstoff, wobei ein viergliedriger Übergangszustand (ÜZ1), auf Basis theoretischer Berechnungen, als energetisch günstig angenommen wurde. Das vorherige Carbonyl-Sauerstoff-Atom koordiniert dabei an das Sn-Zentrum unter Ausbildung eines Alkoxids. Durch die Wiederherstellung der sp<sup>3</sup> Bindungsgeometrie des vorigen Carbonyl-Kohlenstoffs wird eine Rotation um die C-O-Achse wieder möglich. Zweitens, die Ringöffnung kann nun durch den Bruch der C-O-Bindung im Lactid-Ring und der Bildung einer Esterbindung stattfinden, wobei der Übergangszustand ÜZ2 angenommen werden kann. Dabei wird das Proton vom Oct-Liganden wieder auf das neu gebildete Alkoxid übertragen. Formell entsprechen diese Schritte einer Insertion von Lactid in die O-H-Bindung eines koordinierten Alkohols. Die resultierende Spezies ähnelt dem Ausgangszustand und die Propagation kann durch die Insertion weiterer Lactid-Einheiten fortlaufen. Hierbei soll darauf hingewiesen werden, dass parallel zur ROP auch ein reversibler Kettentransfer der propagierenden Kette und einer Hydroxyl-terminierten Kette stattfinden kann. Dies ist in Abbildung 6 grau angedeutet. Neben Transferreaktionen sind bei einer Koordinations-Insertions-Polymerisation auch Umesterungen klassische Nebenreaktionen. Diese können sowohl intramolekular durch

sogenanntes „backbiting“ auftreten, was zu Makrocyclen und kürzeren Ketten führt, als auch intermolekular, was zu einer Redistribution der Ketten führt.<sup>48,60</sup>

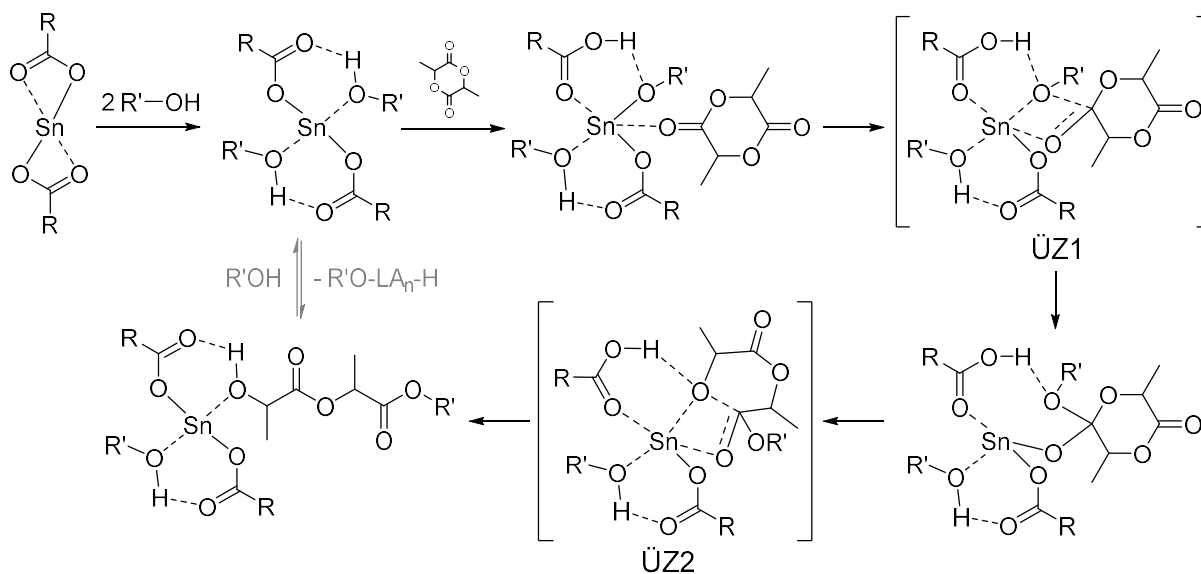


Abbildung 6: Koordinations-Insertions-Mechanismus nach RYNER *et al.*<sup>59</sup> am Beispiel der Reaktion von SnOct<sub>2</sub>, eines Alkohols (R'-OH) und Lactid. Der Alkylrest von SnOct<sub>2</sub> wurde mit R abgekürzt.

#### 4.1.2 Polykondensation

Die Polykondensation ist eine Stufenwachstumsreaktion. Hierbei verknüpfen sich Monomere zu Polymerketten durch die Reaktion zweier reaktiver, funktioneller Gruppen A und B unter Abspaltung (Kondensation) kleiner Moleküle wie Wasser, Methanol oder Chlorwasserstoff. Polykondensationen von Alkoholen mit Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Gruppen sind Gleichgewichtsreaktionen und verlaufen entropisch neutral. Um hohe Umsätze zu ermöglichen kann das Gleichgewicht durch das Abtrennen der Kondensate stark auf die Produktseite verschoben werden. Der Umsatz  $p$  kann durch Anzahl an reaktiven Gruppen (äquimolares Verhältnis von A und B vorausgesetzt) zu Beginn der Reaktion ( $N_0$ ) und zum Zeitpunkt  $t$  ( $N_t$ ) mit Gleichung (1) beschrieben werden.

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (1)$$

Grundsätzlich wird bei Stufenwachstumsreaktionen zwischen zwei Monomertypen unterschieden. Zum einen Monomere mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen (A-B) und zum anderen zwei unterschiedliche Monomere mit jeweils zwei gleichen funktionellen Gruppen (A-A und B-B). Während bei A-B Monomeren ein stöchiometrisches Verhältnis der funktionellen Gruppen von der Einwaage unabhängig ist, muss bei A-A/B-B Monomeren die Stöchiometrie präzise eingestellt werden. Meistens sind alle Monomereinheiten gleich reaktiv und die Kondensation erfolgt nach rein statistischer Wahrscheinlichkeit. Einen Zusammenhang

zwischen dem Umsatz  $p$  und dem Polymerisationsgrad  $P_n$  liefert die CAROTHERS-Gleichung. Für ein A-B System ist sie durch Gleichung (2) beschrieben.

$$P_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p} \quad (2)$$

Somit erfordert es sehr hohe Umsätze um die gebildeten Oligomere und Präpolymere zu hochmolekularen Ketten zu kondensieren.

Bei A-A/B-B Systemen ist das Verhältnis der funktionellen Gruppen stark von der Einwaage abhängig. Ein stöchiometrisches Ungleichgewicht der Anzahl an A-A Monomeren  $N_A$  und B-B Monomeren  $N_B$  kann durch den Unstöchiometrieffaktor  $r$  nach Gleichung (3) einbezogen werden.

$$r = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{mit } r < 1 \quad (3)$$

Unter Einbezug des Faktors  $r$  in die CAROTHERS-Gleichung ergibt sich für A-A/B-B Systeme ein Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad  $P_n$  und Umsatz  $p$  nach Gleichung (4).

$$P_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (4)$$

Die CAROTHERS-Gleichung ist in Abbildung 7 für unterschiedliche Unproportionalitätsfaktoren  $r$  graphisch dargestellt. Für den Fall  $r = 1$  sind die Gleichungen (2) und (4) äquivalent.<sup>61</sup>

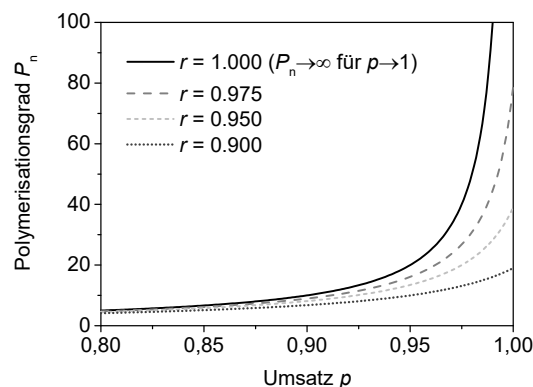


Abbildung 7: Graphische Darstellung des Polymerisationsgrades  $P_n$  gegen den Umsatz  $p$  unter Annahme unterschiedlicher Unproportionalitätsfaktoren  $r$  nach der CAROTHERS-Gleichung (4).

Die Graphik verdeutlicht, dass selbst bei perfekter Stöchiometrie ( $r = 1$ ) der Polymerisationsgrad erst bei einem hohen Umsatz deutlich ansteigt. Gleichzeitig ist veranschaulicht, dass selbst bei kleinen Abweichungen von einer äquimolaren Stöchiometrie beider Edukte, der Polymerisationsgrad bei hohen Umsätzen drastisch abnimmt.

Durch die entropisch neutrale Bruttoreaktionsgleichung ist keine stark negative Reaktionsenthalpie nötig. Polykondensationen von Diolen mit Dicarbonsäuren bzw. Diestern sind daher meistens kinetisch kontrolliert, nicht thermodynamisch. Dabei laufen Polykondensationsreaktionen säurekatalysiert ab, entweder intern durch funktionelle Gruppen der Monomere katalysiert (Selbstkatalyse) oder extern durch die Zugabe eines Katalysators (Fremdkatalyse). Selbstkatalyse tritt bei der Reaktion von Diolen und Dicarbonsäuren auf, bei welchen die Carbonsäure katalytisch wirkt. Als Fremdkatalysatoren wirken Säuren wie beispielsweise *p*-Toluolsulfonsäure.<sup>62–64</sup> In beiden Fällen läuft die Reaktion nach dem Mechanismus der FISCHER-Veresterung ab (Abbildung 8).<sup>65</sup>

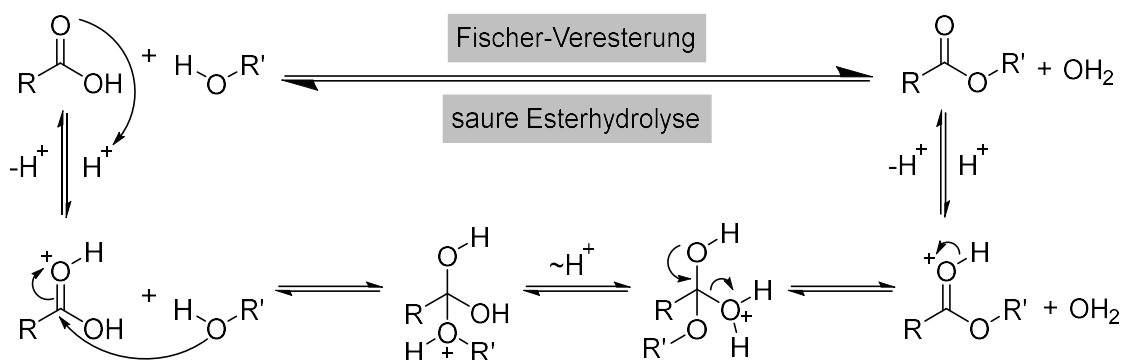


Abbildung 8: Reaktionsmechanismus der FISCHER-Veresterung (von links nach rechts) und der sauren Esterhydrolyse (von rechts nach links). Adaptiert von <sup>65</sup>.

Aus kinetischer Sicht ist die Fremdkatalyse zu bevorzugen, da der Polymerisationsgrad bei hohen Umsätzen schneller ansteigt.<sup>61</sup> Säuren als Polykondensationskatalysatoren haben allerdings den Nachteil, dass sie wenig selektiv sind und zahlreiche Nebenreaktionen auftreten.<sup>66</sup> Frühe Organometall- und Oxid-Katalysatoren basierten vorwiegend auf Zinn<sup>67</sup>, Zink<sup>66</sup>, Antimon<sup>68,69</sup> und Titan<sup>67–70</sup>. In modernen Polykondensationsreaktionen von Polyestern werden fast ausschließlich Titanalkoxiden, wie beispielsweise Titanatetrabutanolat, aufgrund ihrer hohen Aktivität eingesetzt.<sup>66,71</sup>

Nach PILATI *et al.* entspricht der Reaktionsmechanismus der Titanalkoxid-katalysierten Polyesterbindung eines Diols mit einer Disäure einer Kombination aus interner Säurekatalyse und externer Metall-Katalyse nach einem Umesterungs-Mechanismus.<sup>70</sup> Der postulierte Reaktionsmechanismus wurde am Beispiel von 1,4-Butandiol (B) und Bernsteinsäure (S) in Abbildung 9a dargestellt. Dabei koordiniert der Titan-Katalysator eine Estercarbonyl-Gruppe eines zuvor autokatalytisch gebildeten Oligomers/(Prä-)Polymers. Ein weiteres (Prä-)Polymer reagiert nun mit der koordinierten Estergruppe zu einem instabilen Intermediat, welches zu B und einem stabilen Polymer zerfällt.<sup>71</sup> Die Triebkraft liefert der Entzug von B unter Vakuum aus dem Reaktionsmedium. Ein weiteres, mechanistisches Kondensations-Modell wurde von

CHEN *et al.* vorgeschlagen und experimentell untermauert.<sup>72</sup> Der postulierte Mechanismus wurde ebenfalls am Beispiel von B und S in Abbildung 9b dargestellt. In einem ersten Schritt reagiert Bernsteinsäure mit dem Ti-Katalysator zu einem schnell generierten Komplex (I) unter Ausbildung einer koordinativen Bindung des Titan-Zentrums mit Carbonyl-Sauerstoff und einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Säureproton und Sauerstoff-Atom des Ti-Alkoxids. Durch diese Koordination im Komplex (I) nimmt die Elektronegativität des Carbonyl-Kohlenstoffs ab, wodurch eine Reaktion mit B zu Komplex (II) möglich wird. Dabei bildet sich eine koordinative Bindung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoff und dem Hydroxyl-Sauerstoff von B aus, sowie eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Hydroxyl-Sauerstoff von S und dem Hydroxyl-Wasserstoff von B. Der Monoester von B und S bildet sich nun durch Reorganisation der Bindungsverhältnisse. Die Triebkraft hierfür liefert das den Komplex (II) und das Reaktionsmedium verlassende Wasser. Während der Umesterungs-Mechanismus gut auf metallkatalysierte Reaktionen von Diolen mit Diestern angewendet werden kann, ist die mechanistische Lage für die Reaktion von Diolen und Disäuren nicht vollends klar. In der praktischen Umsetzung werden aber häufig in einem ersten Schritt Präpolymere durch Selbstkatalyse gebildet, welche in einem zweiten Schritt unter Katalysatorzugabe zu hochmolekularen Polyestern umgesetzt werden, da zu große Mengen freigesetztes Wasser Titanalkoxid-Katalysatoren desaktivieren können.<sup>73</sup>



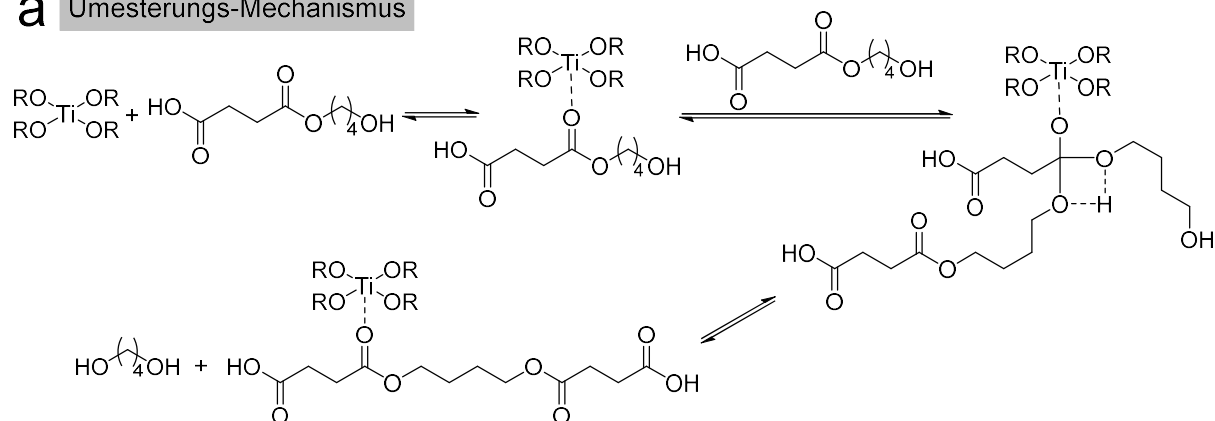
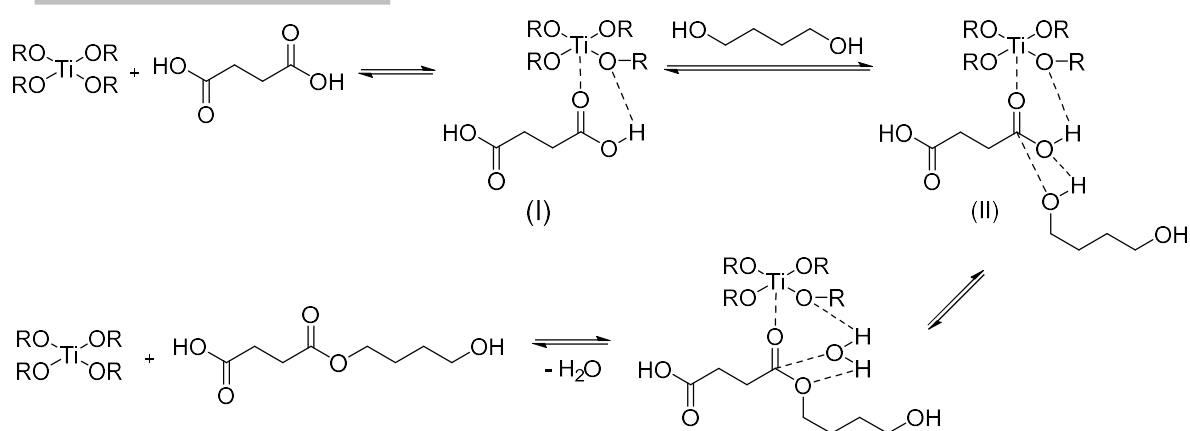
**a Umesterungs-Mechanismus****b Veresterungs-Mechanismus**

Abbildung 9: (a) Umesterungs-Mechanismus nach PILATI *et al.*<sup>70</sup> und (b) Veresterungs-Mechanismus nach CHEN *et al.*<sup>72</sup> am Beispiel der Titanalkoxid-katalysierten Polykondensation von 1,4-Butandiol und Bernsteinsäure.

## 4.2 Bioabbaubare Polymere

Kunststoffe sind ein fester Bestandteil unseres modernen Lebens und sind in fast allen Marktsegmenten vertreten. Heutzutage gibt es für viele herkömmliche Kunststoffe und Anwendungen eine bio-Kunststoff-Alternative. Biokunststoffe sind Kunststoffe, die entweder biobasiert, biologisch abbaubar oder beides sind.<sup>24</sup> Häufig haben sie die gleichen oder ähnliche Eigenschaften wie herkömmliche Kunststoffe, bieten aber zusätzliche Vorteile, wie eine geringere CO<sub>2</sub>-Bilanz, eine effizientere Ressourcennutzung durch geschlossene Rohstoffkreisläufe oder zusätzliche Optionen für Abfallmanagement. Um Verwechslungen aufgrund der ähnlichen Begrifflichkeiten zwischen „bio-Kunststoffen“, „bio-basierten“ Kunststoffen und „bio-abbaubaren“ Kunststoffen vorzubeugen soll hier eine klare Abgrenzung getroffen werden. Dabei soll die Visualisierung in Abbildung 10 beitragen. Biobasierte Kunststoffe werden auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt. Dieser Begriff kennzeichnet den Ursprung der Rohstoffe, gibt aber keine Auskunft über die biologische Abbaubarkeit der Polymere. Bioabbaubare Kunststoffe können sowohl auf nachwachsenden, als auch auf fossilen Rohstoffen basieren. Ob ein Kunststoff biologisch abbaubar ist, wird maßgeblich durch dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften, sowie durch die herrschenden Umwelteinflüsse bestimmt, nicht aber durch dessen Herkunft.

Nach der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) wird ein biologisch abbaubares Polymer als „Polymer, das durch biologische Aktivität abgebaut werden kann, wobei der Abbau mit einer Verringerung seiner Molmasse einhergeht“ definiert.<sup>74</sup> Weitere Definitionen beinhalten die Mineralisierung des abzubauenden Materials durch Mikroorganismen zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und Biomasse (sowie weiterer niedermolekularer Verbindungen, je nach Sauerstoff-Verfügbarkeit).<sup>75–77</sup> Auf Bioabbaubarkeit wird genauer in Kapitel 4.2.3 eingegangen.

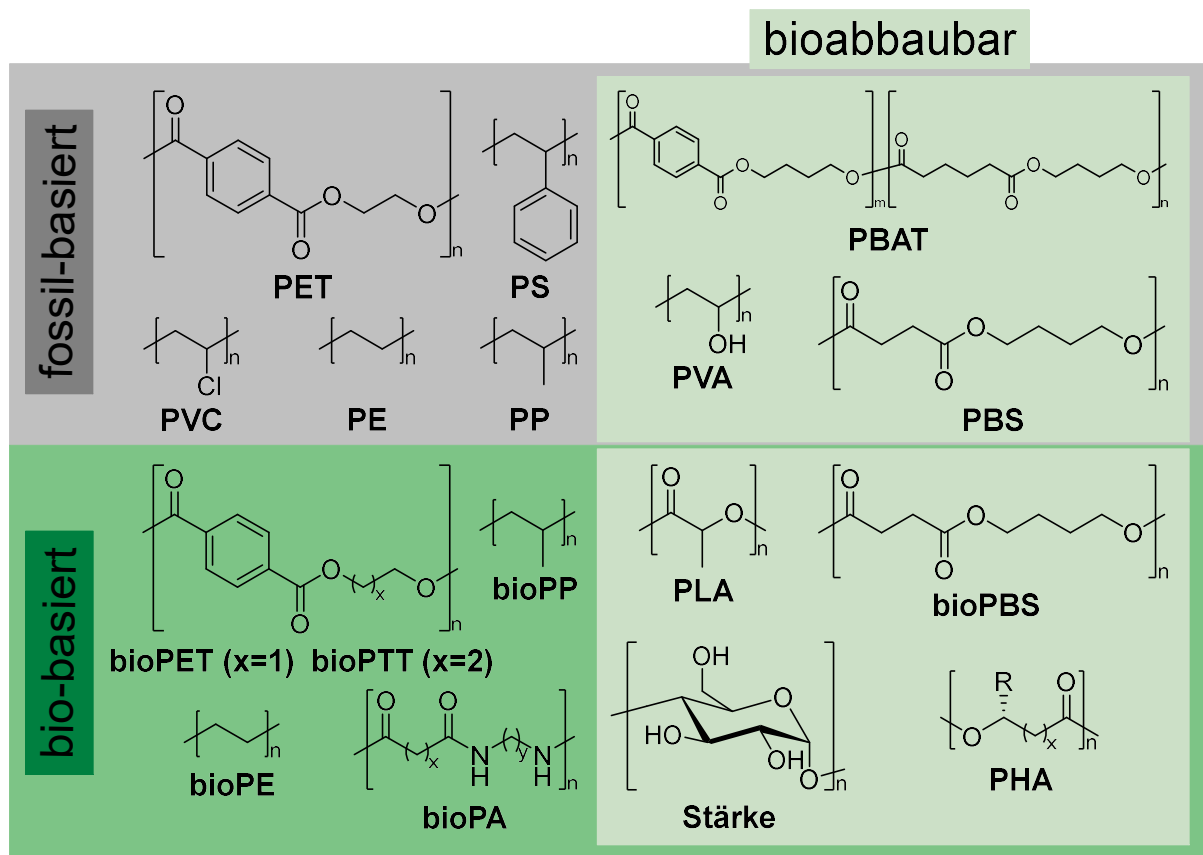


Abbildung 10: Exemplarische Abgrenzung zwischen biobasierten und bioabbaubaren Polymeren. PET, Poly(ethylenterephthalat); PS, Poly(styrol); PVC, Poly(vinylchlorid); PE, Poly(ethylen), PP, Poly(propylen); PBAT, Poly(butylendipat-*co*-butylenterephthalat); PVA, Poly(vinylalkohol); PBS, Poly(butylensuccinat); PTT, Poly(trimethylenterephthalat); PA, Polyamid; PLA, Poly(lactid); PHA, Polyhydroxialkanoate.<sup>78,79</sup>

Die wichtigste Stoffklasse biologisch abbaubarer Polymere stellen Polyester dar, wie in Kapitel 3 bereits beschrieben wurde. Daher soll im Folgenden näher auf die für diese Arbeit wichtigen, kommerziellen Polyester eingegangen werden.

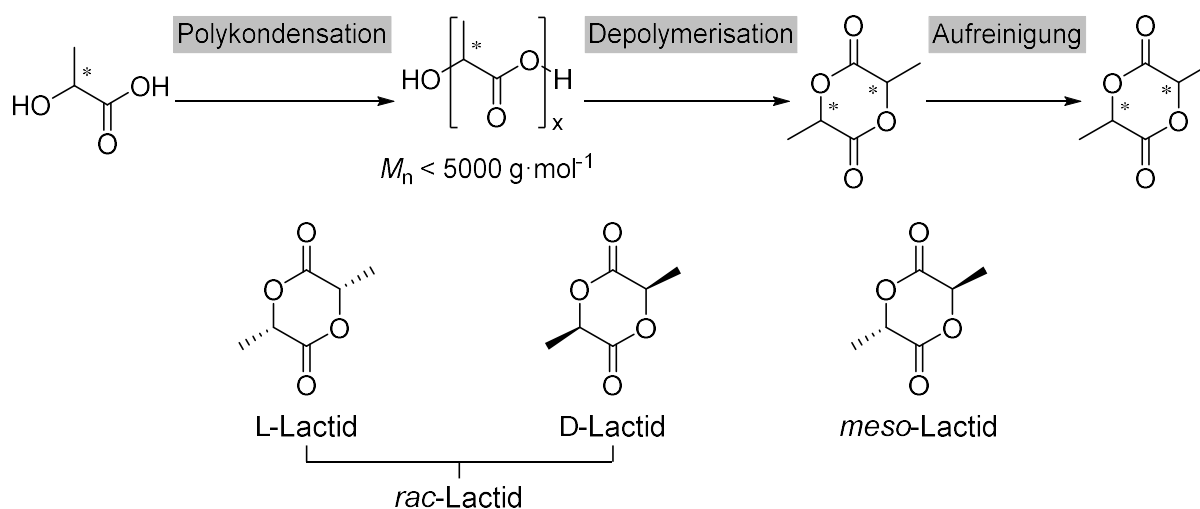
#### 4.2.1 Poly(lactid) und Copolymere

Eines der wichtigsten biobasierten und bioabbaubaren Polymere ist Poly(lactid) (PLA). Es wurde erstmals 1845 von PELOUZE durch Kondensation von Milchsäure zu Oligomeren und niedermolekularen Polymeren erhalten.<sup>80</sup> 1932 wurde PLA erstmals von CAROTHERS *et al.* aus Lactid hergestellt, was zu dessen ersten Patentierung durch DuPont führte.<sup>81–85</sup> Anfang der 1990er Jahre gelang Cargill der Durchbruch mit der Synthese von hochmolekularem PLA durch ROP von L-Lactid im industriellen Maßstab, was dessen Kommerzialisierung einleitete.<sup>86</sup> Die chemische Struktur von PLA und einem Copolymer mit Glycolid (PLGA) ist in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Chemische Struktur von Poly(lactid) (PLA) und Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA).

Lactid ist das cyclische Dimer der Milchsäure und wird industriell aus dieser hergestellt. Gegenüber der chemischen Herstellung dominiert die mittlerweile kostengünstigere, biotechnologische Herstellung von Milchsäure durch Fermentation von Kohlenhydraten, auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen.<sup>87,88</sup> Dabei können Bakterien wie *Lactobacilli* beide Enantiomere mit hoher Selektivität liefern.<sup>89</sup> Durch Polykondensation wird Milchsäure zu niedermolekularem PLA ( $\bar{M}_n < 5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) umgesetzt, welches in einem weiteren Schritt thermisch im Vakuum durch Depolymerisation (*backbiting*) in Anwesenheit von Metallverbindungen zu Lactid cyclisiert und aufgereinigt wird.<sup>88,90–92</sup> Diese Syntheseroute ist zusammen mit den Stereoisomeren von Lactid in Abbildung 12 dargestellt. Die stereoisomeren Formen von Lactid sind L-, D-Lactid ( $T_m = 95 - 98 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und *meso*-Lactid ( $T_m = 53 - 54 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich ist das Racemat ( $T_m = 122 - 126 \text{ }^\circ\text{C}$ , äquimolar) erhältlich.<sup>92</sup>

Abbildung 12: Syntheseroute von Milchsäure zu Lactid und Strukturformeln der Stereoisomere L-Lactid [(S,S)-Lactid], D-Lactid [(R,R)-Lactid] und *meso*-Lactid beziehungsweise (S,R)-Lactid.<sup>92</sup>

Die Stereochemie des eingesetzten Lactids bestimmt maßgeblich die Eigenschaften des resultierenden PLA. Poly(L-lactid) (PLLA) und Poly(D-Lactid) (PDLA) sind semikristalline Polyester mit einem Schmelzpunkt bei etwa  $173 - 178 \text{ }^\circ\text{C}$  und weisen einen  $T_g$  bei  $60 - 65 \text{ }^\circ\text{C}$  auf.<sup>93</sup> Mit abnehmender optischer Reinheit der Monomere sinkt auch die Kristallinität und der Schmelzpunkt ab.<sup>92</sup> Poly(DL-Lactid) (PDLLA) ist aufgrund der ataktischen Taktizität amorph mit einem  $T_g$  bei  $55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>93</sup> Es kann sowohl aus *meso*- als auch aus *rac*-Lactid hergestellt

werden.<sup>92</sup> Interessanterweise erhöht sich der Schmelzpunkt einer 1:1 Mischung aus isotaktischem PLLA und PDLA auf bis zu 230 °C, was auf die Bildung eines Stereokomplexes zurückzuführen ist. Der  $T_g$  bleibt dabei unverändert.<sup>94</sup> Die mechanischen Eigenschaften von PLLA lassen sich grob mit denen von Polystyrol vergleichen. Es weist einen E-Modul im Bereich 2.7 – 4.0 GPa bei einer Bruchdehnung von weniger als 10 % und eine Zugfestigkeit von 47.6 – 64.8 MPa auf.<sup>90,93</sup> E-Modul und Zugfestigkeit von PDLLA liegen, bei vergleichbarer Bruchdehnung, etwas unterhalb von PLLA.<sup>93</sup>

PLLA kann durch klassische, formgebende Verfahren wie Extrusion, Spritzguss, Blasformen, Thermoformen und Faserspinnen verarbeitet werden.<sup>95</sup> Dabei kann durch das Einführen geringer Mengen an Verzweigungen und D-Isomer oder durch Steuerung der Molekulargewichtsverteilung, sowie durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln die Verarbeitbarkeit auf den entsprechenden Prozess angepasst werden. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit von PLA in Kompost oder *in vivo* findet es in vielen Bereichen Anwendung, wie beispielsweise der Verpackungsindustrie, dem Agrarsektor, in Papierbeschichtungen, in Filmen oder Fasern, Haushaltsprodukten, Einwegartikeln und Medizinprodukten.<sup>96,97</sup> Vor allem für medizinische Anwendungen kann das Abbauprofil durch Copolymerisation verschiedener Isomere, mit Glycolid oder anderer cyclischer Monomere eingestellt werden.<sup>93,98,99</sup> Den schnellsten Abbau zeigt hierbei amorphes PLGA, welches *in vitro* und *in vivo* in wenigen Wochen bis Monaten, je nach Zusammensetzung, vollständig zu Milchsäure und Glycolsäure abgebaut wird.<sup>93,100</sup> Die Abbauprodukte können vom Körper verstoffwechselt werden.<sup>93</sup> PLGA wird wie PLA durch ROP von Glycolid und L-Lactid bzw. DL-Lactid hergestellt.<sup>101</sup> Je nach Zusammensetzung weist es einen  $T_g$  zwischen dem von PLA und dem von Poly(glycolid) (PGA) bei 25 – 35 °C auf.<sup>102,103</sup> Amorphes PLGA mit einer äquimolaren Zusammensetzung von DL-Lactid und Glycolid zeigt einen  $T_g$  im Bereich 45 – 50 °C, einen E-Modul von etwa 2.0 GPa, eine Bruchdehnung im Bereich 3 – 10 % und wird in 1 – 2 Monaten vollständig vom Körper resorbiert.<sup>93</sup> In Kapitel 4.2.3 wird genauer auf die Bioabbaubarkeit eingegangen.

#### 4.2.2 Poly(butylensuccinat) und Copolymere

Poly(butylensuccinat) (PBS), sowie dessen Copolymer Poly(butylensuccinat-co-butylendipat) (PBSA), sind kommerziell hergestellte, aliphatische, semikristalline (Co-)Polyester und zeichnen sich durch exzellente Verarbeitbarkeit, gute mechanische Eigenschaften, chemische Beständigkeit, sowie biologische Abbaubarkeit aus.<sup>104</sup> Die chemische Struktur von PBS und PBSA wurde in Abbildung 13 dargestellt.

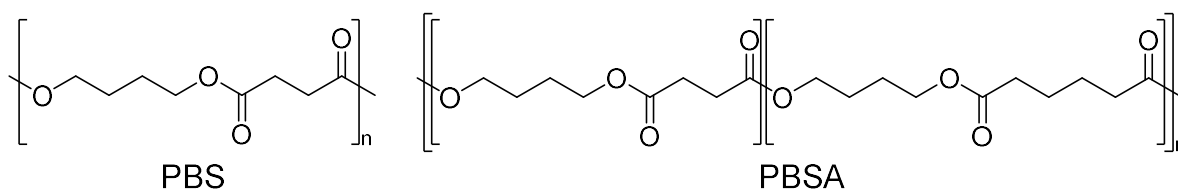


Abbildung 13: Chemische Struktur von Poly(butylensuccinat) (PBS) und Poly(butylensuccinat-co-butylendipat) (PBSA).

PBS und PBSA werden durch Schmelzpolykondensation aus 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure und Adipinsäure, im Fall von PBSA, hergestellt. Während diese Monomere schon lange in großen Mengen petro-basiert zur Verfügung stehen, haben Entwicklungen in der Fermentations-Technologie in den 2000ern zu dessen biobasierter Produktion im industriellen Maßstab geführt.<sup>105–108</sup> Dabei können Maisstärke, Molke, Zuckerrohrmelasse, Glycerin oder Holzhydrolysate durch bakterielle Fermentation in Bernsteinsäure mit hohen Ausbeuten und geringen Nebenproduktanteilen umgewandelt werden.<sup>108–111</sup> Adipinsäure kann teilweise oder vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden.<sup>112–114</sup> 1,4-Butandiol kann aus biobasierter Bernsteinsäure durch direkte Reduktion erhalten werden.<sup>115–117</sup> Eine direkte Synthese durch Fermentation von Zuckern ist ebenfalls möglich.<sup>117,118</sup> Dies macht eine vollständig biobasierte Produktion von PBS bzw. eine Erhöhung des biobasierten Anteils nicht nur aus Marketing-Sicht zukünftig attraktiv.

PBS Homo- und Co-Polyestern werden aus Disäuren und Diolen in einem meist zweistufigen Prozess in Schmelze hergestellt. In einem ersten Schritt werden durch Veresterung oder Umesterung Oligomere bei Temperaturen von 160 – 225 °C gebildet. Im zweiten Schritt findet die Polykondensation bei einer Erhöhung der Temperatur in den Bereich 210 – 250 °C unter Vakuum statt.<sup>119–123</sup> Dabei sind Titanalkoxide, wie Titantrabutanolat, bei weitem die meistgenutzten modernen Katalysatoren und ermöglichen hohe Molmassen.<sup>122–125</sup> Der Schmelzpunkt liegt bei linearem PBS bei etwa 114 °C, bei PBSA (~25 mol-% Adipat) bei etwa 96 °C. Die Glasübergangstemperatur von PBS liegt bei –32 °C, die von PBSA (~25 mol-% Adipat) bei –45 °C.<sup>104</sup> Die Regelmäßigkeit der Hauptkette ist ein wichtiger Parameter für die Fähigkeit des Polymers zu kristallisieren. PBS weist aufgrund seiner regelmäßigeren Kettenstruktur eine höhere Kristallinität als PBSA und Poly(butylendipat) (PBA) auf. Dabei wurden Minimalwerte für Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie (als Relativwert für die Kristallinität) für etwa gleiche molare Anteile beider Säuren registriert, welche zu beiden Seiten der Komposition ansteigt. Dies ist ebenfalls mit einer Änderung der Kristallstruktur bei ähnlichen Kompositions-Anteilen verbunden.<sup>61,123</sup>

PBS weist ähnliche mechanische Eigenschaften wie Polyolefine auf. Die Zugfestigkeit von PBS liegt dabei zwischen der von PE und PP, die Steifigkeit zwischen LDPE und HDPE.<sup>126</sup>

PBS und PBSA sind klassische Thermoplasten und können durch herkömmliche Verfahren wie Extrusion, Spritzguss, Blasformen zu Formkörpern, Folien, Schäumen, mono- und multi-Filamenten verarbeitet werden. Durch geringen Zusatz an Comonomer mit drei oder mehr Alkohol-Gruppen während der Synthese konnten langkettenverzweigte Polymere mit höherer Schmelzspannung und Kristallisationstemperatur erhalten werden, was eine bessere Verarbeitung von Folien ermöglichte.<sup>104</sup> Diese Produkte finden vorwiegend Anwendung in der Verpackungsindustrie, als Lebensmittelverpackung oder für Einwegverbrauchsgegenstände. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit in Kompost, feuchter Erde, Belebtschlamm von Kläranlagen, Frischwasser und Meerwasser finden PBS und PBSA auch im Agrarsektor, zum Beispiel als Mulchfilme, Anwendung.<sup>104,127,128</sup> In Kapitel 4.2.3 wird genauer auf die Bioabbaubarkeit eingegangen.

### **4.2.3 Abbaumechanismen**

Der Abbau von Polyestern kann durch physikalische, chemische und biologische Einflüsse erfolgen. Der Abbau von Makromolekülen durch die Einwirkung von Mikroorganismen wird dabei als biologischer Abbau bezeichnet.<sup>77</sup> Dieser kann vereinfacht in zwei konsekutive Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt findet eine Fragmentierung des Materials statt. Abiotische Faktoren wie mechanische Einwirkungen, thermo- und photooxidative Prozesse in Anwesenheit von Hitze/Licht und Sauerstoff oder chemische Hydrolyse führen makroskopisch zu einer Schwächung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe und zu deren Fragmentierung, was mit einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche verbundenen ist.<sup>129,130</sup> Auf molekularer Ebene führen Hydrolyse und oxidative Prozesse zur Spaltung des Polymerrückgrats und der Bildung kürzerer Kettenfragmente. Biotische Faktoren wie die hydrolytische Kettenspaltung durch extrazelluläre Enzyme, welche von oberflächenbesiedelnden Mikroorganismen freigesetzt werden, tragen ebenfalls dazu bei.<sup>130,131</sup> Dies ist auch mit einer Erhöhung an polaren funktionellen Gruppen und einer Verringerung von Diffusionsbarrieren für Wasser oder anderer polarer Moleküle verbunden. Im zweiten Schritt findet Mineralisierung statt. Dabei werden Mono- und Oligomere bzw. Kettenfragmente von Mikroorganismen, wie Bakterien, Pilzen oder Algen, internalisiert, verstoffwechselt (Bioassimilation) und zu kleinen anorganischen Molekülen mineralisiert.<sup>132</sup> Der biologische Abbau erfolgt unter zwei verschiedenen Bedingungen, je nach Sauerstoffverfügbarkeit. In Anwesenheit von Sauerstoff findet aerober Abbau statt, bei welchem hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, Wasser und Biomasse gebildet wird. Unter Sauerstoffausschluss findet anaerober Abbau statt. Hier wird neben Kohlenstoffdioxid, Wasser und Biomasse auch Methan

gebildet.<sup>133,134</sup> Der zweistufige Prozess des biologischen Abbaus auf molekularer Ebene wurde in Abbildung 14 veranschaulicht.

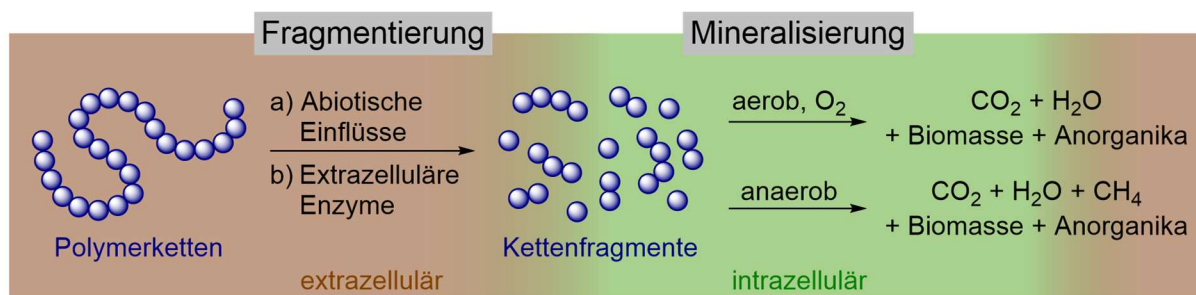


Abbildung 14: Zweistufige Darstellung des vollständigen, biologischen Abbauprozesses von Polymerketten auf molekularer Ebene bestehend aus Fragmentierung und Mineralisierung durch Mikroorganismen unter aeroben und anaeroben Bedingungen.

Heutzutage haben viele nationale und internationale Einrichtungen wie das Deutsche Institut für Normung e. V. (DIN), die *American Society for Testing and Materials* (ASTM), die *Japanese Standards Association* (JSA), das Europäische Komitee für Normung (EN), die *International Organization for Standardization* (ISO) und die *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD) Definitionen bezüglich biologischer Abbaubarkeit und Testmethoden zu deren Untersuchung entwickelt, welche die Grundlage für Zertifizierungen von Materialien bilden. Diese beinhalten unter anderem den Abbau in unterschiedlichen Umweltkompartimenten wie wässrigen Medien<sup>135–137</sup>, Böden<sup>138,139</sup> und Kompost<sup>140–142</sup>.

#### 4.2.3.1 Chemische und enzymatische Hydrolyse

Die abiotische, chemische Hydrolyse von Polyestern wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Die offensichtlichsten sind dabei die chemische Funktionalität des Polymers und die Abbaubedingungen (Temperatur, pH-Wert, Druck, Feuchtigkeit, Sauerstoff, Konzentration, Zeit), aber auch die makromolekulare Architektur (Konstitution, Konfiguration bzw. Taktizität, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungsgrad), Morphologie (Kristallinität, Phasenstruktur, Gestalt und Orientierung übermolekularer Strukturen), sowie das Vorhandensein von Restmonomeren und Additive beeinflussen die Abbaugeschwindigkeit.<sup>143,144</sup> Der wichtigste Unterschied zwischen der Esterhydrolyse von Polymeren in Lösung (homogen) und *bulk*-Polymeren (heterogen) ist die molekulare Mobilität. Eine eingeschränkte Molekülbeweglichkeit bedeutet, dass im *bulk* die Diffusion von Wasser und Reaktanten begrenzt ist. Daher kann der hydrolytische Abbau in Polymersystemen in *bulk* als eine Kombination aus Diffusion von Wasser in ein *bulk*-Material und der zufälligen Spaltung von hydrolysierbaren Bindungen angesehen werden. Prinzipiell kann der hydrolytische Abbau von Polymeren über zwei Mechanismen erfolgen: Masse-Erosion (*bulk*-Erosion) und Oberflächen-Erosion (Abbildung 15). Hierbei soll darauf hingewiesen werden,



dass die Begriffe „(Bio-)Abbau“ beziehungsweise engl. „(bio-)degradation“ sich eher auf Bindungsspaltung auf molekularer Ebene beziehen [(bio-)chemischer Prozess], während der Begriff „Erosion“ als Materialabbau bzw. Massetransport im makroskopischen Sinne gesehen werden kann (physikalisches Phänomen basierend auf Lösungs- und Diffusionsprozessen).<sup>145</sup>

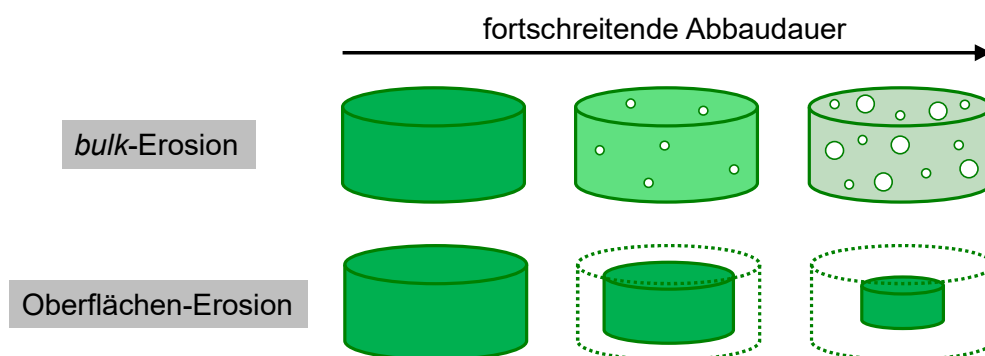


Abbildung 15: Schematische Darstellung der *bulk*- und Oberflächen-Erosion während des hydrolytischen Polymerabbaus.

Diese beiden Mechanismen repräsentieren zwei Grenzfälle und laufen parallel zueinander ab.<sup>146</sup> Die vorherrschende Art des Abbaus wird bestimmt durch die Beziehung zwischen der Zeit, die für die Hydrolyse von Oberflächenpolymerketten in kleine, lösliche Bestandteile benötigt wird ( $t_E$ ) und der Zeit, die für Wasserdiffusion in das Polymer-*bulk* benötigt wird ( $t_D$ ). Letztere hängt stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials ab (Dichte, Kristallinität, Hydrophobizität, Phasenverhalten etc.).<sup>147</sup> *Bulk*-Erosion ist durch eine höhere Wasserdiffusionsrate im Vergleich zur Esterhydrolyserate gekennzeichnet ( $t_D \gg t_E$ ), was zu einer Sättigung der Probe durch das Abbaumedium und zu einem nichtlinearen Massenverlust über die Zeit führt (Abbildung 15, oben).<sup>147</sup> Ein weiteres wichtiges Merkmal der *bulk*-Erosion ist das Auftreten von autokatalytischen Effekten als Folge der Akkumulation von Abbauprodukten (Carbonsäuren), wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben (Abbildung 8, saure Esterhydrolyse). Diese Anreicherung äußert sich in Bereichen mit beschleunigtem Abbau, was zum Verlust der strukturellen Integrität und mechanischen Stabilität der Polymer-Matrix führt und letztlich zu dessen Zerfall.<sup>148,149</sup> *Bulk*-Erosion zeichnet sich durch eine kontinuierliche Molekulargewichtsverringering des *bulk*-Materials über den Abbauprozess aus, was eine Analyse mittels molekulargewichtsbestimmender Methoden ermöglicht. Zusätzlich ist ein Anstieg der Kristallinität semikristalliner Materialien zu beobachten, da Diffusion und folglich auch Hydrolyse in amorphen Domänen mit höherer Kettenmobilität schneller erfolgt.

Oberflächen-Erosion kennzeichnet eine schnellere Hydrolysegeschwindigkeit der Oberflächenpolymerketten als Wasserdiffusion in den *bulk* ( $t_D \leq t_E$ ) und drückt sich in einem linearen Massenverlust (proportional zur Oberfläche) über die Zeit aus (Abbildung 15,

unten).<sup>150–152</sup> In diesem Falle können die Abbauprodukte frei von der Polymermatrix wegdiffundieren und haben daher keine katalytische Wirkung auf den Abbau.<sup>153</sup> Daher wird bei der Oberflächen-Erosion über den Abbauprozess keine Verringerung des Molekulargewichts im *bulk*-Materials registriert.

Unter physiologischen Bedingungen (37 °C, pH = 7.4, Phosphat-Puffer-Lösung) zeichnet sich der hydrolytische PDLLA Abbau durch *bulk*-Erosion aus und zeigt einen Gewichtsverlust von etwa 90 % nach 15 Wochen.<sup>148</sup> Unter analogen Bedingungen zeigten ein thermisch gequenchtes PLLA (amorph) und ein semikristallines PLLA über zwei Jahre gerade einmal einen Gewichtsverlust von etwa 50 % (amorph) bzw. 25 % (semikristallin). Das zu Beginn des Hydrolyseexperiments amorphe PLLA kristallisierte über die Dauer des Experiments kontinuierlich nach und wies nach 90 Wochen eine Kristallinität von 49 % auf, was den Einfluss von Kristallinität auf die Hydrolysegeschwindigkeit veranschaulicht.<sup>149</sup> BAGHERI *et al.* zeigte, dass in Frischwasser bei 25 °C für PLLA ( $\bar{M}_w \sim 230000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) über den Zeitraum von einem Jahr kein relevanter Massenverlust auftrat, während ein PLGA (DL-Lactid:Glycolid, 1:1,  $\bar{M}_w \sim 38000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nach etwa 270 Tagen einen vollständigen hydrolytischen Abbau aufwies und Milchsäure als Abbauprodukt nachgewiesen wurde.<sup>154</sup> Im Vergleich hierzu ergab eine Hydrolyse von BAUTISTA *et al.* für 0.2 mm dicke PBS-Filme ( $\bar{M}_w = 112000$ ) unter physiologischen Bedingungen einen Gewichtsverlust von weniger als 5 % nach 8 Wochen. In alkalischer Puffer-Lösung (pH = 10) betrug der Gewichtsverlust bei gleichem Zeitraum und Temperatur mehr als 15 %.<sup>155</sup> CHO *et al.* verzeichnete einen Gewichtsverlust für 1 mm dicke PBS-Filme nach 9 Tagen Inkubation in 1 M NaOH bei 25 °C von etwa 3 – 8 %, abhängig von der Kristallinität bzw. Kristallmorphologie.<sup>156</sup>

Die enzymatische Hydrolyse ist definiert als die durch Enzyme katalysierte Spaltung von Bindungen einer Verbindung unter Bildung von mindestens zwei Produkten und kann mechanistisch in vier Schritte eingeteilt werden: Erstens Diffusion des Enzyms durch die Lösung zur Substratoberfläche, zweitens Adsorption und Komplexierung des Enzyms an das Substrat, drittens Katalyse der Spaltungsreaktion und viertens Diffusion der löslichen Abbauprodukte weg von der Substratoberfläche.<sup>157,158</sup> Hydrolase-Enzyme wie Lipasen, Esterasen oder Peptidasen/Proteasen werden meistens eingesetzt, um die enzymatische Hydrolyse eines synthetischen Polymers nachzuweisen.<sup>159</sup> Im Gegensatz zum chemisch hydrolytischen Abbau ist die enzymatische Hydrolyse bei synthetischen Polymeren sehr spezifisch, aufgrund der substratspezifischen Natur vieler Enzyme.<sup>158</sup> Dabei beeinflusst die Substratspezifität der Hydrolasen die beobachtete Hydrolysegeschwindigkeit enorm.<sup>160</sup> Wie auch die abiotische Hydrolyse, wird auch die enzymatische Hydrolyse stark von denselben

Faktoren der makromolekularen Architektur, Morphologie und Abbaubedingungen beeinflusst. Bei den Bedingungen kommen aber weitere Faktoren wie Nährstoffverfügbarkeit oder das Vorhandensein einer passenden mikrobiellen Population, welche die Enzyme absondern, hinzu.<sup>144,161</sup> Im Gegensatz zu den Wassermolekülen der abiotischen Hydrolyse sind die Enzyme meist zu groß, um in das Polymer-*bulk* einzudringen. Daher dominiert bei der enzymatischen Hydrolyse die Oberflächen-Erosion. Obwohl viele Enzyme sehr substratspezifisch sind (das aktive Zentrum kann nur ein bestimmtes Substrat aufnehmen), sind manche nur spezifisch für eine funktionelle Gruppe und akzeptieren Variationen um die Funktionalität herum. Ein Beispiel für funktionsgruppenspezifische Enzyme sind Lipasen, die Hydrolysen von Lipiden zu Fettsäuren und Glycerin katalysieren. Sie hydrolysieren auch aliphatischen Polyester. Je flexibler die Polyesterkette ist, desto besser passt sie in das aktive Zentrum des Enzyms. Ein ausgewogenes Verhältnis von hydrophilen und lipophilen Teilen der Polymerstruktur (abhängig vom Enzym) begünstigt die enzymatische Hydrolyse.<sup>144</sup> Im heterogenen System verfügen die Enzyme über eine hydrophobe Domäne als Bindungsstelle an hydrophobe Substrate, zusätzlich zu der katalytischen Domäne, dem aktiven Zentrum.<sup>162,163</sup> Aufgrund der hohen Spezifität der aktiven Zentren gibt es zwei Arten der hydrolytischen Kettenspaltung, nämlich an zufälligen Punkten entlang der Polymerkette (endo-Typ Spaltung) oder an den Enden der Polymerkette (exo-Typ Spaltung). Die hydrolytische Esterspaltung durch Lipasen oder PHA-Depolymerasen beruht hauptsächlich auf der endo-Typ Spaltung und ist daher nicht vom Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung abhängig.<sup>144,164</sup>

Abbildung 16 zeigt die Beziehung zwischen den Substratspezifitäten von Proteasen, PHB-Depolymerase und Lipasen auf den hydrolytischen Abbau von Polyestern. Serinproteasen, PHB-Depolymerasen und Lipasen sind Enzyme vom endo-Typ und hydrolysieren Bindungen zufällig entlang der Hauptkette des Polymers.<sup>165</sup> Die optisch aktiven Polymere PLLA und Poly(D-3-hydroxybutyrat) (D-P3HB) werden hauptsächlich durch spezifische Enzyme, Serinproteasen<sup>166-169</sup> und PHB-Depolymerase<sup>162</sup>, mit hoher Aktivität abgebaut. Polyester mit einer großen Anzahl an Methylen-Gruppe ( $\geq 3$  bzw.  $\geq \gamma$ -Ester), sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ester-Polymere mit niedrigem Schmelzpunkt und ohne einheitliche Stereochemie am stereogenen Zentrum sind durch Lipasen mit hoher Aktivität hydrolysierbar. Dabei können sowohl Lipasen als auch PHB-Depolymerase Polyester mit zwei bzw. drei Methylen-Gruppen zwischen den Ester-Einheiten hydrolysieren ( $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Ester).<sup>165,170</sup> Außerdem kann PDLLA auch von Proteasen hydrolysiert werden, allerdings in geringerem Maße.<sup>171</sup>

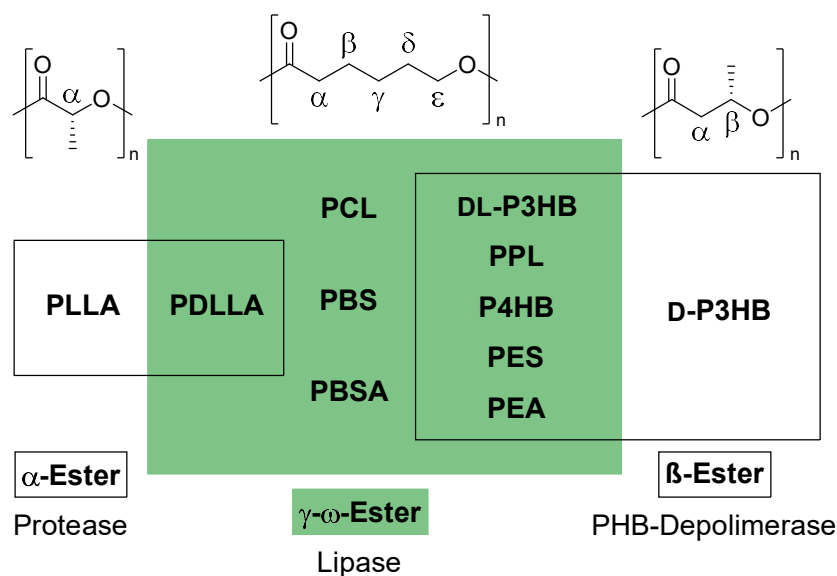


Abbildung 16: Schematische Darstellung von Enzymen und dadurch hydrolysierbare Polyester. Abkürzungen: Poly(L-Lactid) (PLLA), Poly(DL-Lactid) (PDLLA), Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL), Poly(butylensuccinat) (PBS), Poly(butylensuccinat-*co*-butylenadipat) (PBSA), Poly(D,L-3-hydroxybutyrat) (D,L-P3HB), Poly(propiolacton) (PPL), Poly(4-hydroxybutyrat) (P4HB), Poly(ethylensuccinat) (PES), Poly(ethylenadipat) (PEA), Poly(D-3-hydroxybutyrat) (D-P3HB). Adaptiert von <sup>165</sup>.

Die enzymatische Hydrolyse von PBS und PBSA ist mittlerweile gut mit einer Vielzahl an Lipasen<sup>172–180</sup>, sowie Cutinase<sup>180,181</sup> erforscht. PAN *et al.* untersuchte den Einfluss des Molekulargewichts von PBS bei der enzymatischen Hydrolyse mit einer Cutinase. Dabei wurde weniger ein Einfluss des Molekulargewichts auf die Abbauratenachgewiesen, vielmehr führte eine höhere Kristallinität zu einer verringerten Hydrolyserate.<sup>182</sup> Ebenfalls beschäftigten sich zahlreiche Arbeiten mit dem Einfluss der Struktur von Poly(alkylendicarboxylaten) auf die enzymatische Hydrolyse, wobei eine Variation der Methylengruppen vorgenommen wurde. Zwar beeinflusst die Anzahl der Kohlenstoffatome (Hydrophobizität) die enzymatische Hydrolyserate, ausschlaggebender war aber die Kristallinität und der Schmelzpunkt der Polyester. Hierbei zeigten niedriger schmelzende Polyester bei ähnlicher Kristallinität eine schnellere Hydrolyserate.<sup>179,183–188</sup> Dies trifft auch für Copolyester unter Variation ihrer Zusammensetzung zu.<sup>189,190</sup> PHB-Depolymerase zeigte bei Copolyestern aus 1,4-Butylensuccinat und 1,4-Ethylensuccinat (14 %) kaum Aktivität.<sup>191</sup>

#### 4.2.3.2 Kompostierung

Unter dem Begriff Kompostierbarkeit versteht man die vollständige, aerobe Umwandlung eines Werkstoffs oder Stoffgemisches, unter den definierten Bedingungen eines Kompostierungssystem, zu hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, Wasser und Biomasse.<sup>88,192</sup> Dies ist in der aeroben Route in Abbildung 14 dargestellt. Dabei ist die Zeitspanne klar vorgegeben und bezieht sich meist auf einen Kompostierungszyklus von wenigen Wochen bis Monaten. Beispielsweise ist ein Baumstamm biologisch abbaubar, aber nicht kompostierbar.<sup>88</sup> Die

Kompostierbarkeit von Materialien hängt neben den Abbaubedingungen auch stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der makromolekularen Architektur und der Morphologie ab. Dabei beschleunigen Faktoren wie ungesättigte Verbindungen, eine flexible Molekülstruktur, eine hohe Polarität bzw. gute Quellbarkeit und eine hohe spezifische Oberfläche die Kompostierbarkeit, während sie durch zwischenmolekulare Wechselwirkung, Kristallinität, hohe Molmassen und eine verzweigte Kettenstruktur verlangsamt wird.<sup>88</sup>

Die Zersetzung von organischer Materie im Kompost verläuft in drei Phasen: Der mesophilen Phase, der thermophilen Phase und der Abkühlungs- und Reifungsphase. In der mesophilen Phase zu Beginn der Kompostierung bauen mesophile Bakterien und Pilze lösliche und leicht abbaubare organische Materie ab. Dabei produzieren sie organische Säuren, welche den pH-Wert auf 5.0 – 5.5 sinken lassen. Es kommt zu einem starken Anstieg der Temperatur, da Wärme aus exothermen Abbaureaktionen freigesetzt wird. Der Abbau von Proteinen führt zur Freisetzung von Ammoniak und der pH-Wert steigt rasch auf 8 – 9 an. Diese Phase dauert zwischen einigen Stunden und einigen Tagen. Der Kompost tritt in die thermophile Phase ein, wenn die Temperatur 40 °C erreicht. Thermophile Bakterien und Pilze werden nun zu den vorherrschenden Spezies und die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt zu. Wenn die Temperatur 55 – 60 °C übersteigt, nehmen die mikrobielle Aktivität und Vielfalt drastisch ab. Nach der maximalen Erwärmung stabilisiert sich der pH-Wert auf einem neutralen Niveau. Die thermophile Phase kann von einigen Tagen bis zu mehreren Monaten dauern. Nachdem die leicht abbaubaren Kohlenstoffquellen aufgebraucht sind, beginnt der Kompost abzukühlen (Abkühlungs- und Reifungsphase). Nach dem Abkühlen ist der Kompost stabil. Mesophile Bakterien und Pilze tauchen wieder auf, allerdings andere, als in der ersten mesophilen Phase. Die biologischen Prozesse laufen jetzt langsam ab, aber der Kompost vererdet und reift weiter. Die Dauer der Phasen hängt von der Zusammensetzung der organischen Substanz und der Effizienz des Prozesses ab, die anhand des Sauerstoffverbrauchs bestimmt werden kann.<sup>96,193</sup> Die Kompostierung erfordert besondere Bedingungen, insbesondere in Bezug auf Temperatur, Feuchtigkeit, pH-Wert, Belüftung (Sauerstoff) und das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff (C:N), um eine optimale biologische Aktivität in den verschiedenen Phasen des Prozesses zu gewährleisten. Dabei empfiehlt COOPERBAND eine Temperatur von 43 – 66 °C, einen Feuchtigkeitsgehalt von 40 – 65 wt-%, einen pH-Wert von 5.5 – 9.0, eine Sauerstoffkonzentration von >5 % und ein C:N-Verhältnis von 20–40:1 als akzeptable Kompostierungsbedingungen. Eine Temperatur von 54 – 60 °C, einen Feuchtigkeitsgehalt von 45 – 60 wt-%, einen pH-Wert von 6.5 – 8.0, eine Sauerstoffkonzentration von >10 % und C:N-Verhältnis von 25–30:1 sei dabei optimal.<sup>194</sup> Ähnliche Bedingungen werden auch von

normierten Standardverfahren gefordert.<sup>140,142,195</sup> Innerhalb der Europäischen Union können Kunststoffe ihre Kompostierbarkeit mit dem erfolgreichen Durchlaufen der übergeordneten Norm DIN EN 13432 „Verpackung – Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau – Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen“ unter Beweis stellen.<sup>196</sup> Dabei müssen Inhaltsstoffe offengelegt und Schwermetall-Grenzwerte eingehalten werden. Es ist nachzuweisen, dass in aeroben, wässrigen Medien<sup>135,136</sup> und unter aeroben Bedingungen kontrollierter Kompostierung<sup>140</sup>  $\geq 90$  % des organischen Materials innerhalb von 6 Monaten zu CO<sub>2</sub> umgewandelt wird. Ein Test in anaeroben, wässrigen Medien ist dabei optional.<sup>137</sup> Ergänzend ist der Nachweis auf Desintegration unter Kompostierungsbedingungen im Technikums- und Labormaßstab, bei welcher nach 3 Monaten Kompostierung, gefolgt von einer Siebung mit einem 2 mm Sieb,  $< 10$  wt-% Rückstände des Materials isoliert werden dürfen.<sup>141,142</sup> Das Material darf dabei auch keine negativen Auswirkungen auf den Kompostierungsprozess haben. Final müssen Effekte des erhaltenen Komposts auf Pflanzenwachstum und die Ökotoxizität untersucht werden.<sup>197</sup>

### 4.3 Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite und Barriereigenschaften

Gängige, biologisch abbaubare Verpackungsmaterialien weisen meist schlechte Barriereigenschaften gegenüber kleinen Gasmolekülen auf. Eine hohe Sauerstoff-Barriere der Verpackung vieler Lebensmittel ist aber essentiell, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen und dadurch Lebensmittelverschwendung zu verringern.<sup>198,199</sup> Eine effiziente Methode zur Verbesserung der Barriereigenschaften von Polymeren ist das Einarbeiten von zweidimensionalen, undurchlässigen Füllstoffen wie Graphenoxid<sup>200</sup>, geschichteten Doppelhydroxiden<sup>201</sup> und Tonmineralen<sup>202</sup>. Letztere sind aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit, Umweltverträglichkeit und einfachen Verarbeitung von besonderem Interesse. Aufgrund der Hydrophobizität vieler kommerzieller bioabbaubarer Polymere ist es jedoch eine Herausforderung, hochwertige Nanokomposit-Filme zu erhalten. Gängige Verarbeitungsmethoden wie Schmelzcompoundierung, aber auch *in situ* Polymerisation, führen oft nicht zu einer vollständigen Delaminierung der Schichtsilikate und versagen, einen hohen Grad an Orientierung zu erreichen.<sup>203–206</sup> Gerade diese beiden Faktoren tragen stark zur Verlängerung des Diffusionsweges für Permeate durch den Komposit-Film bei, indem sie einen gewundenen Pfad bilden und dadurch die Barriereigenschaften verbessern. Der Diffusionsweg von Permeaten durch eine hochorientierte Nanokomposit-Schicht lässt sich nach CUSSLER's Vorschlag nicht strikt als stufenartig beschreiben. Vielmehr folgen die Permeat-Moleküle einem längeren Weg zwischen den impermeablen Füllstoffschichten und bewegen sich auch senkrecht zur Diffusionsrichtung (Abbildung 17).<sup>207</sup>

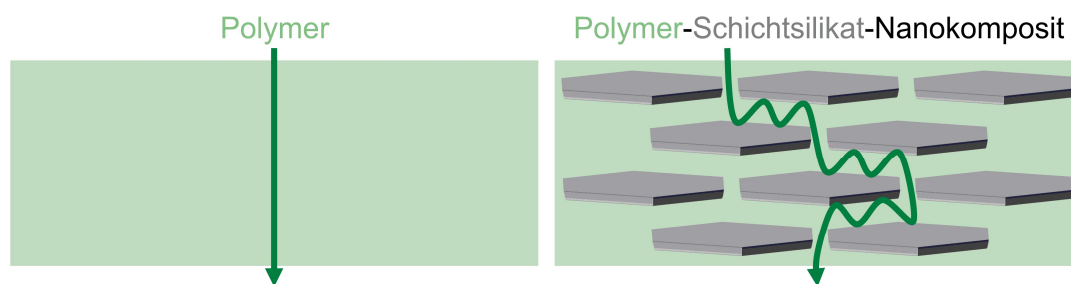


Abbildung 17: Visualisierung des Diffusionswegs von Permeaten (links) durch eine Polymer-Matrix und (rechts) durch ein Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposit (gewundener Pfad). Diffusionsrichtung von oben nach unten.

Der wichtigste Faktor ist jedoch das Aspektverhältnis (Verhältnis von lateraler Ausdehnung zur Höhe) des verwendeten Füllstoffs. Somit wird für Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite eine vollständige Exfolierung angestrebt. Um dies zu erreichen bietet sich gerade im Beschichtungsbereich das Arbeiten mit lösungsmittelbasierten Systemen an. Dabei wird der Füllstoff zuerst in einer Lösung gequollen bzw. delaminiert, was zu einer Maximierung des Aspektverhältnisses führt. Die Anwesenheit von Hilfsstoffen wie Tensiden kann dies unterstützen. Durch das Mischen mit einer Polymerlösung kann so eine stabile Polymer-Schichtsilikat-Dispersion erhalten werden. Der Hauptvorteil dieser Methode ist die relativ schnelle Exfolierung der Einzelschichten durch den Einsatz eines geeigneten Lösungsmittels.<sup>208</sup> Diese Dispersionen können nun durch unterschiedlichste Applikationstechniken wie Tauch-<sup>209,210</sup>, Raket-<sup>211</sup>, Schlitzdüsen-<sup>212,213</sup> und Sprühbeschichten<sup>202,211,214</sup> auf ein Substrat aufgebracht werden und ergeben nach Trocknung des Lösungsmittels eine interkalierte/exfolierte Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposit-Beschichtung. Hierbei soll darauf hingewiesen werden, dass, sofern organische Lösungsmittel erforderlich sind (beispielsweise bei hydrophoben Polymeren), solche Methoden aufgrund der großen Menge an benötigtem Lösungsmittel als nicht umweltfreundlich gelten.<sup>215</sup> Für wasserlösliche Polymere und dünne Beschichtungen mit geringem Wasserverbrauch gewinnen diese Methoden aber zunehmend an Bedeutung. Da in dieser Arbeit ein Sprühverfahren verwendet wurde, soll auf dieses genauer eingegangen werden. Das hier verwendete Sprühverfahren stellt eine Kombination aus Beschichtung eines Substrats mit der Polymer-Nanokomposit-Dispersion und anschließender Trocknung des Lösungsmittels dar. Da aufgrund der Verdünnung der Dispersion und der Effizienz des Trocknungsprozesses meist nur sehr dünne Schichten aufgebaut werden, kann dieser Prozess zyklisiert werden, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Für dickere Schichten ist daher ein hoher Zeitaufwand nötig.<sup>216</sup> Die homogene Trocknung der Einzelschichten nach jedem Zyklus wirkt sich hingegen vorteilhaft auf die finale Beschichtung aus, reduziert eine potentielle Versiegelung der Oberfläche und verringert benötigte Trockenzeit nach dem Beschichten.<sup>217</sup>

## 5 Zielsetzung

Diese Arbeit steht vor dem Hintergrund der ständig steigenden Kunststoffproduktion und der damit verbundenen Probleme im Abfallmanagement und der Anreicherung von Mikroplastik in der Umwelt. Sie wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereich 1357 – Mikroplastik angefertigt.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Materialien im Sinne nachhaltiger Polymerchemie zu entwickeln, die zur Vermeidung bzw. Reduzierung von persistentem Mikroplastik in der Umwelt beitragen. Insbesondere ist bei diesen Materialien ein ausgeglichenes Eigenschaftsprofil zwischen thermo-mechanischen Eigenschaften und biologischer Abbaubarkeit angestrebt. Als fokussierte Polymerklasse wurden Polyester gewählt, da die spaltbaren Esterbindungen die Grundvoraussetzungen dafür mit sich bringen. Die erhaltenen Materialien sollen beispielsweise in Lebensmittelverpackungen Anwendung finden.

Zum Erreichen dieser Ziele ist eine systematische Variation der Zusammensetzung und Struktur von potentiell biologisch abbaubaren Polyestern erforderlich, um eine Bibliothek an Polyestern mit unterschiedlicher Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur, Kristallinität, mechanischen Eigenschaften und Abbauprofil aufzubauen. In einem ersten Schritt sollen interessante Monomerbausteine identifiziert und durch (Co-)Polymerisation miteinander verknüpft werden. Im Rahmen nachhaltiger Entwicklung sollen dabei weitgehend potenziell biobasierte Monomerbausteine im Vordergrund stehen. Die erhaltenen Polyester sollen detailliert bezüglich ihrer molekularen Komposition und ihrem thermischen Verhalten analysiert werden. Anhand dieser Daten wird die Verarbeitbarkeit der Polyester überprüft, sowie relevante Prozessparameter identifiziert und optimiert, um ein konstantes und reproduzierbares Eigenschaftsprofil der erhaltenen Formteile zu gewährleisten. Dieses soll sich hauptsächlich an die Ansprüche flexibler und rigider Verpackungsmaterialien richten, da hier zum einen der größte Polymerbedarf besteht und diese zum anderen oft kurzlebig eingesetzt werden und häufig einen Eintragsweg in die Umwelt finden. Dabei sollen die mechanischen Eigenschaften und die Bildung von Überstrukturen der erhaltenen Materialien untersucht werden, um Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ziehen zu können. Diese sind essentiell für ein tieferes Verständnis der Degradation. Untersuchungen des (bio-)chemischen und biologischen Abbaubauverhaltens, sowie der Analyse und Aufklärung von zugrundeliegenden Mechanismen auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene sollen die gewonnenen Erkenntnisse abrunden.



Im Rahmen dieser Arbeit sollen folgende Forschungsfragen überprüft werden:

- (I) Können die mechanischen Eigenschaften von Polyestern durch den gezielten Einbau rigider, aromatischer Monomerbausteine in die Struktur der Wiederholungseinheit ausbalanciert werden?
- (II) Welche Monomerkompositionen, sterische und elektronische Umgebung der Esterbindung und Verhältnis von amorphen und kristallinen Anteilen in einem Polyester führen zu einem schnellen und robusten Abbau unter umweltrelevanten Bedingungen?
- (III) In wieweit kann der Abbau kommerzieller, biologisch abbaubarer Polyester durch Einbringen von schnell degradierbaren Polyestern verbessert werden, ohne dass mechanische Eigenschaften maßgeblich darunter leiden?

Aus den gesetzten Zielen und Forschungsfragen ergibt sich die Struktur dieser Arbeit. Hierbei wurden drei Ansätze verfolgt: Die Synthese von Polyestern durch ringöffnende Polymerisation (Kapitel 6.1), durch Polykondensation in Substanz (Kapitel 6.2 – 6.4) und Blending von kommerziellen, bioabbaubaren Polyestern mit schnell degradierbaren Polyestern (Kapitel 6.5). Das strategische Vorgehen wurde in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

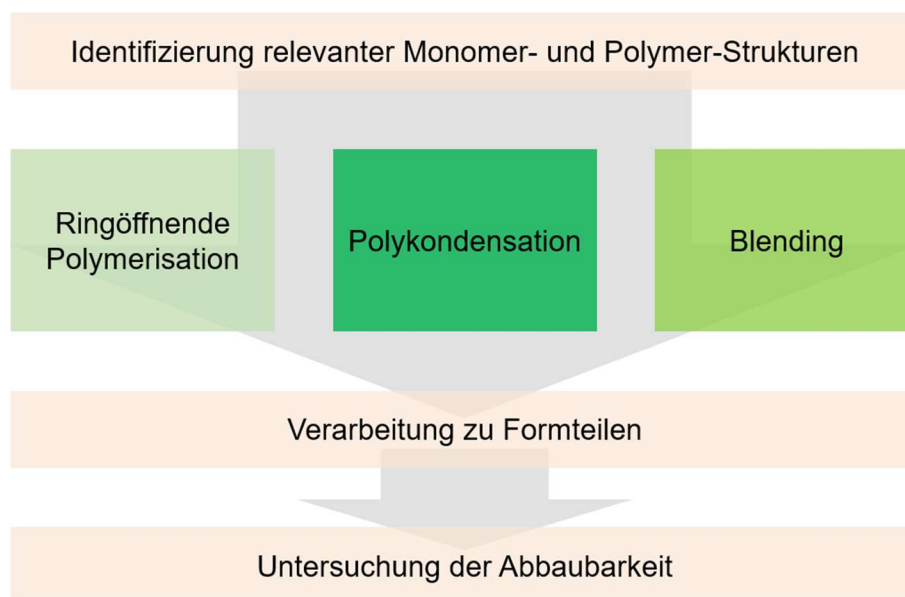


Abbildung 18: Darstellung des strategischen Vorgehens in dieser Arbeit.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel gliedert sich in Synthese von Polyestern durch ringöffnende Polymerisation (Kapitel 6.1), durch Polykondensation in Substanz (Kapitel 6.2 – 6.4) und Blending von kommerziellen, bioabbaubaren Polyestern mit schnell degradierbaren Polyestern (Kapitel 6.5).

### 6.1 Mandelid-basierte, amorphe Polyester mit hohem Glasübergang

Polymere aus erneuerbaren Ressourcen, die darüber hinaus noch biologische Abbaubarkeit unter gewissen Bedingungen aufweisen, stellen heutzutage eine attraktive Alternative zu erdölbasierten Materialien dar. Gerade in der Verpackungsindustrie besteht eine wachsende Nachfrage nach solchen Materialien. Während es zahlreiche kommerzielle Produkte für Anwendungen im Bereich flexibler Filme und Folien gibt, beschränkt sich der Bereich steifer Materialien mit hoher Zugfestigkeit und hohem E-Modul auf Polyhydroxyalkanoate und Polylactid (PLA).<sup>24</sup> Gleichzeitig ist die Abbaubarkeit stark von der Kristallinität abhängig, wie in Kapitel 4.2.3.1 und Kapitel 4.2.3.2 beschrieben. Amorphes PLA ist in seinem Anwendungstemperaturbereich als Plastik durch die Erweichung unterhalb dessen Glasübergangstemperatur von 55 – 60 °C beschränkt.<sup>93</sup> Ein amorphes, steifes, biologisch abbaubares Polymer mit einer hohen Glasübergangstemperatur ( $T_g > 65$  °C) steht aktuell kommerziell nicht zur Verfügung. Hieraus ergibt sich ein hohes Interesse an Materialien, welche beispielsweise Polystyrol ( $T_g \sim 100$  °C)<sup>218</sup> als biobasierte/bioabbaubare Alternative in relevanten Bereichen mit potentieller Exposition zur Umwelt substituieren können.

Durch das relativ flexible Polymer-Rückgrat von PLA ist dessen  $T_g$  auf 65 °C beschränkt, abhängig von Molekulargewicht und Kristallinität.<sup>93</sup> Substitution der Methyl-Gruppen von PLA durch sterisch anspruchsvollere Gruppen sollte die Rotationsbarriere des Polymer-Rückgrats erhöhen und somit den  $T_g$  des resultierenden Polymer anheben.<sup>219–221</sup> Aus einer Erhöhung des  $T_g$  ergibt sich eine höhere Wärmeformbeständigkeit amorpher Materialien und somit auch ein nach oben erweiterter Anwendungstemperaturbereich.<sup>222</sup> In der Literatur sind bereits einige solcher Polymere, basierend auf funktionalisierten 1,4-Dioxan-2,5-dionen, beschrieben. Abbildung 19 fasst die Monomere und daraus resultierenden, amorphen Polymere mit einem  $T_g > 65$  °C zusammen. Die Meisten dieser PLA-Derivate weisen sperrige Substituenten, wie Phenyl- und Cyclohexyl-Gruppen, auf.<sup>219,223–226</sup> Die höchsten Glasübergangstemperaturen in diesem Bereich wurden dabei von HILLMYER *et al.* beschrieben. Sie nutzten Exomethylen-Lactid als Plattform für DIELS-ALDER-Reaktionen mit verschiedenen Dienen zu bi- und trizyklischen Lactid-Derivaten, welche durch ROP polymerisiert wurde. Der

höchste  $T_g$  von 119 °C wurde dabei für „Poly(cyclohexadien-lactid)“ mit einer zahlenmittleren Molmasse von 6400 (GPC,  $\text{CHCl}_3$ , 40 °C, PS-Standard) gemessen.<sup>227,228</sup>

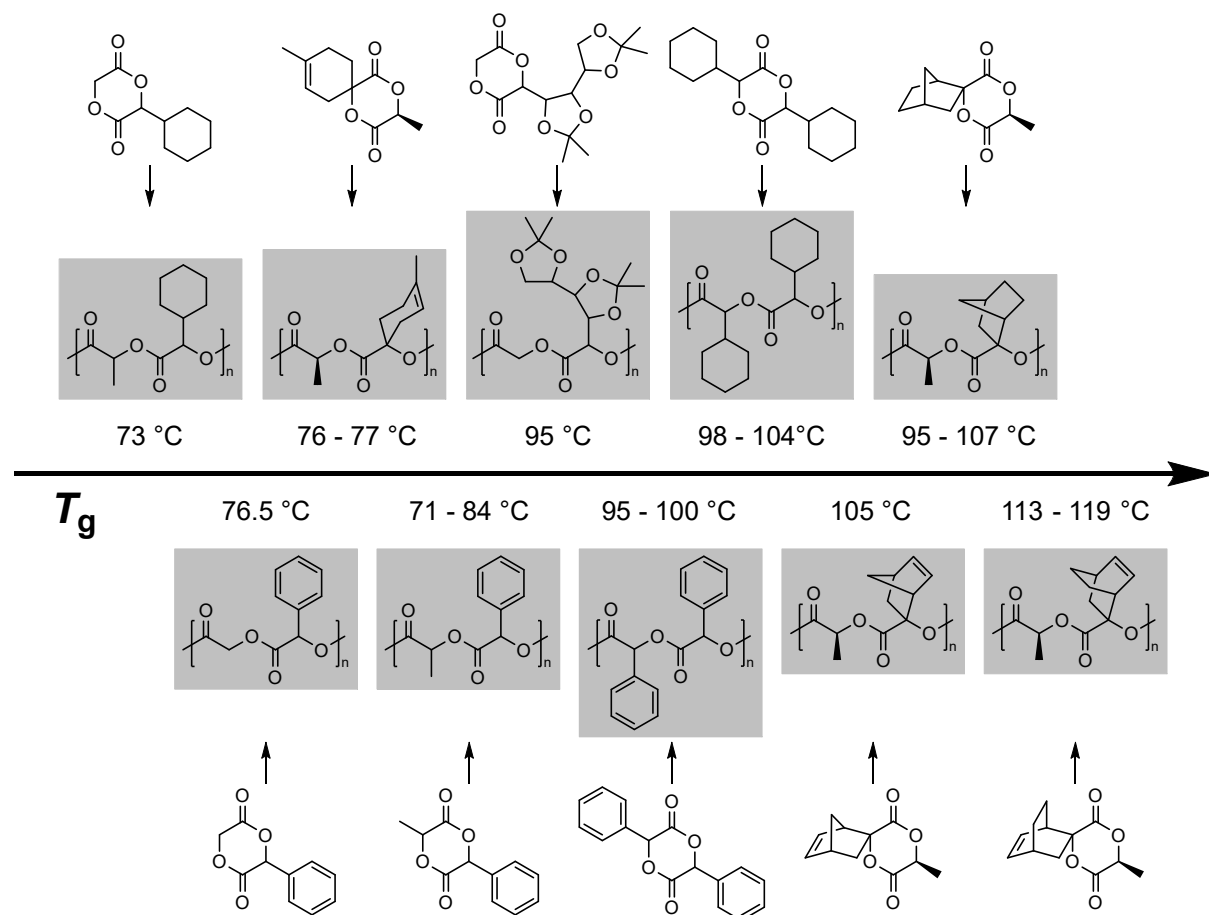


Abbildung 19: Glasübergangstemperaturen und Strukturen der resultierenden, amorphen Polymere mit einem  $T_g \geq 65$  °C erhalten durch ROP von funktionalisierten 1,4-Dioxan-2,5-dionen.<sup>224-230</sup>

Im Hinblick auf Skalierbarkeit und zukünftige Verarbeitbarkeit soll hier darauf hingewiesen werden, dass die meisten dieser Synthesen im Milligramm-Maßstab durchgeführt wurden, die Monomer-Synthesen oft drei oder mehr Stufen beinhalteten, teils sehr lange Reaktionszeiten benötigt wurden oder niedrige Molmassen erzielt werden konnten. Unter Anbetracht dieser Punkte sticht vor allem Poly(mandelid) (PMA) hervor. Mandelid kann in einer Stufe durch Selbstkondensation aus Mandelsäure gewonnen werden.<sup>231</sup> Alternativ kann es durch Depolymerisation von Oligomandelsäure an Metalloxid-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 150 – 350 °C hergestellt werden.<sup>232</sup> Mandelsäure wiederum kann biobasiert durch Fermentation von Glucose durch modifizierte Hefen gewonnen werden.<sup>233</sup> Des Weiteren wurde eine ROP von Mandelid im 120 g Maßstab berichtet, welche von PMA mit einer zahlenmittleren Molmasse von 80100 ( $D = 1.84$ , GPC, THF, 35 °C, PS-Standard) lieferte.<sup>219</sup>

PMA-Synthesen des 20. Jahrhunderts basierend auf Kondensation<sup>234</sup>, Festkörperkondensation<sup>235</sup>, Umesterung<sup>236</sup>, Pyrolyse<sup>237</sup>, ROP<sup>238</sup> und Deoxypolymerisation<sup>239</sup> lieferten

Oligo-Mandelsäure oder PMA mit einem Molekulargewicht von etwa 5000. Moderne Syntheserouten wurden in Abbildung 20 zusammengefasst. CAIRNS *et al.* erhielten durch Kondensation von Mandelsäure mit Paraformaldehyd oder Aceton funktionalisierte 5-Phenyl-1,3-dioxolan-4-one. Diese wurden mit einem Al-Katalysator und einem Alkohol als Initiator unter Abspaltung von Formaldehyd bzw. Aceton zu PMA mit einer Molmasse von bis zu 18700 ( $\bar{D} = 1.2$ , GPC, THF, 35 °C, PS-Standard) polymerisiert. Da diese Route unter hoher Retention des Stereozentrums verläuft, ist unter Verwendung chiraler Monomere auch isotaktisches, semikristallines PMA zugänglich.<sup>240</sup> Durch die Reaktion von Triphosgen mit Mandelsäure kann 5-Phenyl-1,3-Dioxolane-2,4-dion hergestellt werden, welches in einer lebenden ROP unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> zu PMA polymerisiert werden konnte. Hierbei wurden zahlenmittlere Molmassen von bis zu 48000 ( $\bar{D} = 1.17$ , GPC, THF, 35 °C, PS-Standard) bei einem  $T_g$  von bis zu 108 °C erhalten. Je nach eingesetztem Monomer, Katalysatorsystem und Reaktionsführung konnte amorphes, semikristallines, lineares, cyclisches, stereoreguläres und sogar Stereoblock-PMA erhalten werden, da auch über diese Route das Stereozentrum erhalten bleibt.<sup>241–244</sup> Mitsui Chemicals patentierte eine Syntheseroute zu PMA über Carbodiimid-vermittelte Polyveresterung<sup>245,246</sup> mit STEGLICH-artigem Charakter<sup>247</sup>, ebenfalls ausgehend von Mandelsäure. Hierbei sollen gewichtsmittlere Molmassen von weit über 200000 (GPC, CHCl<sub>3</sub>, 40 °C, PS-Standard) zugänglich sein.<sup>248</sup>

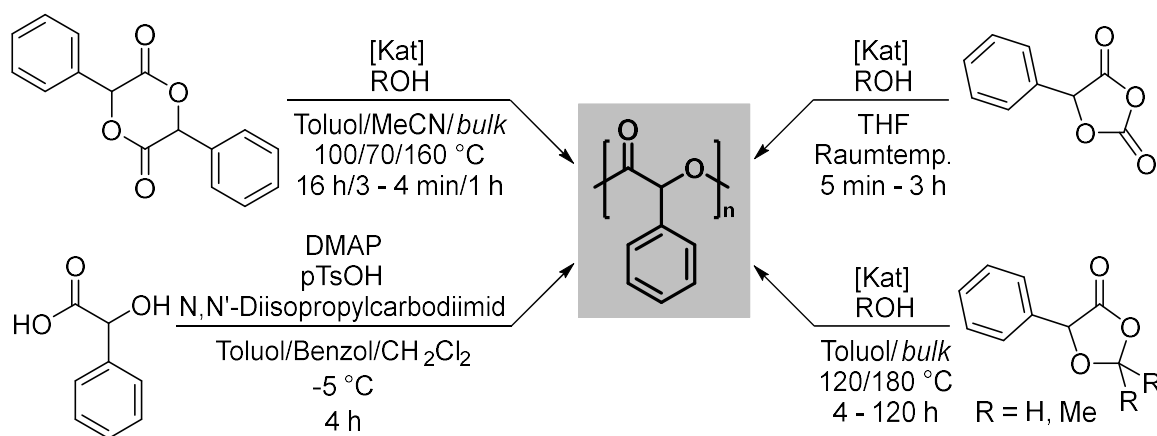


Abbildung 20: Moderne Syntheserouten zu PMA.<sup>219,240,242–244,248,249</sup>

Die vielversprechendste Route verläuft über klassische ROP in Lösung oder *bulk* mit Zinn(II)-2-ethylhexanoat (SnOct<sub>2</sub>) und einem Alkohol als Initiator, ausgehend von Mandelid. Die Polymerisation verläuft schnell und liefert PMA mit hohen Molmassen. Dabei kommt die Polymersynthese (gerade in *bulk*) ohne quantitative Mengen zusätzlicher Reagenzien aus und setzt keine toxischen oder klimaschädlichen Nebenprodukte frei.<sup>219–221,249</sup> Auch die Monomersynthese durch Selbstkondensation von Mandelsäure ist sehr atomökonomisch und erfordert lediglich katalytische Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure (*pTsOH*). Bei dieser

Synthese ausgehend von racemischer Mandelsäure fallen sowohl (*R,S*)-Mandelid (*meso*-Mandelid), als auch die beiden Enantiomere (*R,R*)-Mandelid und (*S,S*)-Mandelid (*rac*-Mandelid) in einem Verhältnis von ca. 1:1 an. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von *rac*-Mandelid in vielen gängigen Lösungsmitteln und der thermischen Zersetzung von dem Schmelzen, ist jedoch hauptsächlich *meso*-Mandelid für die Polymerisation von Interesse.<sup>219,231,249</sup>

### 6.1.1 *meso*-Mandelid Synthese

Die Synthese von Mandelid wurde basierend auf den Synthesevorschriften von LIU *et al.*<sup>219</sup> und GRAULUS *et al.*<sup>249</sup> durchgeführt. Dabei wurde DL-Mandelsäure am Wasserabscheider in Anwesenheit katalytischer Mengen von *para*-Toluolsulfonsäure (*p*TsOH) in Xylol (Isomerengemisch) refluxiert (Abbildung 21). Nach Abkühlen auf 0 – 23 °C fällt ein Großteil des schwer löslichen *rac*-Mandelid aus und kann durch Filtration entfernt werden. Das Filtrat wurde aufgearbeitet. Der resultierende Feststoff kann durch Umkristallisation in Ethylacetat von einer gelblichen Verunreinigung befreit werden.

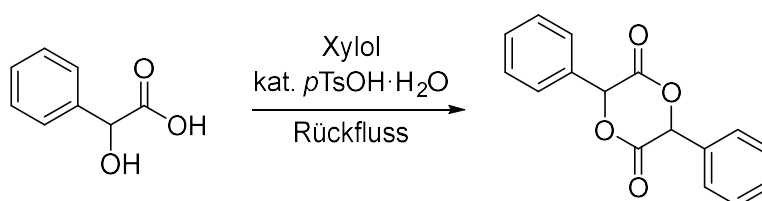


Abbildung 21: Syntheschema von Mandelid ausgehend von DL-Mandelsäure.

Hierbei muss die Umkristallisation möglichst schnell erfolgen, da in Anwesenheit von polaren Lösungsmitteln die Epimerisation von *meso*-Mandelid zu dem thermodynamisch stabileren *rac*-Mandelid über ein Enol-Addukt wesentlich schneller erfolgt, als in unpolaren Lösungsmitteln (Abbildung 22).<sup>249</sup>

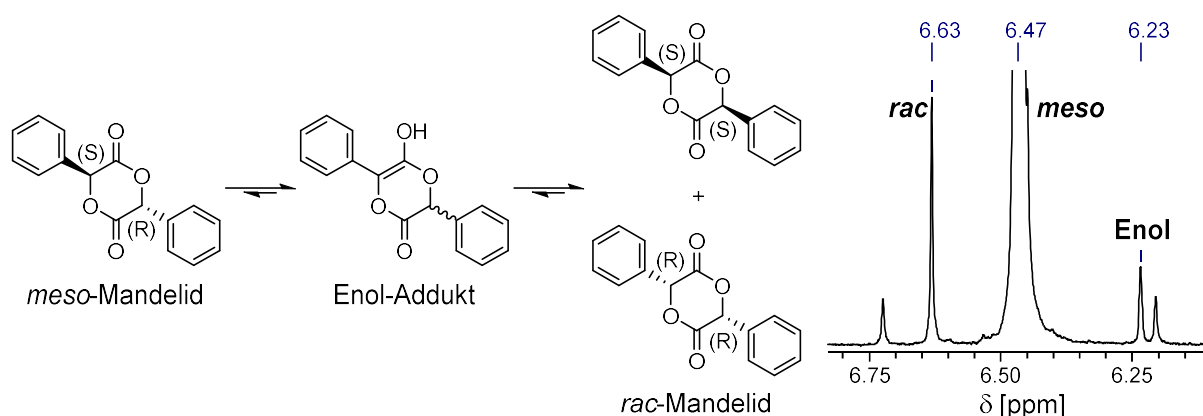


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Epimerisierung von *meso*-Mandelid zu *rac*-Mandelid über ein Enol-Addukt, was von GRAULUS *et al.* nachgewiesen wurde.<sup>249</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist schon nach wenigen Minuten Verweilzeit in DMSO-*d*<sub>6</sub> das Signal der α-Protonen des Enol-Addukts deutlich bei 6.23 ppm neben den Signalen von *rac*- und *meso*-Mandelid zu erkennen. Die nichtmarkierten Signale sind die <sup>13</sup>C-Satelliten des *meso*-Signals.

Nach dem Umkristallisieren aus Ethylacetat konnte durch wiederholtes Lösen in geringeren Mengen heißem Xylol, gefolgt von einer Fällung beim Abkühlen und anschließender Filtration aus dem Filtrat, Mandelid mit stark angereicherter *meso*-Mandelid-Gehalt erhalten werden. Da dies stets mit einem Ausbeuteverlust verbunden war, wurde durch Wiederholung dieser Prozedur mit dem Filtrerrückstand die Ausbeute an stark *meso*-angereichertem Mandelid erhöht. Somit konnte Mandelid mit Ausbeuten von bis zu 35 % bei einem *meso:rac*-Verhältnis von 1.00:0.01 – 1.00:0.05 erhalten werden. Dies entspricht einem *rac*-Mandelid-Anteil von gerade einmal 1 – 5 mol-% und ist gegenüber der Literatur eine starke Verbesserung der Reinheit, welche mit ≤ 7 % nicht weiter spezifiziert wurde.<sup>249</sup> Abbildung 23 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Mandelid in DMSO-*d*<sub>6</sub>. Hierbei soll darauf hingewiesen werden, dass *meso*-Mandelid in DMSO recht schnell epimerisiert und der tatsächliche *rac*-Mandelid-Anteil möglicherweise geringer als der gemessene war, obwohl die Messung direkt nach Präparation der NMR-Proben vollzogen wurde (< 30 min). Auf DMSO-*d*<sub>6</sub> als NMR-Lösungsmittel konnte jedoch nicht verzichtet werden, da in unpolareneren Lösungsmitteln eine vollständige Löslichkeit des *rac*-Mandelid-Anteils nicht mehr gewährleistet war, was zu einer Verfälschung des *meso:rac*-Verhältnisses zugunsten von *meso*-Mandelid führen würde.

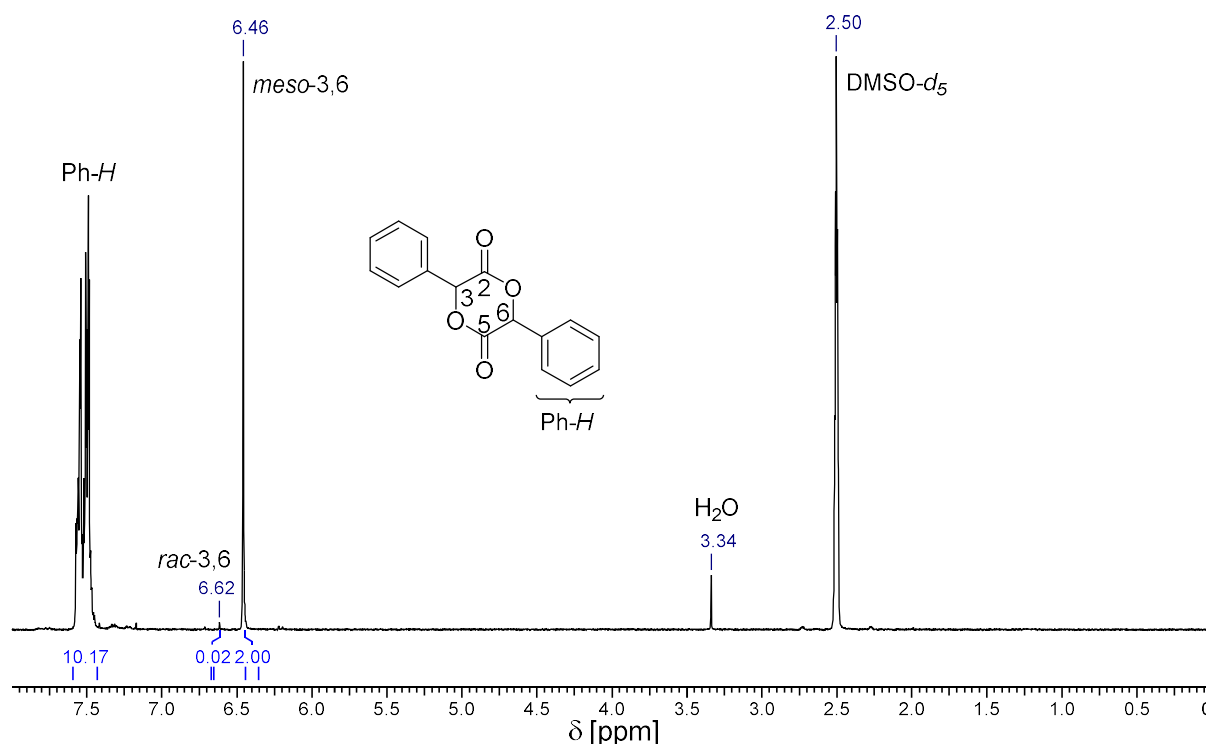


Abbildung 23: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-*d*<sub>6</sub>) von hochgradig *meso*-angereichertem Mandelid.

Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte die erfolgreiche Mandelid-Synthese bestätigt werden. Dabei wurde das *meso:rac*-Verhältnis anhand der Protonen in α-Stellung zur Estergruppe berechnet. Hierbei wurden die charakteristischen Signale der *meso*-Protonen (*meso*-3,6) bei 6.46 ppm und der *rac*-Protonen (*rac*-3,6) bei 6.62 ppm verwendet. Es wurden keine Signale im Tieffeld jenseits von 8 ppm detektiert. Somit konnten ebenfalls Verunreinigungen von Carboxylgruppen ausgeschlossen werden, welche bei etwa 10 – 12 ppm detektiert werden würden. Das Wasser-Signal stammt aus dem Lösungsmittel und wies stets dasselbe Integralverhältnis zum DMSO-*d*<sub>5</sub>-Signal, verglichen mit einem Spektrum von reinem DMSO-*d*<sub>6</sub>, auf. Durch Massenspektrometrie (DIP-MS) wurde eine Masse von  $m/z = 268 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt, was die Struktur ebenfalls bestätigt.

Das Schmelzverhalten von *meso*-Mandelid wurde mittels DSC untersucht. In der ersten Aufheizkurve wurde ein Schmelzpunkt von 128 °C ermittelt (Abbildung 24a), welcher 9 °C unterhalb des Literaturwertes lag.<sup>219,249</sup> Diese Diskrepanz ist jedoch auf die zusätzlichen kontrollierten Fällungen nach der Umkristallisation zurückzuführen, bei welcher *meso*-Mandelid kinetisch nicht defektfrei auskristallisieren kann. Nach vollständiger Rekristallisation während des Abkühlens wurde beim zweiten Aufheizen ein Schmelzpunkt von 138 °C ermittelt, welcher dem Literaturwert entsprach.<sup>219,249</sup> Zusätzlich zum Schmelzverhalten wurde die thermische Stabilität von *meso*-Mandelid mittels TGA untersucht. Es wurde ein einstufiger thermischer Abbau mit einer extrapolierten *onset*-Temperatur von 309 °C ermittelt

(Abbildung 24b). Ein Gewichtsverlust von 1 % wurde bei 245 °C registriert. Somit eignet sich *meso*-Mandelid auch für Polymerisationen in Substanz weit oberhalb des Schmelzpunktes.

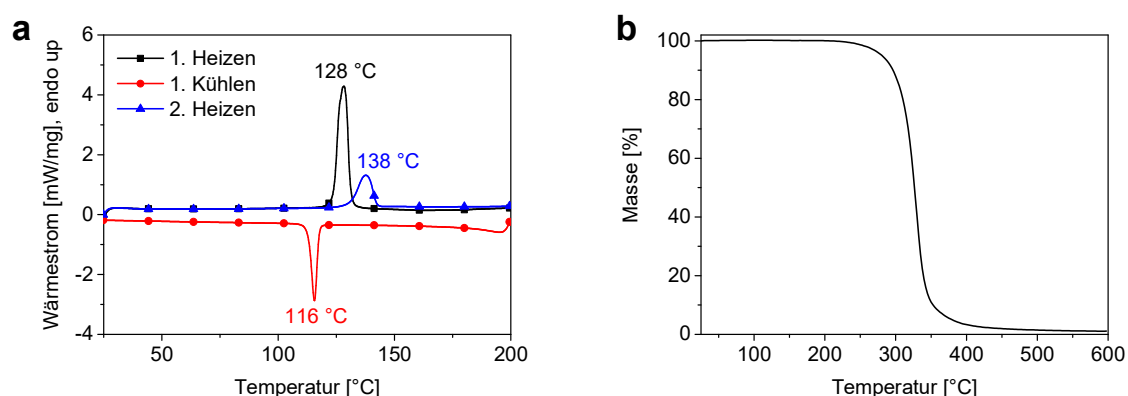


Abbildung 24: (a) DSC Kurven von *meso*-Mandelid ( $N_2$ ,  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und (b) TGA Kurve von *meso*-Mandelid gemessen unter  $N_2$ -Atmosphäre ( $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

### 6.1.2 Synthese und Strukturaufklärung von Poly(mandelid)

Poly(mandelid) wurde durch ringöffnende Polymerisation (ROP) von *meso*-Mandelid in Lösung und Substanz hergestellt. Ein generelles Syntheschema wurde in Abbildung 25 dargestellt. Als Katalysator wurde Zinn(II)-2-ethylhexanoat ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) verwendet, da dieser einer der gängigsten Katalysatoren für ROP von cyclischen Lactonen bzw. Lactiden eine hohe Wirksamkeit und Vielseitigkeit aufweist, sich gut in vielen gängigen Lösungsmitteln und Monomerschmelzen löst und dazu befähigt ist, Polymere mit hohen Molmassen zu erzeugen.<sup>56</sup> Darüber hinaus wurde  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  von der US Food and Drug Administration als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen. Als Initiatoren dienten die in Abbildung 25 aufgeführten Alkohole 1 – 4. Ebenfalls wurde eine Reaktion ohne *co*-Initiator durchgeführt.

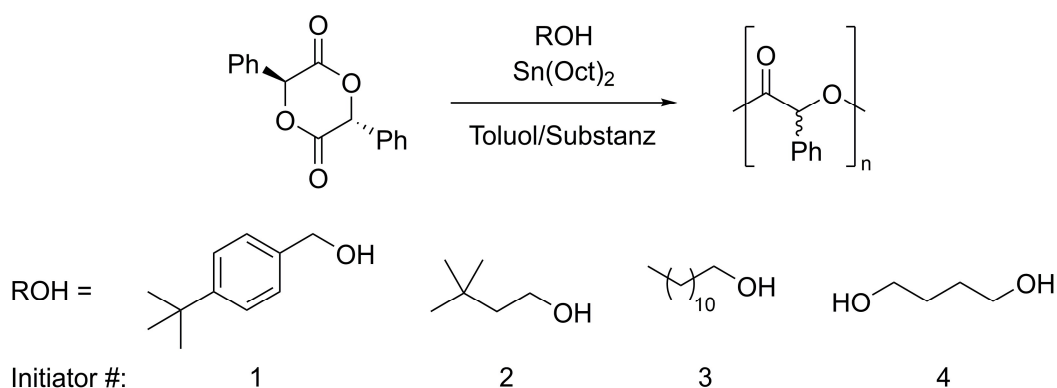


Abbildung 25: Allgemeines Syntheschema der Polymerisation von *meso*-Mandelid zu Poly(mandelid) in Lösung bzw. Substanz mit unterschiedlichen Initiatoren (ROH) und dem Katalysator  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

Die Polymerisationen in Lösung (Toluol) und Substanz wurden basierend auf etablierten Methoden durchgeführt.<sup>219,249</sup> Eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionsparameter wurde in Tabelle 1 zusammengestellt. Gerade in Lösung konnten hohe Umsätze von 94 – 97 % erzielt



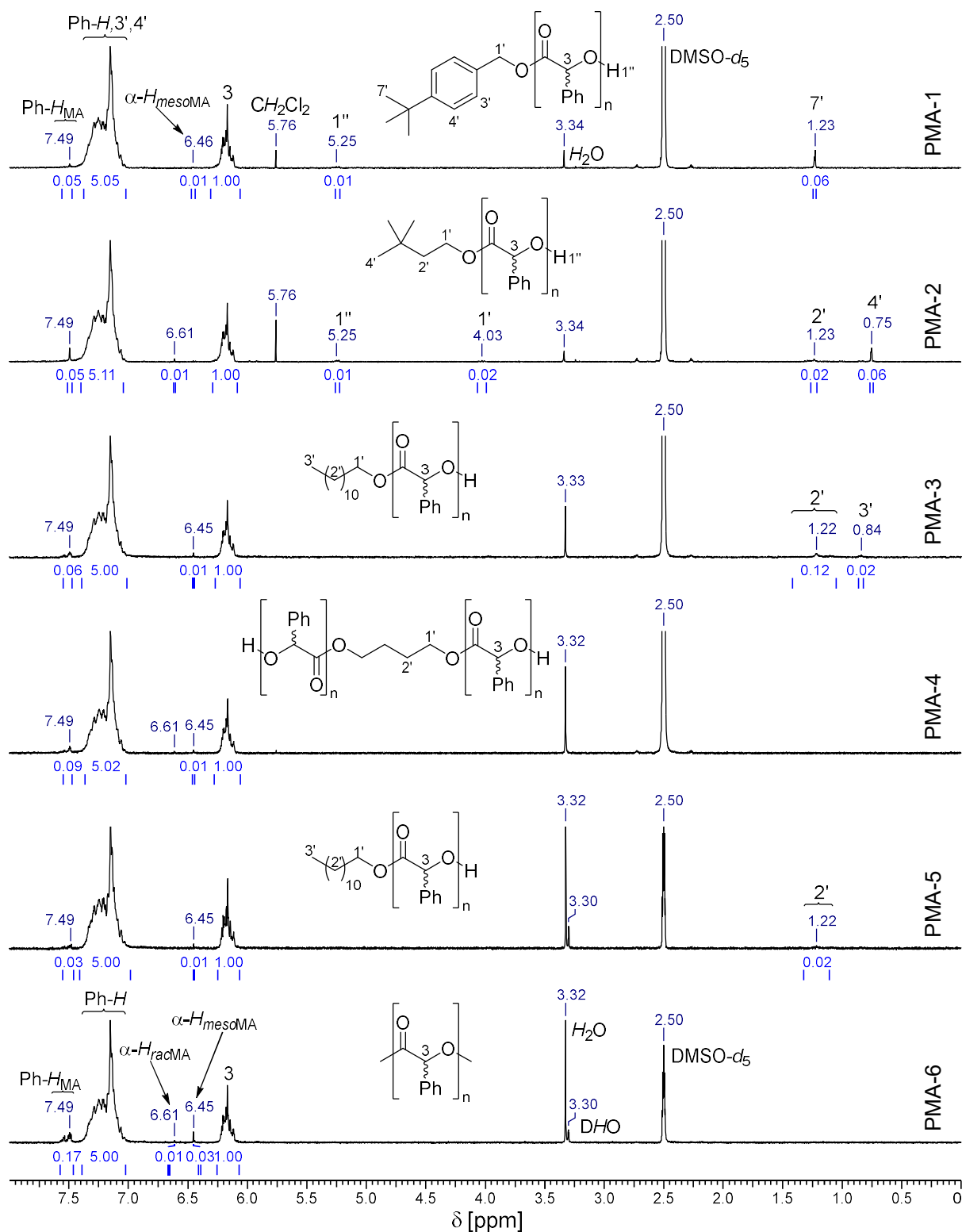
werden. In Substanz wurden Umsätze von bis zu 86 % erreicht. In dieser Arbeit sollen eine Erhöhung des Molekulargewichts und eine Analyse der Materialeigenschaften im Vordergrund stehen, und nicht eine Maximierung der Ausbeute. Daher wurden Ausbeuteverluste zugunsten von Reinheit der Polymere in Kauf genommen und Ausbeuten sollen hierbei nicht diskutiert werden. Aufgrund von Rückständen an schwerlöslichem *rac*-Mandelid mussten die Polymere durch teils mehrfaches Lösen in geringen Mengen Dichlormethan, Filtern und erneutes Füllen aufgereinigt werden. Geringe Monomerrückstände mussten jedoch toleriert werden (Tabelle 1). In der Literatur wurden Monomerrückstände der auf diesem Syntheseweg hergestellten Polymere nicht näher quantifiziert. Die dort dargestellten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind wenig aussagekräftig, da nur Ausschnitte der PMA-Signale gezeigt wurden oder die Spektren neben PMA-Signalen und Signalen des deuterierten Lösungsmittels noch deutlich erkennbare, nicht beschriebene Verunreinigungen aufweisen.<sup>219,249</sup>

Tabelle 1: Initiator Typen (Nummerierung nach Abbildung 25), vorgelegte Verhältnisse von Mandelid [MA], Initiator [I] und Katalysator [Kat], Umsatz und Restmonomergehalt der Polymerisationen von *meso*-Mandelid.

Polymer	Initiator	[MA]:[I]:[Kat]	Lösungsmittel	Umsatz <sup>a</sup>	Restmonomer <sup>a</sup>
	#			[%]	[wt-%]
PMA-1	1	100:1:0.5	Toluol	95	0.8
PMA-2	2	100:1:0.5	Toluol	95	0.9
PMA-3	3	100:1:0.2	Toluol	97	1.4
PMA-4	4	186:1:0.4	Toluol	94	1.6
PMA-5	3	250:1:0.2	-	86	0.6
PMA-6	-	250:0:0.2	-	69	3.1

Die Polymerisationen in Toluol wurden bei 100 °C über 18 h und in Substanz bei 160 °C über 1.5 h durchgeführt. <sup>a</sup>Berechnet via <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie anhand der Signale der  $\alpha$ -Protonen von *meso/rac*-Mandelid und Poly(mandelid).

Die erfolgreiche Synthese von Poly(mandelid) wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 26). Anhand der Spektren wurde die Struktur Poly(mandelid), inklusive Endgruppen, klar identifiziert. Das Signal der  $\alpha$ -Protonen (3) wurde im Bereich 6.05 – 6.30 ppm registriert, das der Phenyl-Protonen weiter im Tieffeld bei 7.00 – 7.40 ppm. Lediglich ein geringer Anteil an Monomer (Signale Ph- $H_{MA}$ ,  $\alpha$ - $H_{racMA}$  und  $\alpha$ - $H_{mesoMA}$ ) wurde zusätzlich detektiert (Tabelle 1).

Abbildung 26:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{DMSO-}d_6$ ) von PMA-1 – PMA-6.

Zusätzlich zu den Homopolymeren wurde *meso*-Mandelid mit DL-Lactid zu Poly(mandelid-*co*-DL-lactid) [P(MA-DLLA)] und mit L-Lactid zu Poly(mandelid-*co*-L-lactid) [P(MA-LLA)] polymerisiert. Als Initiator diente hierbei 4-*tert*-Butylbenzylalkohol. Die Reaktionsführung in Toluol wurde analog zu den Homopolymeren gehalten. Eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionsparameter, Umsätze und Anteile der Monomere in der Polymerkette gibt Tabelle 2.

Es wurden hohe Gesamtumsätze von bis zu 97 % erzielt. Mandelid zeigte hierbei einen 98 prozentigen bzw. quantitativen Umsatz, während DL-Lactid zu 93 % und L-Lactid zu 83 % umgesetzt wurde.

Tabelle 2: Vorgelegte Verhältnisse von Mandelid [MA], Lactid [LA], Initiator [I] und Katalysator [Kat], Umsatz und Restmonomergehalt der Copolymerisationen von *meso*-Mandelid und DL-Lactid bzw. L-Lactid.

Polymer	[MA]:[LA]:[I]:[Kat]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Umsatz <sup>a</sup> [MA-%/LA-%]	Polyester <sup>a</sup> $X_{MA}/X_{LA}$ [%]
P(MA-DLLA)	50:50:1:0.5	97	>99/93	50.7/49.2
P(MA-LLA)	50:50:1:0.5	91	98/83	54.3/45.7

Die Polymerisationen wurden in Toluol mit dem Initiator 4-*tert*-Butylbenzylalkohol und dem Katalysator SnOct<sub>2</sub> bei 100 °C über 18 h durchgeführt. <sup>a</sup>Berechnet via <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Die erfolgreiche Synthese wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 27). Zusätzlich zu den PMA Signalen wurden die typischen Polylactid (PLA) Signale (3\*,4\*) detektiert. Hierbei ist auffällig, dass sich die Signale der CH- (3\*) und CH<sub>3</sub>-Protonen (4\*) bei P(MA-LLA) durch sehr breite Multiplets äußerten und nicht wie bei Poly(L-Lactid) durch ein diskretes Quartett bzw. Dublett. Dies bestätigte die Copolymerisation mit Mandelid, auch wenn hierfür ein Gradient aufgrund der geringeren Reaktionsrate erwartet wurde.<sup>249</sup>

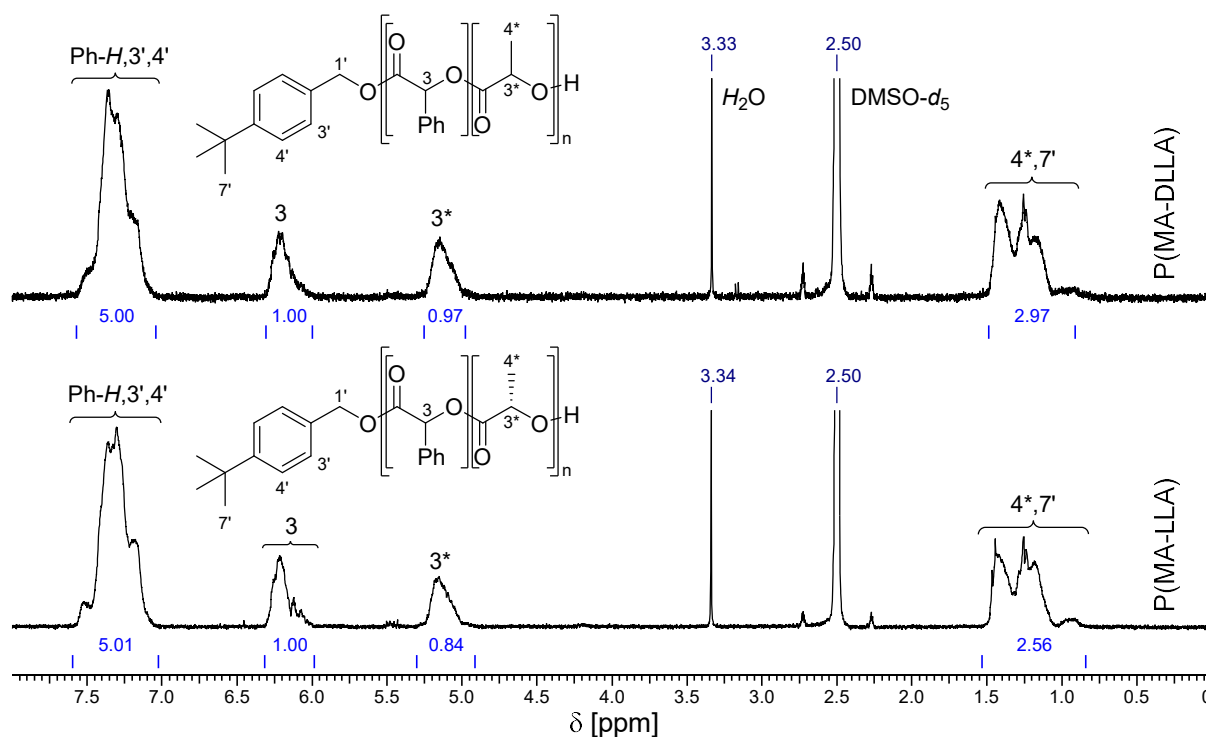


Abbildung 27: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (DMSO-*d*<sub>6</sub>) von P(MA-DLLA) und P(MA-LLA).

### 6.1.3 Molekulargewichtsbestimmung von Poly(mandelid)

Das Molekulargewicht und die Dispersität von PMA und der Copolymeren wurden mittels GPC und MALDI-ToF bestimmt. Dabei wurden GPC-Messungen sowohl mit einer  $\text{CHCl}_3$ - als auch mit einer HFIP-GPC durchgeführt und verglichen. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Molekulargewicht und Dispersität von PMA und P(MA-LA).

Polymer	$\bar{M}_n^{\text{theo}}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{M}_n^{\text{CHCl}_3}$ <sup>a</sup>	$\mathcal{D}^a$	$\bar{M}_n^{\text{HFIP}}$ <sup>b</sup>	$\mathcal{D}^b$	$\bar{M}_n^{\text{MALDI}}$ <sup>c</sup> [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\mathcal{D}^c$
PMA-1	27000	7300	1.33	10600	1.23	7300	1.02
PMA-2	26900	7200	1.26	9400	1.26	7200	1.02
PMA-3	27000	12700	1.22	20100	1.19	13700	1.02
PMA-4	50000	27200	1.44	39300	1.47	40000	1.03
PMA-5	67300	16400	1.65	29500	1.43	23500	1.03
PMA-6	-	23200	1.40	34600	1.42	32000	1.03
P(MA-DLLA)	20800	12000	1.31	16900	1.24	10400	1.06
P(MA-LLA)	20800	9900	1.28	14000	1.20	9000	1.06

<sup>a</sup>GPC( $\text{CHCl}_3$ , 23 °C, PS-Standard). <sup>b</sup>GPC(HFIP, 23 °C, PS-Standard). <sup>c</sup>MALDI-ToF(DCTB, AgTFA, linearer Modus, 107 W·cm<sup>-2</sup>,  $\lambda$  = 337 nm, 5 ns Puls).

Während GPC-Messungen Dispersitäten zwischen 1.19 und 1.65 ergaben, lieferte MALDI-ToF enge Dispersitäten im Bereich 1.02 – 1.06. Gerade bei den Polymerisationen in Substanz wurden höhere Dispersitäten erzielt. Es wird vermutet, dass sowohl  $\text{CHCl}_3$ , als auch HFIP keine idealen Lösungsmittel für GPC-Messungen von PMA darstellen. Abbildung 28 zeigt eine Visualisierung der zahlenmittleren Molmassen erhalten aus  $\text{CHCl}_3$ -GPC-, HFIP-GPC- und MALDI-ToF-Messungen im Vergleich zu den theoretisch errechneten Werten. Anhand der Graphik ist gut zu erkennen, dass für niedrige Molmassen (< 15000) die Werte der  $\text{CHCl}_3$ -GPC in guter Übereinstimmung mit der Absolutmethode MALDI-ToF stehen. Allerdings stimmen die Werte der HFIP-GPC für höhere Molmassen (> 15000) besser mit den durch MALDI-ToF erzielten Werten überein. Vor dem Hintergrund dieser Diskrepanz sollen im Folgenden die aus der Absolutmethode MALDI-ToF erhaltenen Werte zur Diskussion genutzt werden. Generell wurde eine große Diskrepanz zwischen der theoretisch errechneten und der gemessenen Molmasse registriert, was auch in der Literatur beschrieben wurde.<sup>220,249</sup> Hierbei wurde festgestellt, dass die Wahl des Initiators sich maßgeblich auf das Molekulargewicht auswirkt. Während bei Polymerisationen in Toluol mit 4-*tert*-Butylbenzylalkohol (PMA-1) und 3,3-Dimethyl-1-butanol (PMA-2) als Initiator ein Verhältnis von experimenteller zu

theoretischer von 0.27 erzielt wurde, konnte mit Dodecan-1-ol (PMA-3) ein Verhältnis von 0.47 erzielt werden. Das größte Verhältnis von 0.8 wurde mit 1,4-Butandiol (PMA-4) als Initiator bei einer Molmasse von  $40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  erzielt. Durch diesen Diol-Initiator wurde telecheles PMA mit Hydroxy-Terminierung erhalten, was sehr interessant für weitere polymeranaloge Umsetzungen oder den Einsatz als Makroinitiator ist. Im Vergleich zur Literatur konnten somit die Molmassen von PMA bei analoger Reaktionsführung mehr als verdreifacht werden.<sup>249</sup> In Substanz wurde mit Dodecan-1-ol (PMA-5) ein Verhältnis von 0.35 erhalten ( $\bar{M}_n^{\text{MALDI}} = 23500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Eine analoge Reaktionsführung ohne Initiatorzugabe lieferte eine Molmasse von  $32000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PMA-6). Zusammen mit den geringeren Umsätzen (Tabelle 1) und dem damit verbundenen Problem der Abtrennung von Restmonomer wurden Bulkreaktionen als ungeeignete Route zu PMA erachtet.

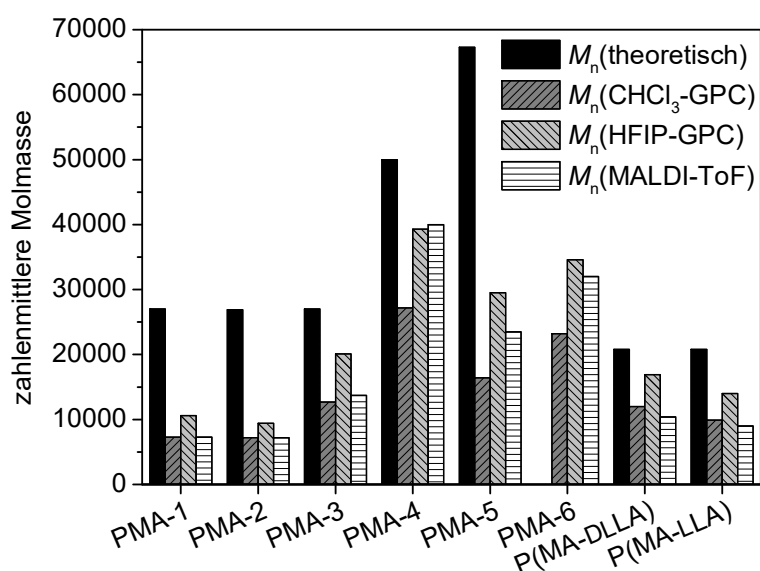


Abbildung 28: Zahlenmittlere Molmasse von PMA und P(MA-LA) ermittelt über CHCl<sub>3</sub>-GPC (23 °C, PS-Standard), HFIP-GPC (23 °C, PMMA-Standard) und MALDI-ToF (DCTB, AgTFA, linearer Modus,  $107 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\lambda = 337 \text{ nm}$ , 5 ns Puls).

PMA-1 bis PMA-3 konnten aufgrund ihrer niedrigen Molmasse mit guter Auflösung per MALDI-ToF untersucht werden. Abbildung 29a zeigt exemplarisch das MALDI-ToF-Spektrum von PMA-3. Die daraus erhaltenen Signale konnten mit Formel (5) beschrieben werden.

$$m/z = M(\text{Initiator}) + n \cdot 0.5 \cdot M(\text{Mandelid}) + M(\text{Ag}^+) \quad (5)$$

Die Hauptserie bildet hierbei eine PMA-Kette, mit einem Vielfachen der Masse von Mandelid. Es wurde aber zusätzlich eine Nebenserie identifiziert, welche sich um die Masse einer halben Mandelid-Einheit von der Hauptserie unterscheidet. Dieses Phänomen ist auch für PLA bekannt, welches unter analogen Bedingungen mit SnOct<sub>2</sub> als Katalysator und einem Alkohol

als Initiator polymerisiert wurde.<sup>250</sup> In der Literatur wurde die Diskrepanz zwischen experimenteller und theoretischer Molmasse mit der Racemisierung und der potentiellen Initiierung durch das Enol-Addukt begründet.<sup>219,220</sup> Eine Serie mit der Masse des Enol-Addukts als Initiator-Spezies konnte in dieser Arbeit nicht identifiziert werden. Abbildung 29b zeigt einen Ausschnitt aus dem Maximum des MALDI-ToF Spektrums von PMA-3. Hierbei wurden die auf Formel (5) basierenden theoretischen Werte für  $m/z$  mit  $n = 104 - 107$  mit Pfeilen eingezeichnet und eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum festgestellt. Die Peaks beider Serien unterscheiden sich jeweils um die Masse einer Mandelid-Einheit ( $\sim 268 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

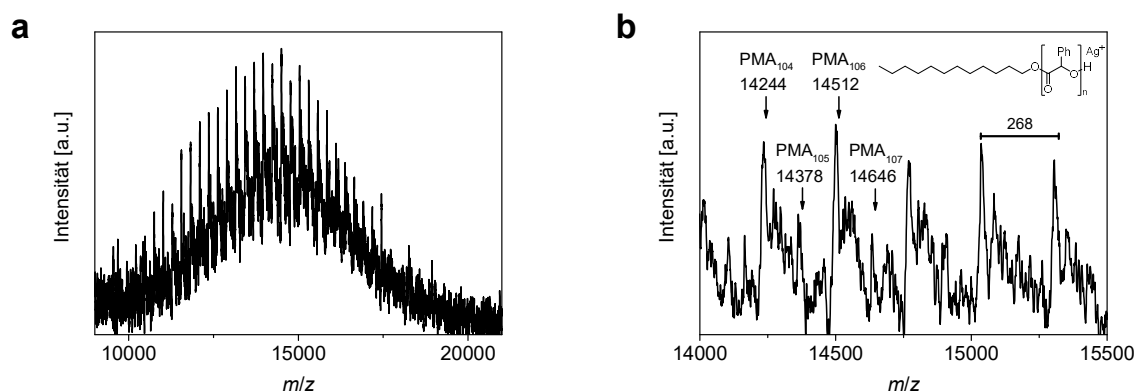


Abbildung 29: (a) MALDI-ToF Massenspektrum von PMA-3 (DCTB, AgTFA,  $107 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\lambda = 337 \text{ nm}$ , 5 ns Puls) und (b) ein Ausschnitt im Bereich des Maximums der Verteilung mit Markierung der theoretischen Molmassen nach Formel (5).

### 6.1.4 Thermische Eigenschaften von Poly(mandelid)

Die thermischen Eigenschaften der Mandelid-basierten Homo- und Copolymeren wurden mittels TGA und DSC untersucht. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Thermische Eigenschaften der PMA Homopolymere und P(MA-LA) Copolymeren.

Polymer	$T_{\text{onset}}^a$ [°C]	$T_d(\text{max})^b$ [°C]	$T_g^c$ [°C]
PMA-1	270	284	84
PMA-2	265	285	84
PMA-3	283	302	83
PMA-4	288	304	89
PMA-5	294	309	90
PMA-6	299	312	88
P(MA-DLLA)	273	292	69
P(MA-LLA)	274	292	71

<sup>a</sup> $T_{\text{onset}}$  ist die extrapolierte onset-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>b</sup>Temperatur mit der maximalen Rate des thermischen Abbaus. <sup>c</sup>Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve bei einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  entnommen.

Die thermische Stabilität wurde durch TGA untersucht. Alle Polymere zeigten einen einstufigen thermischen Abbau (Abbildung 30a). Die *onset*-Temperatur lag hierbei im Bereich  $265 - 299 \text{ °C}$  und stieg mit ansteigender Molmasse leicht an. Dieser Anstieg spiegelt sich auch in der Temperatur mit der maximalen thermischen Abbaurate [ $T_d(\text{max})$ ] wieder (Abbildung 30b). Die in Substanz polymerisierten Polymere PMA-5 und PMA-6 wiesen dabei eine geringfügig höhere  $T_d(\text{max})$  auf, als die in Lösung polymerisierten.

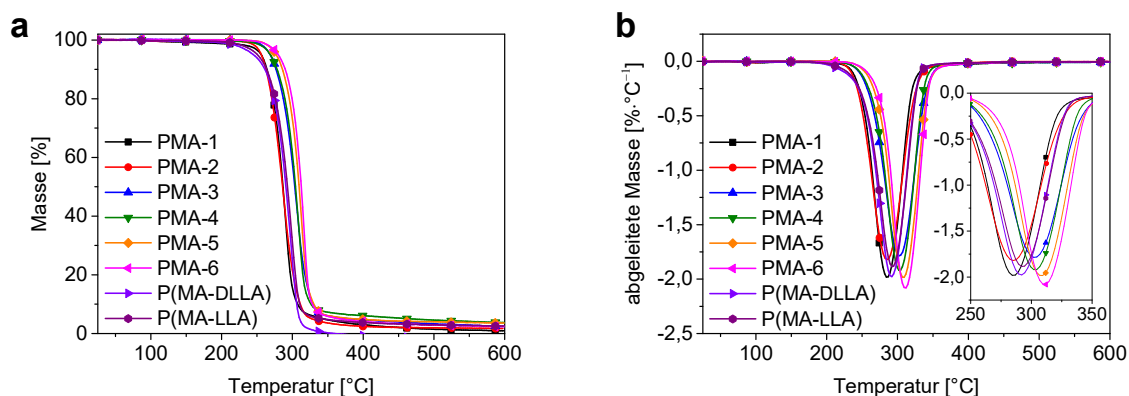


Abbildung 30: (a) TGA Kurven der Mandelid-basierten Homo- und Copolyester, sowie (b) deren 1. Ableitung nach der Temperatur.

Die Mandelid-basierten Homo- und Copolymeren wurden durch DSC untersucht. Dabei wurde weder in der ersten und zweiten Aufheizkurve, noch in der Abkühlkurve Schmelz- oder

Kristallisationsverhalten registriert (Abbildung 31). Dies bestätigt die Erwartung, amorphe Polymere zu erhalten. Auch bei der Polymerisation von *meso*-Mandelid mit L-Lactid zu P(MA-LLA) wurde ein amorphes Polymer erhalten. Auch wenn aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsraten ein leichter Gradient erwartet wurde, zeigt das resultierende Polymer nur eine Glasübergangstemperatur und kein Schmelz- und Kristallisationsverhalten.<sup>249</sup> Somit scheinen die Lactid-Segmente kurz genug zu sein, so dass eine Kristallisation durch die Mandelid-Segmente verhindert werden konnte. Für P(MA-DLLA) wurde eine Glasübergangstemperatur von 69 °C gemessen, für P(MA-LLA) 71 °C. Der geringfügig höhere  $T_g$  von P(MA-LLA) begründet sich in dem 3.6 % höheren Anteil an Mandelid im Polymerbackbone (Tabelle 2). Für PMA wurde ein  $T_g$  im Bereich 84 – 90 °C gemessen. Gerade im niedermolekularen Bereich ist der  $T_g$  stärker molmassenabhängig und für PMA-1 bis PMA-3 ( $\bar{M}_n^{\text{MALDI}} < 15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wurde ein  $T_g$  von 83/84 °C erhalten. Für PMA-4 bis PMA-6 ( $\bar{M}_n^{\text{MALDI}} > 15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wurde ein  $T_g$  von  $89 \pm 1 \text{ °C}$  gemessen, welcher etwas unter dem von Polystyrol bei etwa 100 °C lag.<sup>218</sup>

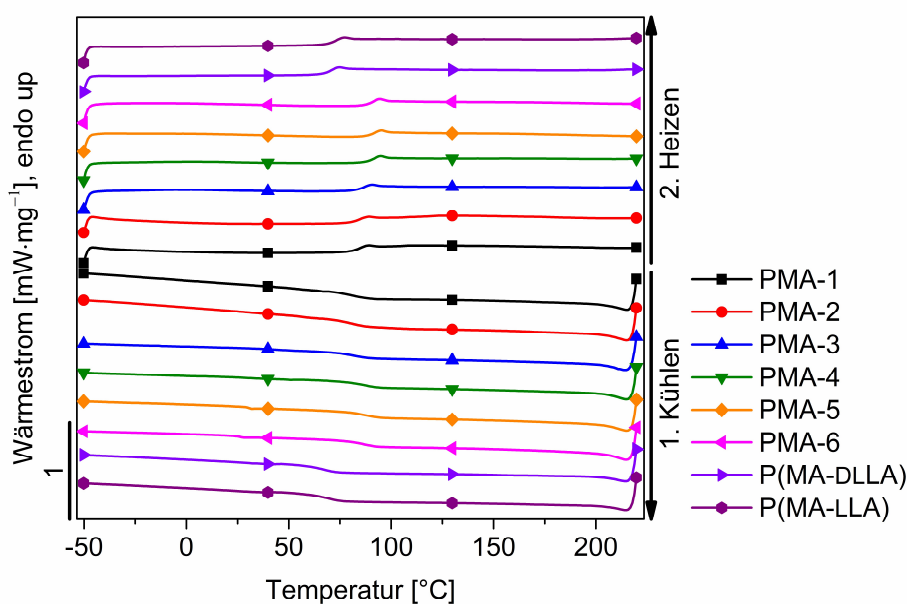


Abbildung 31: DSC Kurven der Mandelid-basierten Homo- und Copolyester.

Poly(mandelid) wurde bezüglich seiner filmbildenden Eigenschaften untersucht. Dabei wurden die hochmolekularen PMA-4 in Tetrahydrofuran und PMA-6 in Chloroform gelöst (15 wt-%) und auf einem silanisierten Objektträger über 48 h langsam trocknen gelassen. Auf Lichtbildaufnahmen in Abbildung 32 ist zu erkennen, dass in beiden Fällen das spröde PMA während des Trocknens ohne Fremdeinwirkung brach. Es wurde der Schluss gezogen, dass reines PMA dieser Molmasse nicht filmbildend ist und sich durch *solvent casting* nicht zu stabilen Filmen verarbeiten lässt.



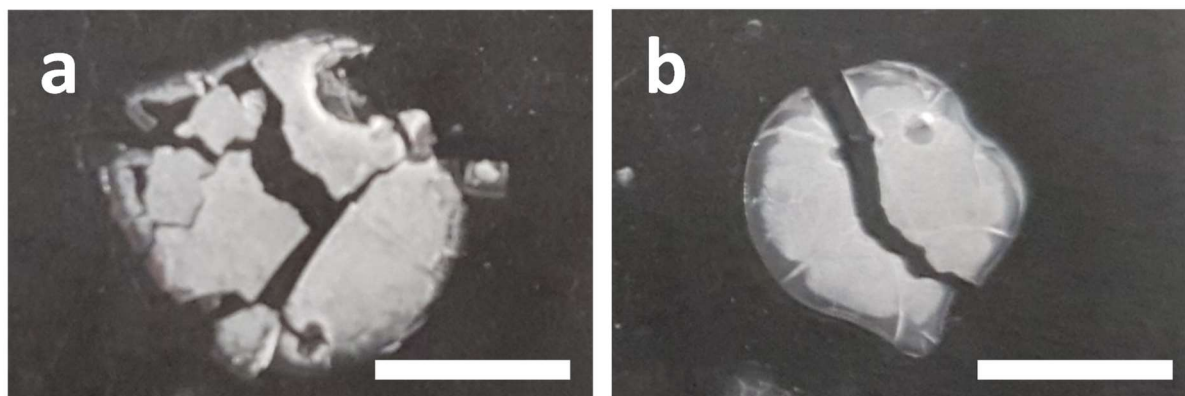


Abbildung 32: Lichtbildaufnahme von (a) PMA-4 ( $\overline{M}_n^{\text{MALDI}} = 40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nach 48 h *solvent casting* aus Tetrahydrofuran (15 wt-%) und (b) PMA-6 ( $\overline{M}_n^{\text{MALDI}} = 32000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nach 48 h *solvent casting* aus Chloroform (15 wt-%). Die weiße Skala gibt 5 mm an.

### 6.1.5 Fazit

Somit wurde Mandelid synthetisiert, durch kontrollierte Fällung stark an dem gut löslichen *meso*-Mandelid ( $T_m = 137 \text{ }^\circ\text{C}$ ) angereichert (> 99 %) und *rac*-Mandelid abgetrennt. *Meso*-Mandelid wurde erfolgreich in Lösung und Substanz bei hohen Umsätzen zu Poly(mandelid) polymerisiert. Mit PMA-4 wurde telecheles PMA mit einer Molmasse von  $40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhalten. Ebenfalls wurde das in der Literatur beschriebene Phänomen, dass das Verhältnis von experimenteller zu theoretischer Molmasse etwa 0.5 beträgt, gerade bei hohen Molmassen, unter Verwendung eines bifunktionellen Initiators überwunden. Dennoch konnten durch *solvent casting* keine stabilen Filme erhalten werden. Das  $\alpha$ - und  $\omega$ -Hydroxy-funktionalisierte PMA-4 bietet jedoch großes Potential für eine weitere Molekulargewichtserhöhung durch den Einsatz von Kettenverlängerern, wie beispielsweise Diisocyanaten. Zusätzlich kann es als Makromonomer oder -initiator genutzt werden, zum Beispiel für (Multi-)Blockcopolymere mit amorphem Polyesterblock mit hohem  $T_g$  und der Fähigkeit zur Hydrolyse. Gerade für Polyesterurethane bietet diese Plattform großes Potential für neue Polymer-Architekturen. Auch für medizinische Anwendungen ist PMA mit einer klar definierten Struktur von großem Interesse. Nichtsdestotrotz eignet es sich nicht zur Herstellung von Formteilen. Da weitere, interessante, funktionalisierte 1,4-Dioxan-2,5-dion-basierte Monomere erst durch mehrere, schwer skalierbare Synthesestufen zugänglich wären, schlechte Ausbeuten, aufgrund der hohen Reinheitsansprüchen der ROP an die Monomere, erwartet wurden und die ROP sterisch aufwändiger Monomere meist langsame Polymerisationskinetiken aufweist und dadurch Polyester mit niedrigem Molekulargewicht liefert, wurde die ROP neuer Strukturen nicht als zielführende Syntheseroute für diese Arbeit gesehen. Ebenfalls ist die Verarbeitbarkeit der resultierenden Polymere schwer abzuschätzen.

Im Folgenden wurde sich daher auf Schmelzpolykondensation als Syntheseroute zu potentiell verarbeitbaren und biologisch abbaubaren Polyester-Architekturen fokussiert, da diese wesentlich einfacher skalierbar ist und eine Vielzahl interessanter Monomerbausteine kommerziell erhältlich sind.

## 6.2 Bioabbaubare (Co-)Polyester auf Basis von Bernsteinsäure und 1,4-Benzoldimethanol

Teile der hier präsentierten Ergebnisse wurden bereits in *ACS Appl. Polym. Mater.* veröffentlicht.<sup>251,252</sup> Polymere haben aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften einen großen Einfluss auf unser tägliches Leben. Mit der steigenden Nachfrage nach Kunststoffen nehmen jedoch auch die Herausforderungen im Bereich Abfallwirtschaft zu. Dabei wird Recycling von Polymeren immer mehr Bedeutung beigemessen. Recycling wird hauptsächlich in drei Verfahren unterteilt: energetisches Recycling<sup>15</sup>, Werkstoffrecycling<sup>13,14</sup> und Rohstoffrecycling<sup>16-18</sup>. (Bio-)chemisches, rohstoffliches Recycling, bei welchem Monomere aus verwendeten Polymeren zurückgewonnen werden, hat den Vorteil, dass die entstehenden Ressourcen erneut polymerisiert werden können, ohne dass die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Materialien darunter leiden.<sup>253</sup> Darüber hinaus wird eine Rohstoffquelle für weitere Anwendungen generiert.<sup>18</sup> Während einige Polymere thermisch depolymerisiert werden können, um Monomere zurückzugewinnen<sup>254</sup>, sind Polyester besonders geeignet für die Monomerrückgewinnung durch Glykolyse<sup>255</sup>, Methanolyse<sup>256</sup>, Aminolyse<sup>257</sup> und Hydrolyse<sup>258</sup>. Gängige Polyester wie Poly(ethylenterephthalat) (PET) und Poly(butylenterephthalat) (PBT) können durch chemische Hydrolyse zu Ethylenglykol, 1,4-Butandiol und Terephthalsäure depolymerisiert werden.<sup>259</sup> Die Hydrolyse des chemisch robusten PET und PBT erfordert jedoch raue Bedingungen<sup>259,260</sup>, was einen hohen Energiebedarf erfordert<sup>261</sup>. Aliphatische Polyester wie Poly(butylensuccinat) (PBS) zeigen dagegen eine schnelle Hydrolyse unter mildereren Bedingungen.<sup>156</sup> Außerdem sind schnell hydrolysierbare aliphatische Polyester vielversprechende Kandidaten für den biologischen Abbau zu Kohlendioxid, Wasser und Biomasse in Gegenwart von Sauerstoff in einer geeigneten Umgebung.<sup>6,11</sup> Leider muss meist ein Kompromiss zwischen den mechanischen Eigenschaften und der biologischen Abbaubarkeit/Hydrolysierbarkeit von Polyestern eingegangen werden. Im Vergleich zu den auf aromatischer Terephthalsäure basierenden und chemisch recht stabilen PET<sup>262</sup> und PBT<sup>263</sup>, zeigten aliphatische Polyester wie PBS deutlich geringere mechanische Eigenschaften und ein duktiles Bruchverhalten.<sup>104</sup> Andererseits ist PBS im Vergleich zu PET und PBT schneller hydrolysierbar und biologisch abbaubar. Folglich besteht ein Bedarf an thermisch verarbeitbaren, steifen Materialien mit schneller Hydrolysierbarkeit bei annehmbarem Energieaufwand (Temperatur/Druck). Bei einem Vergleich der Struktur von PBS und PBT liegt der Hauptunterschied in der aromatischen Einheit des Terephthalats, die PBT mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit verleiht. Es stellt sich daher die Frage, ob die mechanische Festigkeit von steifen aromatischen Polyestern wie PBT mit der vergleichsweise

schnellen Hydrolyse von aliphatischen Polyesternern wie PBS kombiniert werden kann? Wenn man die Struktur von PBT dekonstruiert und die Atome neu zusammensetzt, sind Poly(benzoldimethylsuccinate) konstitutionelle Isomere von PBT. Die Struktur von Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) (PBDMS) ist in Abbildung 33 im Vergleich zu PBT dargestellt. Die aromatische Einheit in PBT ist direkt mit dem Carbonylkohlenstoff verbunden, während in PBDMS eine Methylengruppe in  $\alpha$ -Position zum Estercarbonyl steht und die aromatische Einheit durch das Estersauerstoffatom, sowie einer weiteren Methylengruppe vom Carbonylkohlenstoff separiert ist. Die Delokalisierung der Elektronendichte durch stabile Resonanzstrukturen macht den Carbonylkohlenstoff von PBT im Vergleich zu PBDMS weniger elektrophil. Daher wird ein signifikanter Unterschied in der Hydrolysegeschwindigkeit der Estereinheiten der beiden Konstitutionsisomere erwartet. PBDMS mit dem elektrophileren Carbonylkohlenstoff sollte im Vergleich zu PBT eine verbesserte Hydrolysefähigkeit aufweisen.

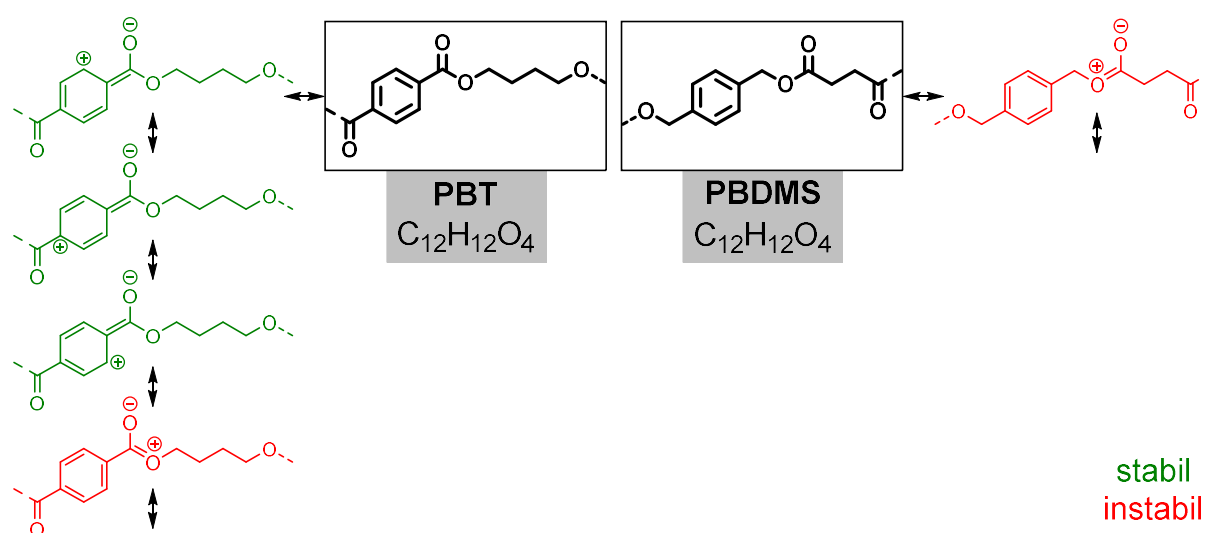


Abbildung 33: Struktur der Wiederholungseinheit der beiden Konstitutionsisomere PBT und PBDMS, sowie wichtiger Resonanzstrukturen (stabil grün, instabil rot). Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

1,4-Benzoldimethanol (BDM), das Ausgangsmaterial für die Synthese von PBDMS, ist in großen Mengen leicht zugänglich und wird bereits für viele Anwendungen in der Polymersynthese verwendet.<sup>264–266</sup> Außerdem kann es direkt aus dem chemischen Recycling von PET durch Depolymerisation zu Dimethylterephthalat und anschließender Hydrierung erhalten werden.<sup>267</sup> Moderne Katalysatoren machten die Synthese von *p*-Xylol auf Basis nachwachsender Rohstoffe möglich, welches weiter zu BDM umgesetzt werden kann.<sup>268</sup> Somit ist auch BDM potentiell biobasiert zugänglich. PBDMS mit einem Schmelzpunkt von 103 – 108 °C wurde erstmals von KORSHAK *et al.* beschrieben und durch Polykondensation von

Bernsteinsäure und BDM mit Lithiumhydroxid als Katalysator gewonnen.<sup>269</sup> In einem ähnlichen Prozess konnte der Schmelzpunkt unter Verwendung von Titan(IV)-isopropoxid als Katalysator auf 108 – 115 °C angehoben werden.<sup>270</sup> Eine alternative Route zu oligomerem PBDMS lieferte die Reaktion von Bernsteinsäuredichlorid und BDM in Pyridin, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht ( $\bar{M}_n$ ) von 3290 g·mol<sup>-1</sup> ergab.<sup>271,272</sup> Die Reaktion von Bernsteinsäure und *p*-Xyloldibromid in Gegenwart quantitativer Mengen an Aminbase ergab PBDMS mit einem Molekulargewicht von 8800, gemessen durch GPC.<sup>273</sup> Jüngste Bemühungen zur Herstellung von PBDMS durch enzymatische Polymerisation führten zu einem  $\bar{M}_n$  von 4100.<sup>274</sup> Polyester mit einer Molmasse in dieser Größenordnung eignen sich jedoch nicht für die Verarbeitung zu Formkörpern und die Verwendung als stabile Plastik.

Copolymer aus 1,4-Benzoldimethanol und Bernsteinsäure mit einem dritten Comonomer wie 1,4-Butandiol kann als strukturell modifiziertes PBS mit aromatischen Einheiten gesehen werden. Es ist von großem Interesse, die Auswirkungen von aromatischen Einheiten des Typs PBDMS in PBS auf charakteristische Temperaturen, Kristallinität, mechanische Eigenschaften und Hydrolysierbarkeit im Vergleich zu reinem PBS zu untersuchen, um so (Co-)Polyester mit einem ausgeglichenen Eigenschaftsprofil für spezifische Anwendungen zu erhalten (Abbildung 34).

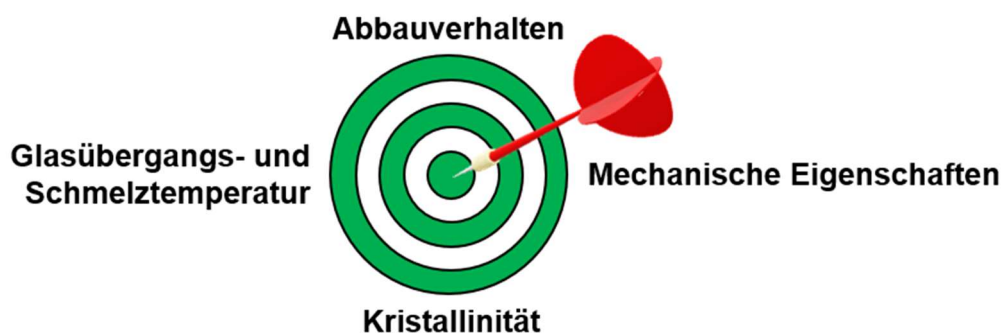


Abbildung 34: Veranschaulichung relevanter Materialeigenschaften nachhaltiger Polyester mit ausgeglichenem Eigenschaftsprofil für plastische Anwendungen.

### 6.2.1 Synthese und Strukturaufklärung der $PB_xBDM_yS$ (Co-)Polyester

Die Synthese von Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde auf Basis der Monomere Bernsteinsäure (S) und 1,4-Benzoldimethanol (BDM) durchgeführt. Für die Synthese der Copolyester Poly(1,4-butylsuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) ( $PB_xBDM_yS$ ) ersetzte 1,4-Butandiol (B) das aromatische 1,4-Benzoldimethanol anteilig. Experimentell erfolgte die Reaktion in zwei sukzessiven Reaktionsschritten in Schmelze. Zuerst wurden Oligomere in einer thermisch induzierten Vorkondensation gebildet. Im zweiten Schritt wurde die Polykondensation, unter weiterer Temperaturerhöhung und anlegen von Vakuum, eingeleitet.

Titantetrabutanol-1-olat wurde als Katalysator gewählt, da dieser einen der meist verbreitetsten und hoch aktiven Katalysatoren für Schmelzpolykondensationen darstellt. Aufgrund der guten Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Stabilisatoren in Schmelzpolykondensations-Modellreaktionen und deren Einfluss auf das Molekulargewicht (Anhang, Kapitel 9.1) und der günstigen kommerziellen Verfügbarkeit wurde BHT als Stabilisator gewählt. Sowohl Katalysator als auch Stabilisator wurden im zweiten Reaktionsschritt hinzugefügt, bei welchem ein Großteil des entstehenden Wassers bereits abdestilliert wurde, um potentielle Desaktivierung des Ti(IV)-Katalysators zu vermeiden. 1,4-Butandiol wurde im Überschuss eingesetzt, da es während der Polykondensation durch Umesterung unter Vakuum anteilig aus dem Gleichgewicht entfernt wurde. Abbildung 35 zeigt das Reaktionsschema der zweistufigen Polykondensation von 1,4-Butandiol, 1,4-Benzoldimethanol und Bernsteinsäure.

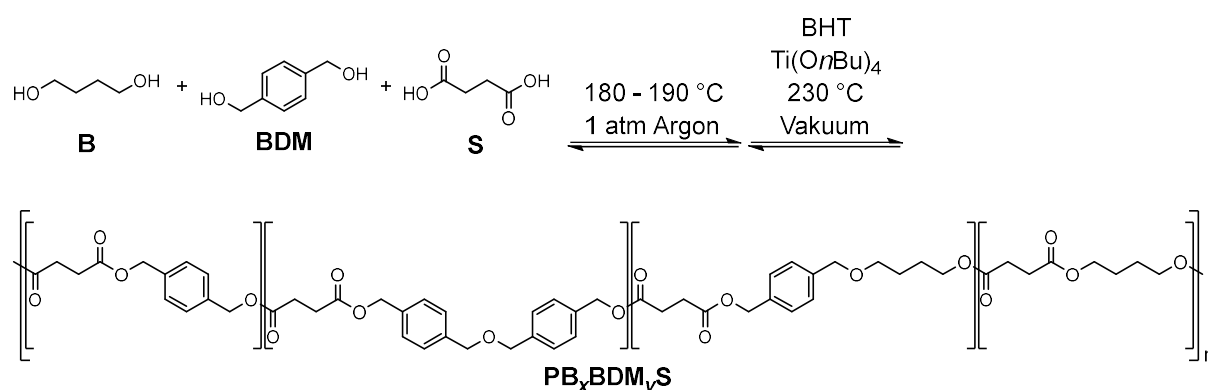


Abbildung 35: Reaktionsschema der zweistufigen Polykondensation von 1,4-Butandiol, 1,4-Benzoldimethanol und Bernsteinsäure. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Bei den Reaktionen im kleinen Maßstab wurde die Vorkondensation bei 180 °C durchgeführt. Bernsteinsäure löste sich hierbei knapp unter dem eigenen Schmelzpunkt von etwa 185 °C<sup>275</sup> gut in 1,4-Butandiol und dem geschmolzenem 1,4-Benzoldimethanol. Die Polyester aus den *small scale* Reaktionen wurden mit dem Suffix „-S“ gekennzeichnet. Bei den *scale up* Reaktionen (150 mmol Bernsteinsäure) wurde die Temperatur der Vorkondensation auf 190 °C erhöht, um auch bei größeren Mengen ein schnelles Schmelzen aller Edukte zu gewährleisten und ein Absetzen der Bernsteinsäure am Rand des Reaktionsgefäßes zu verhindern. Außerdem wurde Bernsteinsäure mit dem jeweiligen Anteil an 1,4-Benzoldimethanol vor der Zugabe in das Reaktionsgefäß vermischt, was ein schnelles Schmelzen der vorgelegten Stoffe förderte. Die Vorkondensation wurde in allen Reaktionen über einen Zeitraum von 4 h durchgeführt, in welchem ein Großteil des entstehenden Wassers abdestilliert wurde. Für die magnetisch gerührten Reaktionen im kleinen Maßstab wurde die Hauptkondensation über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt, da das Reaktionsmedium nach einigen Stunden hochviskos wurde, der

magnetische Rührer versagte und die Reaktion durch *bulk*-Diffusion fortschritt. Die Reaktionszeit der Hauptkondensation der mechanisch gerührten *scale up* Reaktionen konnte durch die effektive Durchmischung der Schmelze auf  $\leq 4$  h gesenkt werden. Das Abbruchkriterium wurde hierbei durch das Auftreten des WEISSENBERG-Effekts definiert, bei welchem die hochviskose Polymerschmelze anfängt die Rührwelle hochzusteigen und den Kontakt zur Heizquelle teilweise verliert.<sup>276</sup>

Bei den hohen Temperaturen der Hauptkondensation unter Vakuum wurden Diole und Oligomere durch Verdampfen bzw. Sublimation aus dem Reaktionsmedium anteilig entzogen. Daher wurde ein stöchiometrischer Überschuss der Diole eingesetzt. Dies spiegelt sich in einem deutlichen Ausbeuteverlust von 34 – 52 % bei den *small scale* Reaktionen wieder. Durch sorgfältige Reaktionsführung bei den *scale up* Versuchen konnte die Ausbeute auf 82 – 95 % deutlich erhöht werden (Tabelle 5).

Tabelle 5: Molare Komposition, Ausbeute, Molekulargewicht und Dispersität der Copolyester PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA und PBS.

Polyester	Ausbeute [%]	Zusammensetzung		$\bar{M}_n^b$	$\bar{M}_w^b$	$\mathcal{D}^b$
		Vorlage	Polyester <sup>a</sup>			
		$X_B/X_{BDM}$ [mol-%]	$X_B/X_{BDM}/X_{BDMOB}/X_{BDMOBDM}$ [mol-%]			
PBSA	-	-	-	74000	170000	2.3
PBS	-	-	-	75000	182000	2.4
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S-S	48	82.8/17.2	78.7/19.3/1.5/0.5	73000	168000	2.3
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S-S	54	64.3/35.7	58.3/37.4/2.5/1.8	76000	247000	3.2
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S-S	47	44.4/55.6	39.1/53.4/3.0/4.5	48000	132000	2.8
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S-S	67	23.2/76.8	26.0/61.5/3.0/9.5	35000	98000	2.8
PBDMS-S	66	0.0/100.0	84.3/0.0/0.0/15.7	42000	170000	4.1
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S	85	82.7/17.3	78.2/19.8/1.5/0.5	63000	152000	2.4
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	82	64.3/35.7	59.2/36.3/2.5/2.0	74000	157000	2.1
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	84	54.5/45.5	50.2/43.5/3.0/3.3	66000	141000	2.2
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S	86	44.4/55.6	42.0/51.8/2.5/3.7	58000	123000	2.1
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S	90	19.9/80.1	18.5/70.3/2.0/9.2	43000	97000	2.3
PBDMS	95	0.0/100.0	0.0/80.6/0.0/19.4	35000	95000	2.8
PBDMS-2	82	0.0/100.0	0.0/79.2/0.0/20.8	44000	102000	2.3

<sup>a</sup>Ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>b</sup>GPC (CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, PS-Standard).

Die chemische Struktur und die experimentelle Zusammensetzung der isolierten Polymere wurde mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie ermittelt. Abbildung 36 zeigt exemplarisch die

$^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  und  $\text{PBDMS}$  im Vergleich zu  $\text{PBS}$ . Die Kondensation von Bernsteinsäure mit 1,4-Butandiol und 1,4-Benzoldimethanol konnte eindeutig bestätigt werden. Zusätzlich treten mit steigendem 1,4-Benzoldimethanol-Gehalt weitere Signale auf. In den Spektren von  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  und  $\text{PBDMS}$  ist das Signal der Methylengruppen von  $\text{BDM}$  bei 4.54 ppm ( $10'$ ) deutlich erkennbar. Zusätzlich treten bei den  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  Copolyestern weitere Signale bei 4.49 und 3.46 ppm ( $10''$  und  $3''$ ) auf. Diese Signale sind auf Veretherungs-Nebenreaktionen zurückzuführen, welche bei hohen Temperaturen auftreten, vor allem in Anwesenheit von Säure. Diese Reaktion ist vor allem für primäre Alkohole in Benzylstellung prominent.<sup>277,278</sup> Die experimentelle Zusammensetzung der Polyester, die Etherspezies eingeschlossen, konnte anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den Gleichungen (6) – (9) berechnet werden.

$$I_{\text{BDMOBDM}} = I_{10'} \quad (6)$$

$$I_{\text{BDMOB}} = I_{10''} + I_{3''} = 2 \cdot I_{10''} \quad (7)$$

$$I_{\text{B}} = I_3 - 0,5 \cdot I_{\text{BDMOB}} \quad (8)$$

$$I_{\text{BDM}} = I_5 - I_{\text{BDMOBDM}} - 0,5 \cdot I_{\text{BDMOB}} \quad (9)$$

Hierbei sind  $I_{\#}$  die zugehörigen Integrale der spezifisch nummerierten Proton-Signale nach Abbildung 36 und  $I_n$  die berechneten Gesamtintegrale der zugehörigen Diol-Spezies. Der molare Anteil jeder Spezies wurde unter Verwendung dieser Integrale mit Gleichung (10) berechnet.

$$X_i = \frac{I_n}{\sum I_n} \cdot 100 \quad (10)$$

$X_i$  ist der prozentuale, molare Anteil der jeweiligen Diol-Spezies im Copolymer, welcher in Tabelle 5 dem vorgelegten Verhältnis gegenübergestellt ist. Die Struktur konnte ebenfalls durch  $^{13}\text{C}$ - und 2D-NMR-Spektroskopie bestätigt werden (Anhang, Abbildung 107 – Abbildung 112).



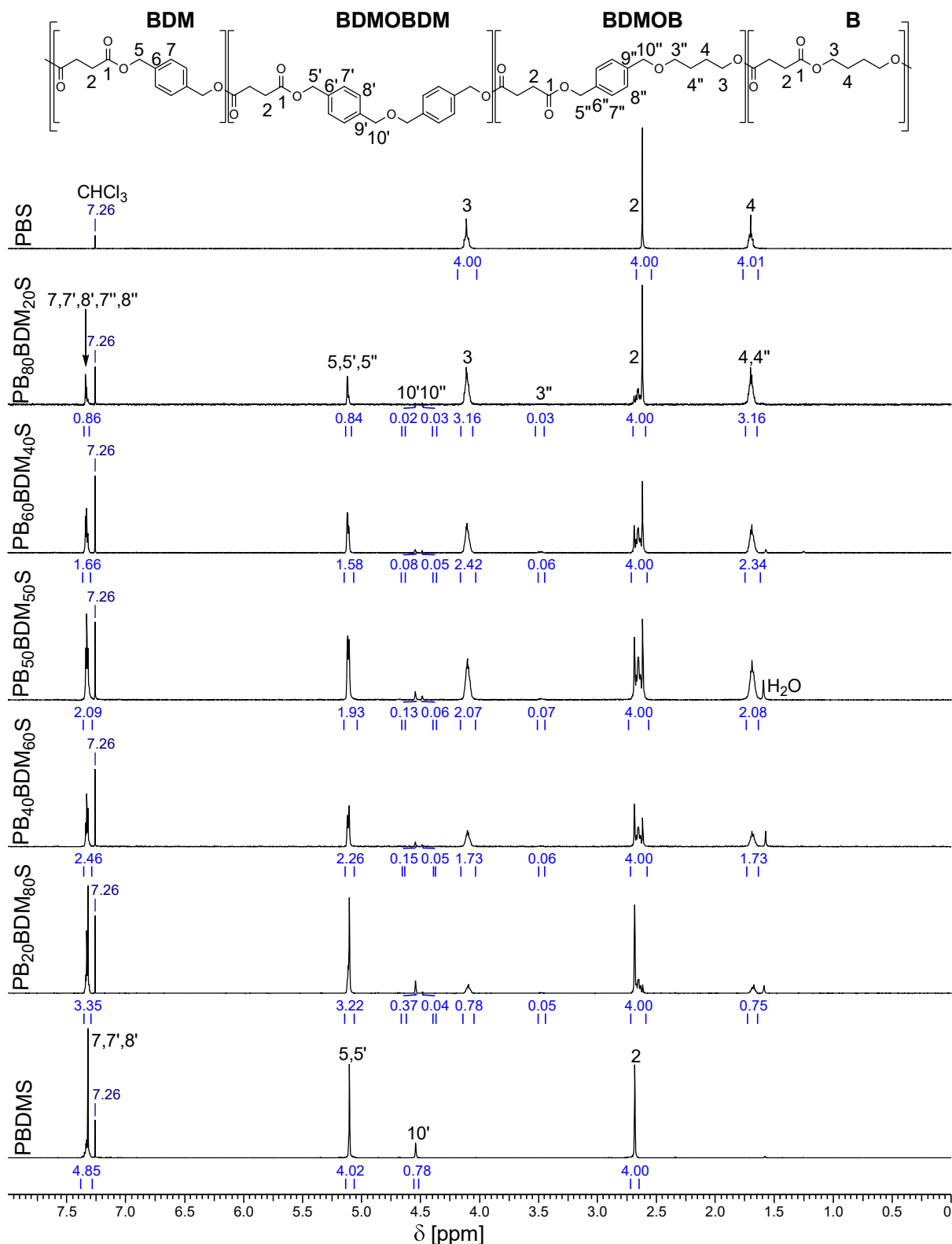


Abbildung 36:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von PBS,  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  und PBDMS. Adapted with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Die Mikrostruktur der  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  Copolyester wurde mittels  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektroskopie untersucht, um die Verteilung der 1,4-Butandiol- und 1,4-Benzoldimethanol-Einheiten

innerhalb der Polymerkette zu ermitteln.<sup>279,280</sup> Dazu wurden die Signale der Estercarbonyl-Kohlenstoffatome des Succinats im Bereich 171.9 – 172.4 ppm herangezogen, da diese den einzelnen Diaden (B/B, BDM/BDM, B/BDM und BDM/B) entsprechen (Abbildung 37a,b) und die Integrale mit den Diadenanteilen korrelieren.<sup>281,282</sup> Da diese Signale überlappen, wurde zur genaueren Ermittlung des Flächeninhalts der vier Einzelpeaks eine Peak-Dekonvolution mittels eines nichtlinearen, mehrfachen Peak Fit (Anhang, Abbildung 113) durchgeführt. Dabei wurde für die Signale aller Zusammensetzungen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Originalspektrum und dem kumulierten Spektrum erzielt ( $\text{adj. } R^2 > 0.99$ , Tabelle 6). So konnte der Flächeninhalt der einzelnen Signale genauer bestimmt werden. Eine graphische Darstellung des Originalspektrums und des aus vier Einzelsignalen kumulierten Spektrums ist in Abbildung 37c exemplarisch für PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S dargestellt. Der Anteil der Integrale der einzelnen Diadenspezies am Gesamtintegral gibt den Anteil dieser Diade in der Polymerkette wieder und ist in Tabelle 6 aufgeführt. Diese Integrale wurden verwendet um die zahlenmittlere Sequenzlänge der homogenen Diadensequenzen mit den Gleichungen (11) und (12) zu berechnen.

$$n_B = \frac{A_{B/B} + \frac{A_{B/BDM}}{2}}{\frac{A_{B/BDM}}{2}} \quad (11)$$

$$n_{BDM} = \frac{A_{BDM/BDM} + \frac{A_{B/BDM}}{2}}{\frac{A_{B/BDM}}{2}} \quad (12)$$

Hierbei ist  $n_B$  die zahlenmittlere Sequenzlänge der B/B Sequenz,  $n_{BDM}$  die zahlenmittlere Sequenzlänge der BDM/BDM Sequenz,  $A_{B/B}$  das Integral des B/B-Diadensignals,  $A_{BDM/BDM}$  das Integral des BDM/BDM-Diadensignals und  $A_{B/BDM}$  das Integral der B/BDM- bzw. BDM/B-Diadensignale ( $A_2+A_3$ ). Mit  $n_B$  und  $n_{BDM}$  wurde die *Randomness* ( $R$ ) mit Gleichung (13) berechnet.

$$R = \frac{1}{n_B} + \frac{1}{n_{BDM}} \quad (13)$$

Hierbei beschreibt der Wert  $R = 1$  eine perfekte statistische Verteilung der Codiole in der Polymerkette. Die zahlenmittlere Sequenzlänge beider homogenen Sequenzen und die *Randomness* wurden für die PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester berechnet und in Tabelle 6 zusammengefasst. Für alle Kompositionen konnte so eine statistische Verteilung der Comonomere in der Polymerkette nachgewiesen werden. Die Diadensequenzverteilungen wurden in Abhängigkeit der Copolyesterzusammensetzung in Abbildung 37d zusammen mit

den idealen BERNOULLI-Verteilungsfunktionen (durchgezogene Linien) dargestellt, um die sehr gute Übereinstimmung zu verdeutlichen.

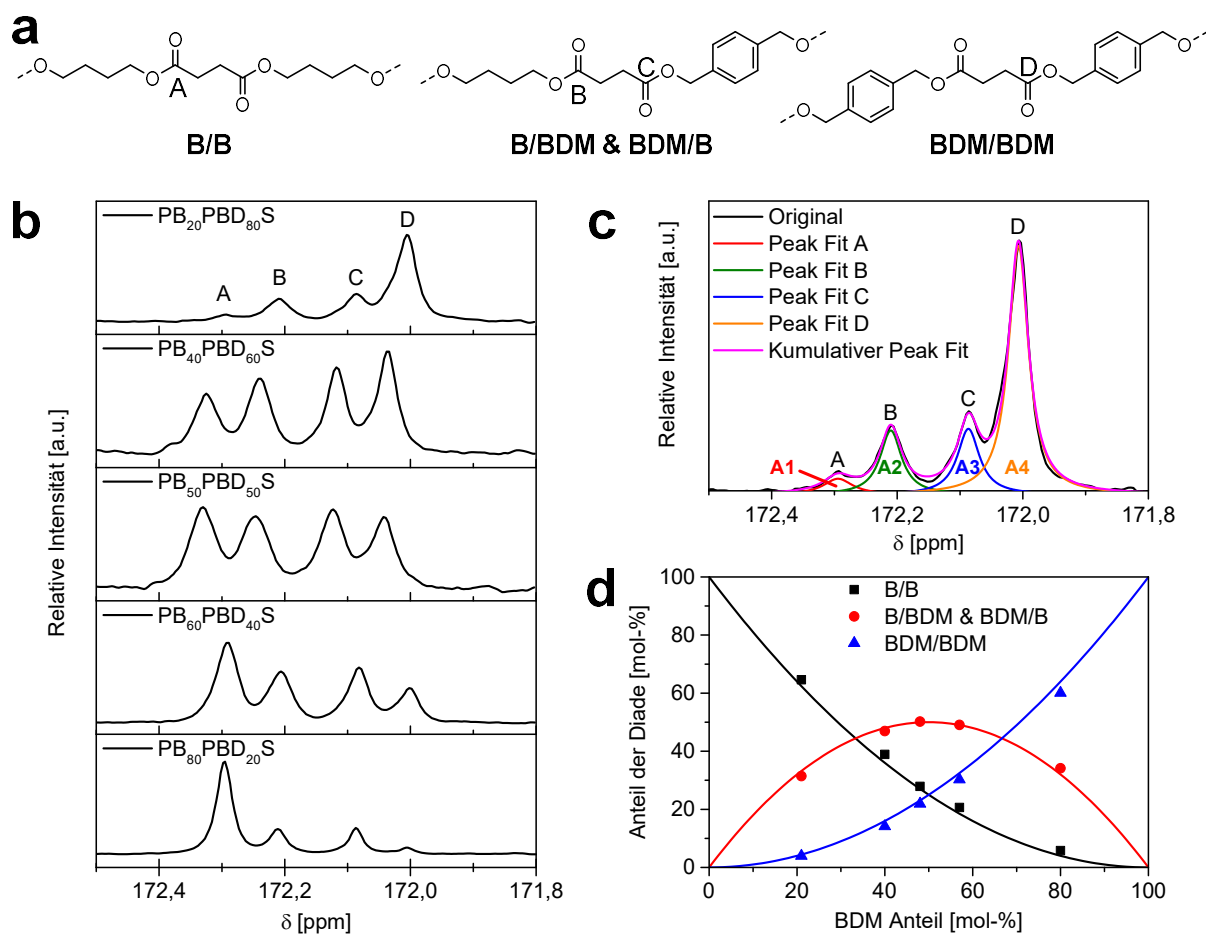


Abbildung 37: (a) Diadenstrukturen der  $PB_xBDM_yS$  Copolyester, (b) zugehörige  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale der verschiedenen Estercarbonyl-Kohlenstoffatome, (c) exemplarische Darstellung der nichtlinearen, mehrfachen Peak Fits (LORENTZ-Methode) der Carbonyl-Kohlenstoff-Diaden-Signale am Beispiel des  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrums von  $PB_{20}BDM_{80}S$  und (d) Diadensequenzverteilung als Funktion der  $PB_xBDM_yS$  Copolyesterzusammensetzung (die durchgezogenen Linien signalisieren ideal BERNOULLI-Verteilung). Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Tabelle 6: Ergebnisse der statistischen Analyse der Mikrostruktur der  $PB_xBDM_yS$  Copolyester.

Polyester	Adj. $R^2$	Integrale <sup>a</sup> [%]			zahlenmittlere Sequenzlänge		$R$
		$A_{B/B}$	$A_{B/BDM}$	$A_{BDM/BDM}$	$n_B$	$n_{BDM}$	
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S	0.998	64.6	31.4	4.0	5.1	1.3	0.99
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	0.994	38.9	47.0	14.2	2.7	1.6	1.00
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	0.995	26.0	50.1	23.9	2.1	1.9	1.01
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S	0.994	20.7	49.1	30.3	1.8	2.2	0.99
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S	0.992	5.8	34.1	60.1	1.3	4.5	0.97

<sup>a</sup>Die Integrale wurden aus den Einzelsignalen der Estercarbonyl-Kohlenstoffatome aus <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie durch Peak-Dekonvolution erhalten (Anhang, Abbildung 113).

Das zahlen- und gewichtsmittlere Molekulargewicht und die Dispersität der Polymere wurde mittels GPC bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden in Tabelle 5 zusammengefasst. Für alle Polyester konnte ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich 35000 – 76000 erhalten werden. Solch hohe Molmassen konnten durch den Einsatz einer Überstöchiometrie von 0.1 – 0.3 Äquivalenten der Dirole gegenüber Bernsteinsäure, abhängig von der Komposition, erzielt werden. Die zahlenmittleren Molmassen der einzelnen Kompositionen waren bei den *small scale* Versuchen vergleichbar mit den *scale up* Reaktionen. Allerdings wurden bei den Reaktionen im kleinen Maßstab wesentlich größere Dispersitäten (2.3 – 4.1) verglichen mit denen der *scale up* Reaktionen (2.1 – 2.8) erhalten. Es wird vermutet, dass die wesentlich längeren Reaktionszeiten und die schlechte Durchmischung der Polymerschmelze einen Grund dafür darstellen. In Abbildung 38 wurden die Molekulargewichtsverteilung der  $PB_xBDM_yS$  Copolyester und PBDMS im Vergleich zu kommerziellem PBSA und PBS dargestellt. Alle Polyester zeigen monomodale Molekulargewichtsverteilungen und sind mit den kommerziellen Polyestern vergleichbar.

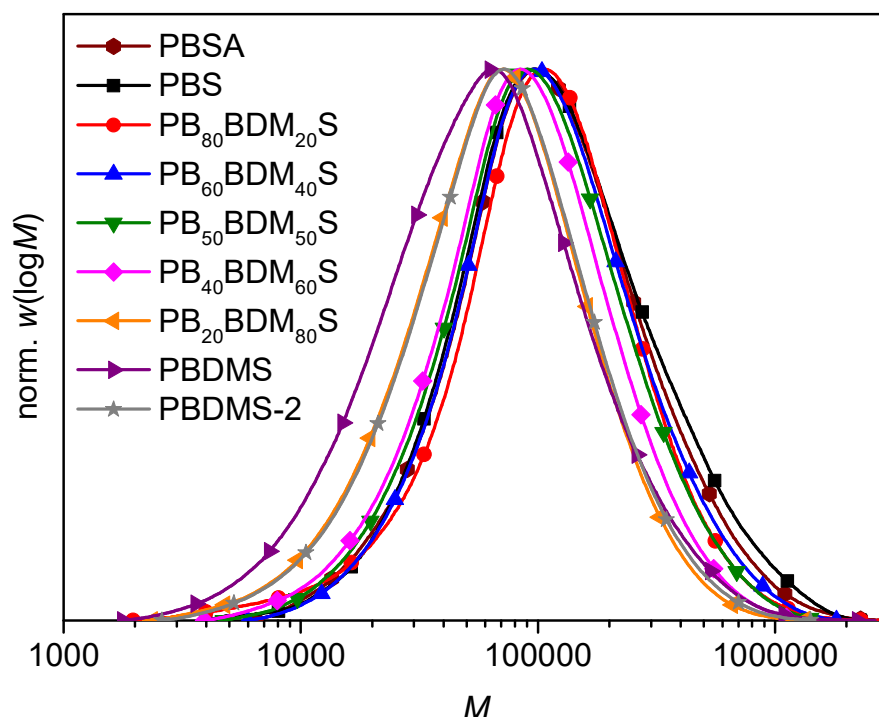


Abbildung 38: Molekulargewichtsverteilung der Copolyester  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBSA und PBS ( $CHCl_3$ , 23 °C, PS-Standard). Adapted with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

In der folgenden Diskussion wird hauptsächlich auf die Eigenschaften der *scale up* Polymere eingegangen, da sich die Eigenschaften mit denen der entsprechenden Zusammensetzungen der *small scale* Polyester ( $PB_xBDM_yS$ -S und PBDMS-S) decken.

### 6.2.2 Thermische Eigenschaften und Verarbeitung der $PB_xBDM_yS$ (Co-)Polyester

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels TGA und DSC untersucht. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 7 zusammengefasst, einschließlich des kommerziellen PBS zum Vergleich. Die thermische Stabilität der Polyester wurde mittels TGA untersucht. Alle Polyester zeigten bei Messungen unter Stickstoffatmosphäre einen einstufigen thermischen Abbau (Abbildung 39a). Mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt zeigten die Polyester eine höhere thermische Stabilität ( $T_{onset}$ ), welche von 365 °C für PBS bis auf 383 °C für PBDMS anstieg. Zusätzlich stieg die Restmasse bei 1100 °C mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt von einem vollständigen Abbau im Fall von PBS bis auf 11 % für PBDMS an. Dies ist auf den erhöhten Anteil an aromatischen Einheiten zurückzuführen, welche als Verkohlungsrückstand im Tiegel verbleiben. Bei Messungen unter synthetischer Luft wurde ein zweistufiger thermischer Abbau beobachtet (Abbildung 39b). Die erste

thermische Abbaustufe ( $T_{\text{onset}}$ ) wurde im Bereich von 349 – 370 °C beobachtet. Die zweite wurde im Bereich von 486 – 534 °C registriert. Der Anstieg des Massenanteils der zweiten Abbaustufe mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt ist hierbei klar ersichtlich, bis hin zu einem vollständigen thermischen Abbau aller Kompositionen. Die erste Ableitung der TGA-Kurven ist in Abbildung 39c,d graphisch dargestellt, wobei die Minima die Temperaturen mit der maximalen Rate des thermischen Abbaus angeben. Diese lag erwartungsgemäß bei den Messungen unter Stickstoffatmosphäre leicht höher (395 – 414 °C) als bei den Messungen unter synthetischer Luft (387 – 401 °C) und folgte keinem klaren Trend. Allerdings wurde bei den Messungen unter synthetischer Luft für die zweite Abbaustufe mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Anteil in der Polymerkette eine Verschiebung zu höheren Temperaturen registriert (Abbildung 39d).

Tabelle 7: Thermische Eigenschaften der PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester, PBDMS und PBS.

Polyester	TGA				DSC					
	N <sub>2</sub>		Luft		1. Heizen <sup>d</sup>		1. Kühlen <sup>d</sup>		2. Heizen <sup>d</sup>	
	$T_{\text{onset}}^a$ [°C]	$m_{1100}^b$ [%]	$T_{\text{onset}1/2}^a$ [°C]	$T_g^c$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]
PBS	365	0	359/486	-30	116	63 <sup>e</sup>	69	-65	115	71 <sup>f</sup>
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S	368	3	358/500	-29	36/53/89 (90)	63 (50)	28	-22	89	29 <sup>g</sup>
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	371	3	366/523	-20	44/68 (69)	41 (40)	-	-	-	-
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	374	5	349/506	-15	41/70 (66)	27 (31)	-	-	-	-
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S	375	5	370/530	-12	- (47)	- (20)	-	-	-	-
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S	382	8	350/534	-1	43/72 (72)	28 (30)	-	-	-	-
PBDMS	383	11	355/527	6	84/98 (100)	39 (30)	-	-	-	-

<sup>a</sup> $T_{\text{onset}}$  ist die extrapolierte *onset*-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>b</sup>Restmasse bei 1100 °C. <sup>c</sup>Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve bei einer Heizrate 10 K·min<sup>-1</sup> entnommen. <sup>d</sup>Schmelztemperatur ( $T_m$ ), Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ), Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m$ ) und Kristallisationsenthalpie ( $\Delta H_c$ ) bei einer Heiz- und Kühlrate von  $\pm 10$  K·min<sup>-1</sup> der Polyester nach Synthese (ohne Klammern) und der getemperten Filme (in Klammern). <sup>e</sup> $\Delta H_c = -7$  J·g<sup>-1</sup> wurde zu  $\Delta H_m$  ( $T_c = 90$  °C) addiert. <sup>f</sup> $\Delta H_c = -11$  J·g<sup>-1</sup> wurde zu  $\Delta H_m$  ( $T_c = 97$  °C) addiert. <sup>g</sup> $\Delta H_c = -18$  J·g<sup>-1</sup> wurde zu  $\Delta H_m$  ( $T_c = 15$  °C) addiert.

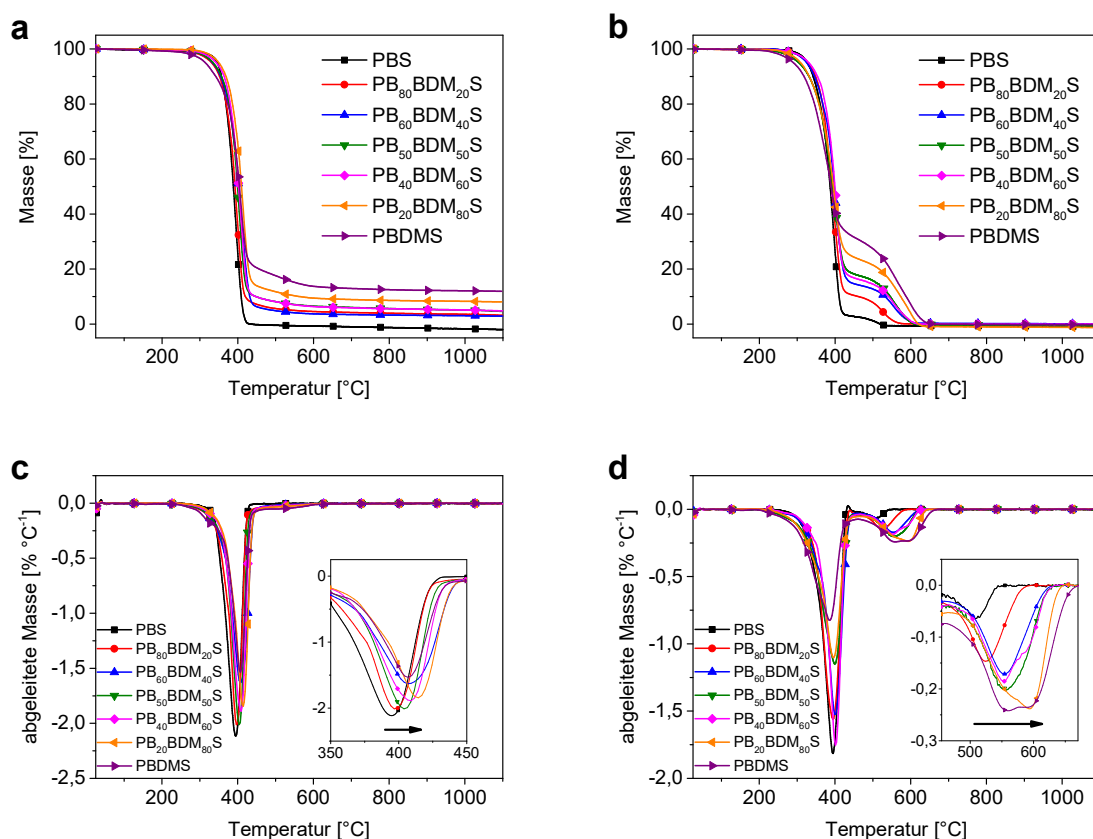


Abbildung 39: TGA Kurven der Polyester gemessen unter (a) Stickstoffatmosphäre und (b) unter synthetischer Luft, sowie der 1. Ableitung der zugehörigen Messung unter (c) Stickstoffatmosphäre und (d) synthetischer Luft. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Die Glasübergangstemperatur sowie das Schmelz- und Kristallisationsverhalten wurde mit DSC untersucht. Die zugehörigen Kurvenverläufe sind in Abbildung 40 dargestellt. Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve entnommen, um die thermische Vorgeschichte der Polyester zu löschen. Mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt stieg der  $T_g$  von  $-30\text{ °C}$  für PBS auf  $6\text{ °C}$  für PBDMS an. Alle Polyester, mit Ausnahme von PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S, zeigten nach der Synthese endothermes Schmelzverhalten, was ihren semikristallinen Charakter mit mehreren, breiten Schmelzbereichen kennzeichnet. PBDMS zeigt einen dominanten Schmelzpeak bei einer  $T_m$  von  $84\text{ °C}$ , wobei der höchste Schmelzpeak bei  $98\text{ °C}$  registriert wurde. Die Gesamtenthalpie betrug  $39\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Vergleichsweise zeigte das kommerzielle PBS eine  $T_m$  von  $116\text{ °C}$  mit einer Schmelzenthalpie von  $63\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . In der zweiten Aufheizkurve zeigten die Copolyester kein Schmelzverhalten, mit Ausnahme von PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S. Dieser Copolyester zeigte zuerst Rekristallisation bei  $15\text{ °C}$  mit einer Enthalpie von  $-18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , bevor dieser mit einer Enthalpie von  $47\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  bei  $89\text{ °C}$  schmolz. PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S hat während dem Abkühlen mit einer Rate von  $-10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  nicht genügend Zeit zur

vollständigen Rekristallisation und die Kettenstruktur wurde teilweise thermisch und kinetisch eingefroren. Ein steigender 1,4-Benzoldimethylen-Anteil im Polymerrückgrad äußert sich in einer starreren Struktur der Polymerkette, was zu einer geringeren Kettenmobilität führt. Dies wiederum ist mit einer langsameren Kristallisationsrate verbunden.

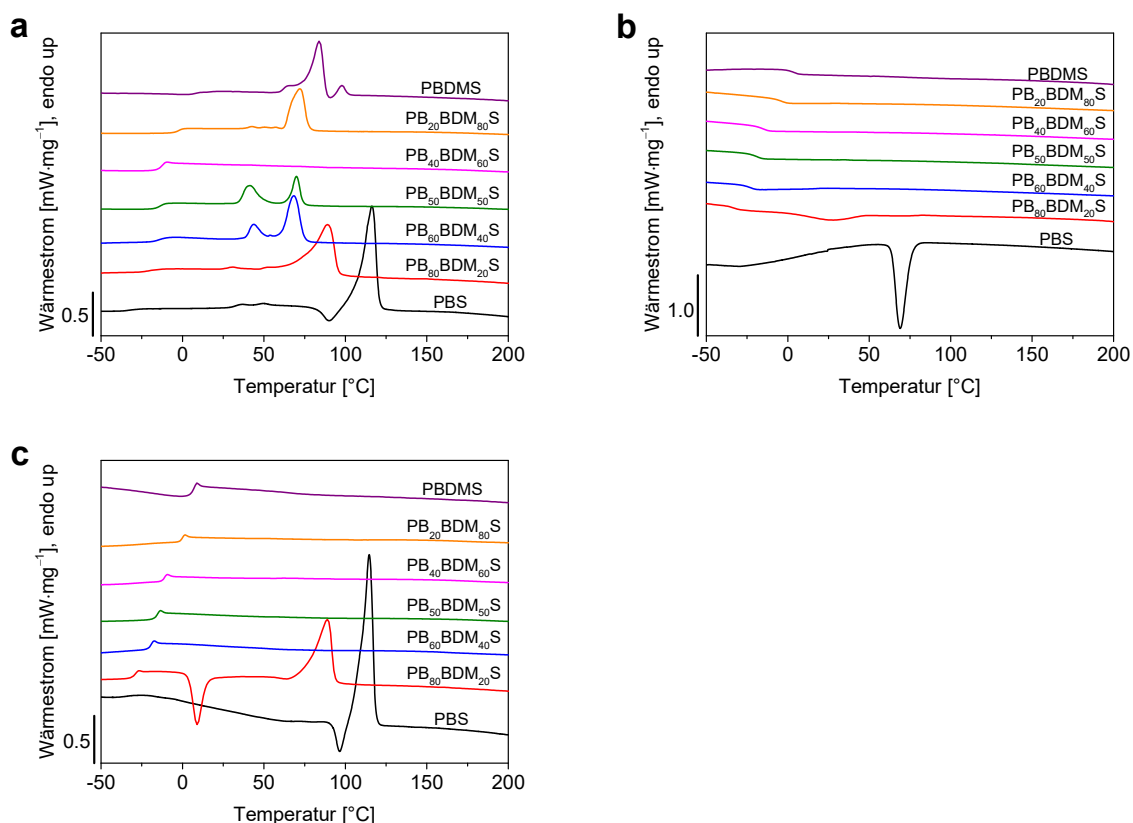


Abbildung 40: DSC Kurven der Polyester nach der Synthese. (a) Erste Aufheizkurve, (b) erste Abkühlkurve und (c) zweite Aufheizkurve. Adapted and translated with premission from Schl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Vor dem Hintergrund diese Polyester thermisch zu verarbeiten ist es notwendig, die prozessierten Materialien auf konstante Kristallinität zu bringen, um relevante Veränderungen der Materialeigenschaften durch Nachkristallisation über Zeit zu vermeiden. Dazu wurden Temperexperimente mittels DSC durchgeführt. Ziel dieser Versuche war eine einheitliche Kristallstruktur mit einem engen Schmelzbereich zu erzeugen und niedrig schmelzende Spezies zu vermeiden. Dazu sollten die Polymere auf eine Temperatur knapp unterhalb des höchsten Schmelzbereichs erhitzt werden um die niedrig schmelzenden Kristallspezies aufzuschmelzen. Die nicht geschmolzenen Sphärolithe sollen während dem Tempern und in der darauffolgenden Abkühlphase als Impfkern dienen, an welche sich die aufgeschmolzenen Kettensegmente anlagern können. Durch diese Selbstnukleation soll somit eine definierte Kristallstruktur mit einem dominanten Schmelzbereich der höchstschmelzenden Spezies erhalten werden.



Zuerst wurde exemplarisch anhand von PBDMS untersucht, auf welcher Zeitskala sich das Schmelz- und Kristallisationsverhalten in der DSC abspielt. Dazu wurde die Probe mit einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf knapp unterhalb des höchsten Schmelzbereichs erhitzt ( $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und diese Temperatur für 1 h gehalten, bevor abgekühlt und wieder aufgeheizt wurde. Der Wärmestrom wurde in Abbildung 41a gegen die Zeit aufgetragen. Anhand des anfänglichen Kurvenverlaufs ist ersichtlich, dass die Rekrystallisation schon wenige Minuten nach Erreichen des isothermen Plateaus abgeschlossen ist (grauer Bereich). Somit wurde die Haltezeit des isothermen Segments von 15 min auch für die Copolyester für ausreichend erachtet. Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das folgende Schmelzverhalten zu untersuchen, wurde die Kühlrate variiert ( $-2$ ,  $-5$  und  $-10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Das entsprechende Temperaturprofil hierfür wurde in Abbildung 41b dargestellt. Der relevante Bereich der zweiten Aufheizkurve ist in Abbildung 41c dargestellt. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich nur marginal. In allen Fällen konnte ein diskretes Schmelzverhalten der höchstschmelzenden Kristallspezies erzielt werden und niedrig schmelzende Bereiche vermieden werden. Für die Temperexperimente aller Kompositionen wurde eine Kühlrate von  $-10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  gewählt, um die Gesamtmesszeit möglichst kurz zu halten.

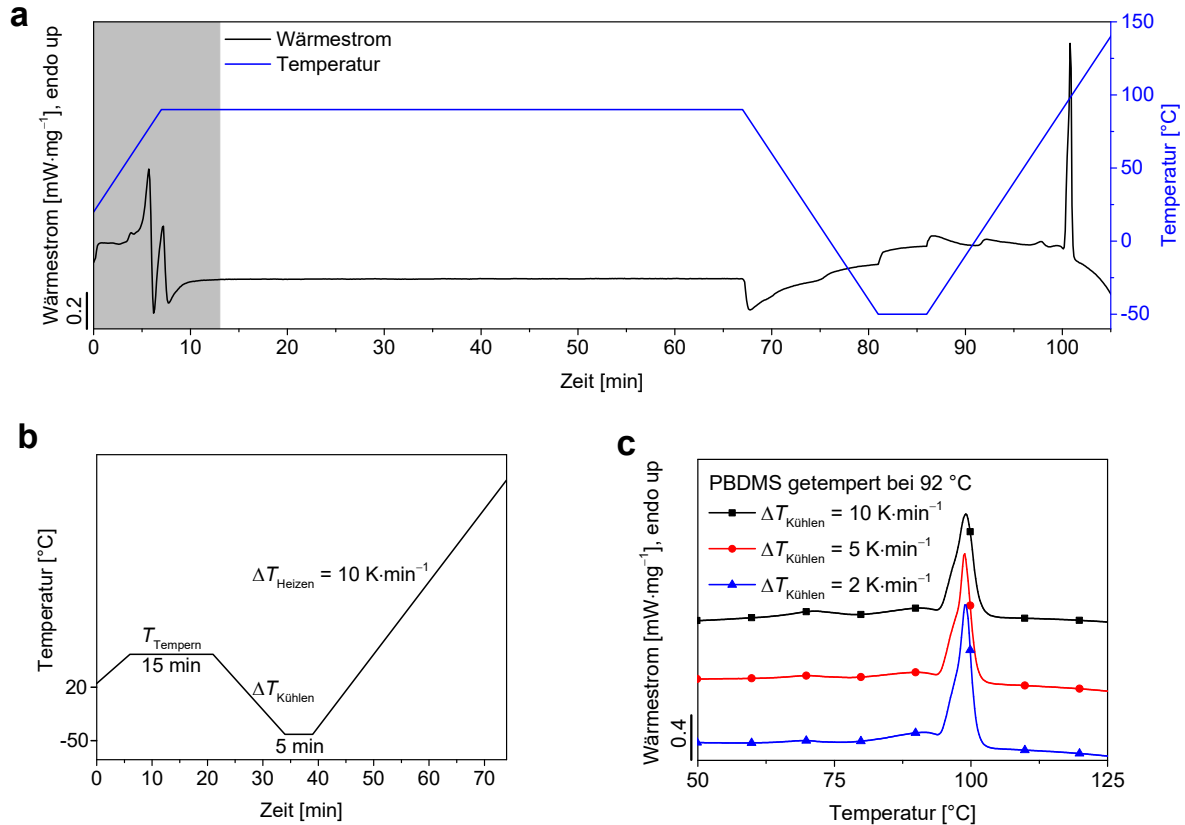


Abbildung 41: (a) Auftragung des Wärmestroms von PBDMS und des Temperaturprofils gegen die Zeit ( $T_{\text{Tempern}} = 90 \text{ °C}$ ). (b) Temperaturprofil der DSC-Temperexperimente. (c) DSC-Thermogramme von PBDMS nach dem Tempern (2. Aufheizkurve) mit Variation der Kühlrate im Abkühlsegment. Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Die verschiedenen  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  Copolyester-Kompositionen und PBDMS wurden bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T_{\text{Tempern}}$ ) nach dem in Abbildung 41b dargestellten Temperaturprofil ( $\Delta T_{\text{Kühlen}} = -10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) getempert. Die Thermogramme nach dem Tempern wurden in Abbildung 42 dargestellt. Die optimal geeignete  $T_{\text{Tempern}}$  wurde hier mit einem Stern (\*) gekennzeichnet. Das Auswahlkriterium war hierbei eine hohe Schmelzenthalpie, ein möglichst symmetrischer Schmelzpeak und das Vermeiden niedrigschmelzender Spezies.

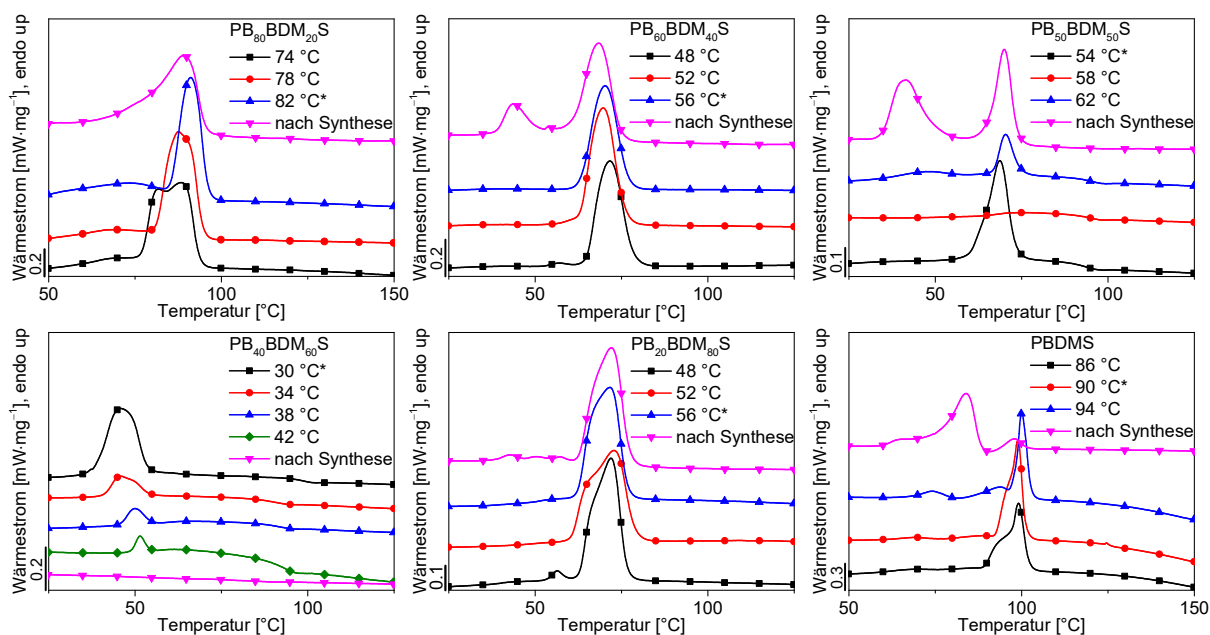


Abbildung 42: DSC-Thermogramme der Polyester (2. Aufheizkurve) nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen. \*Optimale  $T_{\text{Tempem}}$ . Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Die Polyester wurden durch Heißpressen, wie in Kapitel 8.7.1 beschrieben, zu Filmen verarbeitet. Dabei hatte die Heißpresstemperatur keinen relevanten Einfluss auf den erhaltenen Film, da das Verarbeitungsfenster zwischen knapp über dem Schmelzpunkt und der Zersetzungstemperatur weit über 300 °C liegt. Die hergestellten Polymerfilme wurden über Nacht bei der optimierten  $T_{\text{Tempem}}$  getempert (in Abbildung 42 mit \* markiert). Durch Schmelzpressen und Tempern konnten einheitliche, glatte Filme aller Kompositionen erhalten werden. Abbildung 43a,b zeigt das DSC-Thermogramm der Polyesterfilme nach dem Schmelzpressen und nach dem Tempern. Nach dem Schmelzpressen zeigten die Filme breite Schmelzbereiche mit mehreren dominanten Schmelzpunkten, sowie niedrig schmelzende Spezies. Der PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S-Film wies eine so geringe Kristallinität auf, dass diese nicht in der DSC registriert werden konnte. Durch Polarisationsmikroskopie konnten jedoch vereinzelt Sphärolithe registriert werden (Abbildung 43c). Nach dem Tempern wiesen alle Polyesterfilme ein einheitliches Schmelzverhalten mit einem dominanten, diskreten Schmelzbereich auf. Die Bildung niedrig schmelzender, kristalliner Spezies wurde durch das Tempern stark unterdrückt oder komplett vermieden. Somit konnten die Temperexperimente in der DSC erfolgreich auf die Herstellung makroskopischer Filme übertragen werden. Die Schmelzpunkte und -enthalpien der getemperten Filme wurden in Tabelle 7 aufgeführt (Werte in Klammern).

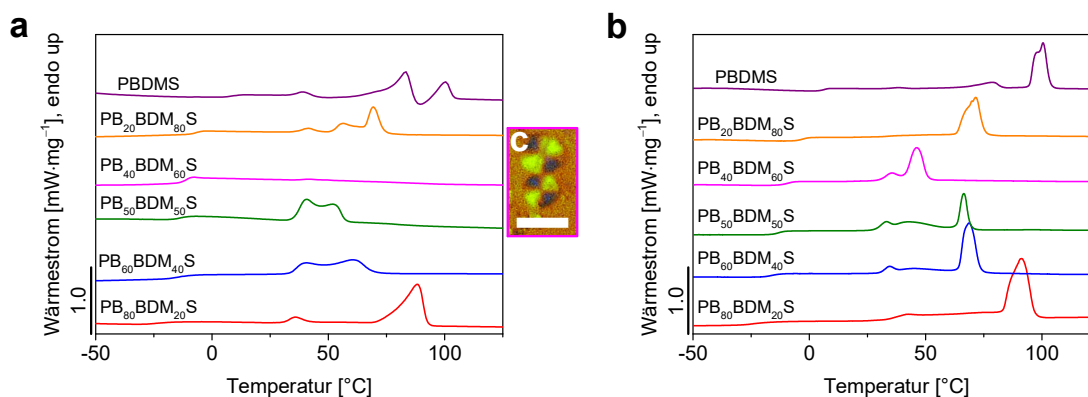


Abbildung 43: DSC Thermogramme (1. Aufheizkurve) der Polyesterfilme (a) nach dem Schmelzpressen und (b) nach dem Tempern. (c) Polarisationsmikroskop-Aufnahme von Kristalliten eines PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S-Films nach dem Schmelzpressen (die weiße Skala gibt 20 µm an). Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

### 6.2.3 Kristallinität und mechanische Eigenschaften der PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S (Co-)Polyester

Die getemperten Polyesterfilme und PBS wurden mit Weitwinkel-Röntgenstreuung untersucht. Die WAXD Profile wurden in Abbildung 44a dargestellt. Die PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester mit einem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt bis zu 57 % zeigen die charakteristischen Reflexe von PBS. Die  $2\theta$  Reflexe bei 19.5, 21.8, 22.4 und 28.8° stimmen gut mit den Reflexen der (020), (021), (110) und (111) Netzebenen von monoklinem PBS überein (gestrichelte Linie in Abbildung 44a).<sup>283</sup> Es kann angenommen werden, dass die 1,4-Benzoldimethylensuccinat-Segmente bis zu dieser Zusammensetzung von dem von PBS-Homosequenzen gebildeten Kristallgitter ausgeschlossen werden oder in diesem kokristallisieren. PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S und PBDMS zeigen Reflexe bei 18.7, 20.4, 21.9, 23.1, 25.0, 27.0, 28.1 und 30.0°. Hier wird das Kristallgitter von den 1,4-Benzoldimethylensuccinat-Segmenten gebildet, wobei keine PBS Reflexe erkennbar sind. In Abbildung 44b ist die zahlenmittlere Sequenzlänge der homogenen B/B ( $n_B$ ) und BDM/BDM ( $n_{BDM}$ ) Sequenzen in Abhängigkeit des 1,4-Benzoldimethylen-Anteils dargestellt (Werte in Tabelle 6). Hierbei ist ersichtlich, dass sich zwischen den Copolyestern PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S und PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S die gitterbildenden Spezies in einem Bereich der zahlenmittleren Homo-Sequenzlänge zwischen 1.3 – 1.8 für B/B Sequenzen und 2.2 – 4.5 für BDM/BDM Sequenzen ändert (grauer Bereich in Abbildung 44b). Die geringere Flexibilität und der höhere sterische Anspruch der PBDMS-Einheiten ist für den geringeren Kompositionsbereich zuständig, in welchem diese das Kristallgitter bilden. Der Kristallinitätsgrad wurde aus dem Quotienten der Flächen der kristallinen Bereiche und der Gesamtfläche der WAXD Profile berechnet. Die erhaltenen Werte wurden in Tabelle 8 zusammengefasst. Analog zu den Schmelzpunkten sinkt auch der Kristallinitätsindex von 0.44 für PBS auf einen Minimalwert von 0.14 für PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S. Mit weiter steigendem

1,4-Benzoldimethylen-Anteil steigt dieser wieder auf einen Wert von 0.31 für PBDMS an. Auch dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der Sequenzanalyse und der benachteiligten Bildung des Kristallgitters durch PBDSM-Kettensegmente.

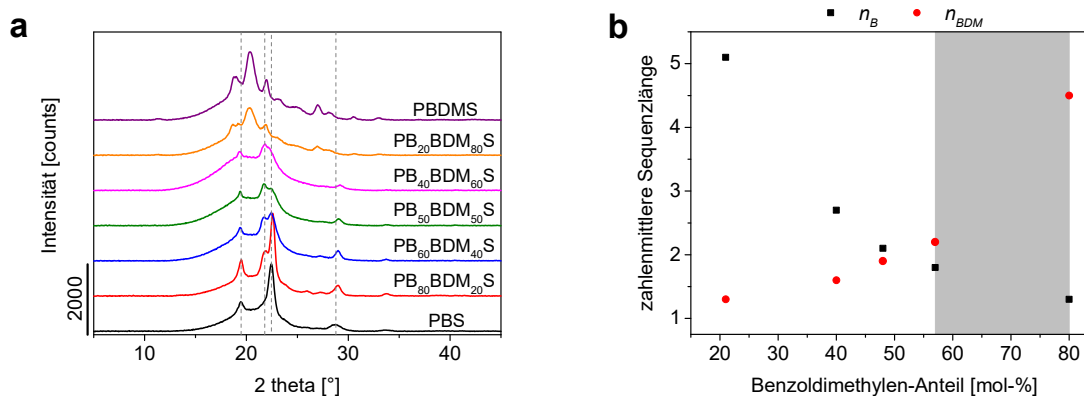


Abbildung 44: (a) WAXD Profil der getemperten Filme von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS und PBS. (b) Auftragung der zahlenmittleren Sequenzlänge gegen den 1,4-Benzoldimethylen-Anteil der homogenen B/B und BDM/BDM Sequenzen. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Die PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyesterfilme und PBDMS-Filme zeichneten sich im Vergleich zu den PBS- und PBSA-Filmen durch eine seidige Haptik der Oberflächenbeschaffenheit aus. Die hergestellten Polyesterfilme wiesen ebenfalls eine hohe Transluzenz auf. Abbildung 45 zeigt einen PBDMS-Film, sowie Filmausschnitte aller Kompositionen, sowie PBS und PBSA vor Text. Der Text ist in allen Fällen sehr gut lesbar, besonders gut im Falle von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S.

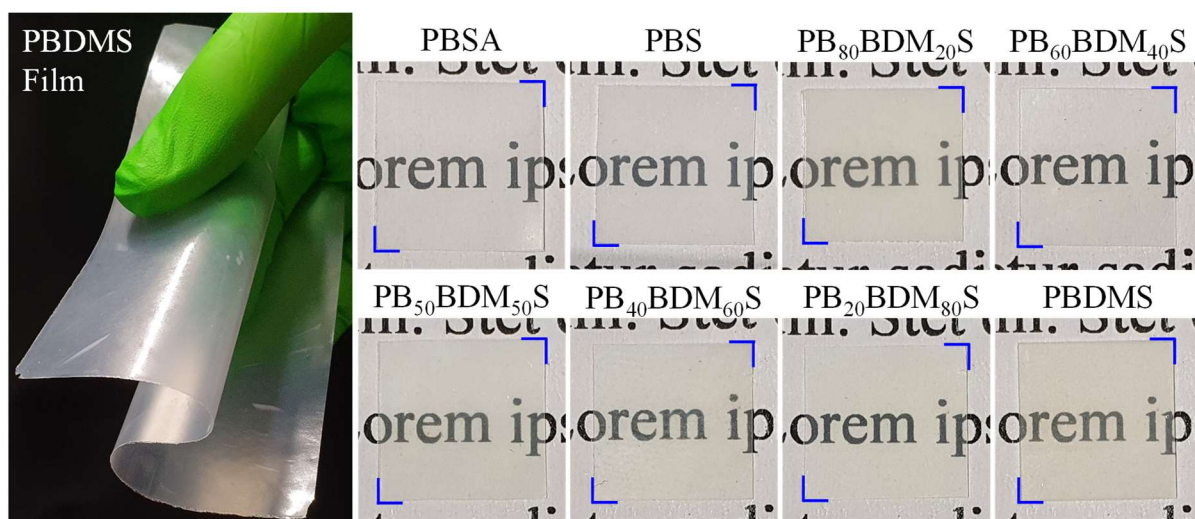


Abbildung 45: Lichtbildaufnahmen eines flexiblen PBDMS-Films (130 mm × 130 mm) und von Filmausschnitten (10 mm × 10 mm; Filmdicke  $\sim 150 \pm 10 \mu\text{m}$ ) aller (Co-)Polyester, sowie PBS und PBSA vor Text (Schriftart: Times, Schriftgröße: 12). Die blauen Winkel verdeutlichen die Ecken eines jeden Films. Adapted with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Der Einfluss der Polyester-Zusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften wurde durch uniaxiale Zugversuche untersucht. Dazu wurden Schulterstäbe mit einer pneumatischen Probenstanze aus den Polyesterfilmen nach DIN 53504 S3A hergestellt und vermessen. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der synthetisierten Polyester, sowie PBS, PBSA und PBT als Referenzen, ist in Abbildung 46a dargestellt. Die zugehörigen statistischen Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst. PBDMS ( $\bar{M}_n = 35000$ ) wies ein sprödes Bruchverhalten, ähnlich dem von PBT, mit einer Bruchdehnung von  $8.2 \pm 0.6 \%$  und einem E-Modul von  $657 \pm 19$  MPa auf. Innerhalb der Fehlertoleranzen stimmt der E-Modul mit dem von PBS überein. PBDMS-S weist, bei einer zahlenmittleren Molmasse von 42000, bereits einen E-Modul von  $758 \pm 33$  MPa, bei gleichbleibender Zugfestigkeit und Bruchdehnung, auf. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die geprüften PBDMS eine etwa halb so große zahlenmittlere Molmasse im Vergleich zu PBS aufwiesen. Gleichzeitig erhöht sich die Steifigkeit der Polymerkette mit steigendem Anteil an 1,4-Benzoldimethylen-Einheiten, was normalerweise mit einer Erhöhung der Verschlaufungsmolmasse verbunden ist. Da die mechanischen Eigenschaften von Polymeren maßgeblich von dem Molekulargewicht beeinflusst werden, wäre der E-Modul von PBDMS bei vergleichbarem Molekulargewicht zu PBS wesentlich höher. Für die  $PB_xBDM_yS$  Copolyester wurde mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt ein Übergang von elastischem zu sprödem Bruchverhalten beobachtet. Die Bruchdehnung steigt bis auf einen Wert von  $581 \pm 46 \%$  für  $PB_{60}BDM_{40}S$  und fällt danach auf einen Minimalwert von  $3.8 \pm 0.4 \%$  für  $PB_{40}BDM_{60}S$  ab. Ebenfalls sinken die Zugfestigkeit und der E-Modul von beiden Kompositionsseiten auf Minimalwerte für  $PB_{40}BDM_{60}S$  (Abbildung 46b). Dieser Trend deckt sich ebenfalls mit dem Kristallinitätsgrad ( $X_c \cdot 100$ ), welcher einen wichtigen Faktor für die mechanischen Eigenschaften von semikristallinen Materialien darstellt. Die mechanischen Eigenschaften von  $PB_{60}BDM_{40}S$  ähnelten hierbei stark denen von LDPE (E-Modul: 102 – 310 MPa,  $\sigma_{max}$ : 9 – 15 MPa,  $\epsilon_B$ : 100 – 800 %).<sup>284</sup> Ebenfalls ähnelten sich die Eigenschaften von  $PB_{80}BDM_{20}S$  und PBSA.

Tabelle 8: Kristallinitätsindex und mechanische Eigenschaften der Polyester.

Polyester	$X_c^a$	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
PBSA	0.31	295 ± 11	20 ± 2	290 ± 92
PBS	0.44	683 ± 15	37 ± 3	244 ± 33
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S	0.42	363 ± 9	26 ± 3	227 ± 89
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	0.25	150 ± 8	20 ± 2	581 ± 46
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	0.16	187 ± 15	5.9 ± 0.6	5.6 ± 0.9
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S	0.14	71 ± 7	3.8 ± 0.4	30 ± 10
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S	0.30	169 ± 6	9.7 ± 0.3	16 ± 2
PBDMS	0.31	657 ± 19	21.8 ± 0.7	8.2 ± 0.6
PBDMS-S <sup>b</sup>	n.b.	758 ± 33	21.3 ± 1.2	8.6 ± 1.8
PBT	0.50	2390 ± 87	53 ± 7	5 ± 2

<sup>a</sup>Der Kristallinitätsindex wurde aus dem Quotienten der Flächen der kristallinen Bereiche und der Gesamtfläche der WAXD Profile berechnet [Anhang, Abbildung 114 und Abbildung 115 (links)]. <sup>b</sup> $T_m = 97\text{ °C}$ ,  $\Delta H_m = 33\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

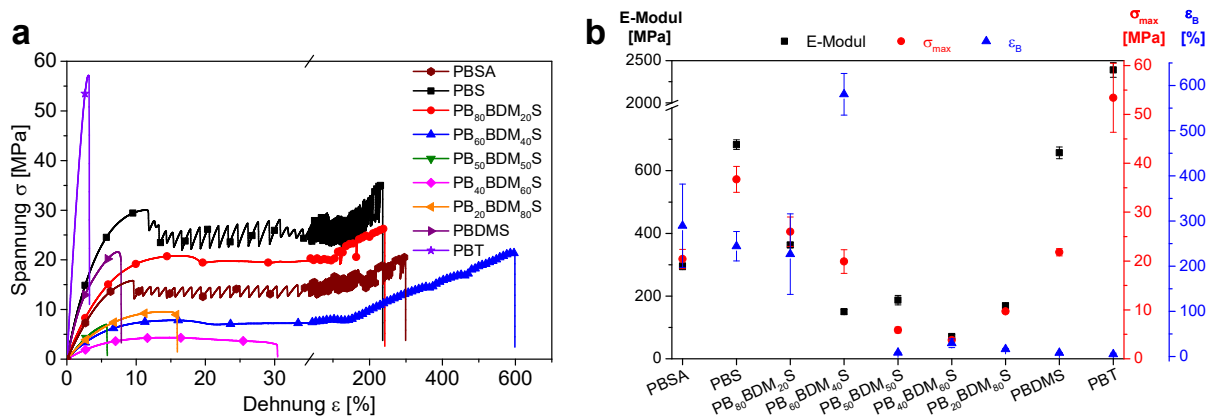


Abbildung 46: (a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm der (Co-)Polyester im Vergleich zu PBS, PBSA und PBT (Änderung der Skala bei  $\varepsilon = 35\%$ ) und (b) Visualisierung von E-Modul, Zugfestigkeit ( $\sigma_{\max}$ ) und Bruchdehnung ( $\varepsilon_B$ ). Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosubstituted Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

An den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen von PBS und PBSA ist eine periodische Stress-Oszillation zu beobachten, welche während der Brucheinschnürung im uniaxialen Zugversuch auftritt. Dieses Verhalten wurde für Filme aus selbst synthetisiertem PBS und kommerziellem PBS und PBSA Granulat sowie fein gemahlenem Pulver beobachtet. Ebenfalls ist dieses Verhalten unabhängig von der Orientierung der ausgestanzten Probe auf dem Polymerfilm. Während des Streckens werden Mikrofibrillen und Haarrisse gebildet, welche zu Mikrokavitäten im Einschnürungsbereich führen. Diese induzieren das Auftreten von opaken Bereichen und reduzieren die Spannung im Zug-Dehnungs-Profil. Fehlstellenbildung und Kavitation sind hauptsächlich für die Stressoszillation und die Bildung von periodisch

transparent-opaken Banden verantwortlich.<sup>285</sup> Abbildung 47 zeigt exemplarisch ein Zug-Dehnungs-Profil von PBS mit einem Bild des zugehörigen Schulterstabs.

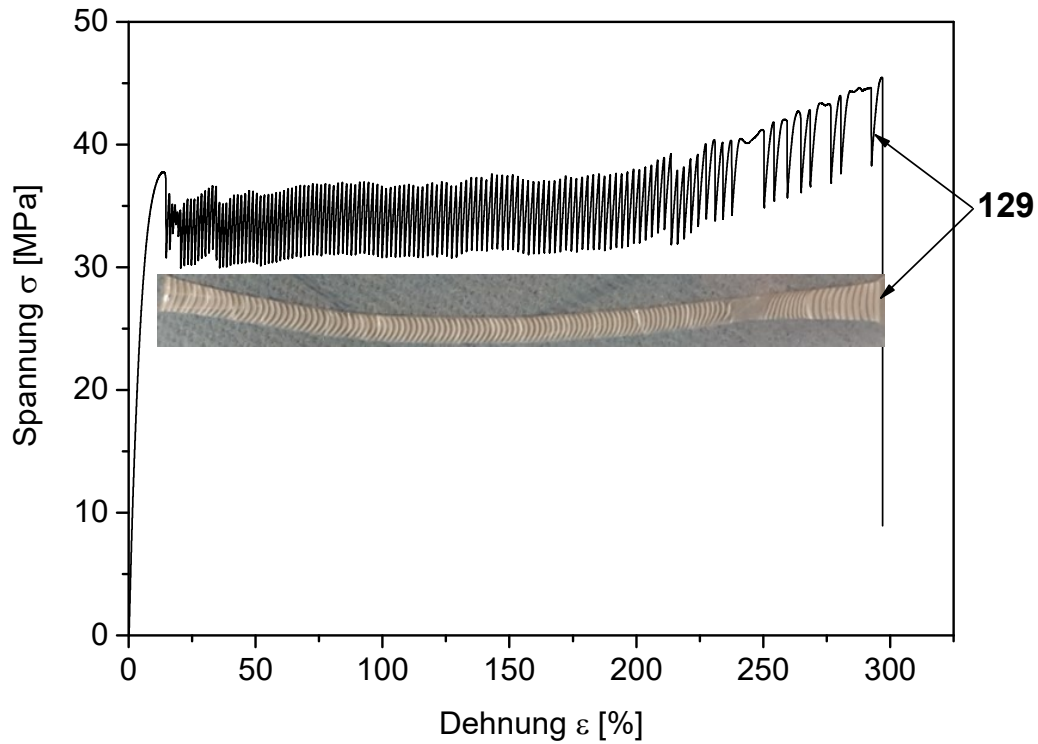


Abbildung 47: Exemplarische Darstellung der periodischen Stress-Oszillation von PBS im Zusammenhang mit dem Muster des Einschnürungsbereichs eines Schulterstabs nach dem Zugversuch. Adapted with premission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosnstitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Ist Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>



### 6.2.4 Chemische Hydrolyse der $PB_xBDM_yS$ (Co-)Polyester

Im Hinblick auf Polymerrecycling, Zirkularität und Bioabbaubarkeit ist das Hydrolyseverhalten der Polyester von großem Interesse. Die Polyester wurden auf chemische Hydrolysebeständigkeit untersucht. Dazu wurden Polyesterfilme, wie in Abbildung 45 dargestellt, in wässriger HCl-Lösung ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1$ ), in deionisiertem Wasser ( $\text{pH} \sim 7$ ) und in wässriger NaOH-Lösung ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 13$ ) bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  inkubiert und in regelmäßigen Abständen Proben entnommen, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Die Veränderung der Restmasse der Polymerfilme der sauren und neutralen Hydrolyse über die Zeit wurde gravimetrisch verfolgt und ist in Abbildung 48 dargestellt. Für alle Kompositionen wurde kein relevanter Gewichtsverlust ( $< 1.5 \%$ ) innerhalb von 56 d registriert.

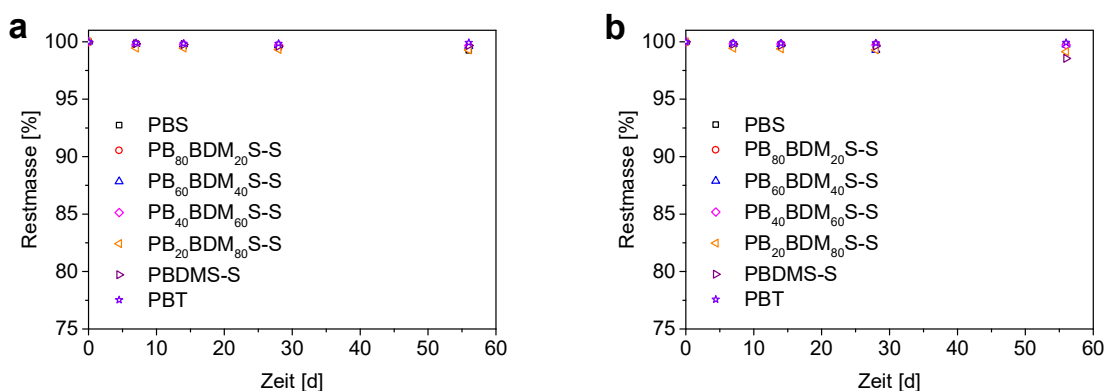


Abbildung 48: Chemische Hydrolyse der Polyesterfilme ( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ) von  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS-S, PBS und PBT in (a) wässriger HCl-Lösung ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $V = 10 \text{ mL}$ ) und (b) deionisiertem Wasser ( $V = 10 \text{ mL}$ ) bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Für die Hydrolyse im basischen Milieu wurden bis zu 40 % Gewichtsverlust nach 56 d erzielt, 5.5 % für PBDMS. Die basenvermittelte Ester-Hydrolyse läuft erwartungsgemäß wesentlich schneller ab als die saure oder die neutrale, da diese eine hohe thermodynamische Triebkraft besitzt und faktisch irreversibel ist.<sup>65</sup> Um einen Trend in der Hydrolysierbarkeit über einen breiten Bereich des Reaktionsfortschritts gut vergleichen zu können und die Hydrolyse in einem kürzeren Zeitraum ablaufen zu lassen, wurde ein weiteres Hydrolyseexperiment in konzentrierterer wässriger NaOH-Lösung ( $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 14$ ) bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S wurde dabei nicht getestet, da die experimentelle Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes lag. Die Restmasse der Polymerfilme ist in Abbildung 49 gegen die Zeit aufgetragen. Für PBDMS wurde nach 28 Tagen eine Restmasse von  $12 \pm 2 \%$  registriert. Dessen Strukturisomer PBT wies im selben Zeitraum  $78 \pm 2 \%$  Restmasse auf. Durch sukzessives Ersetzen von 1,4-Benzoldimethanol durch 1,4-Butandiol wurde der hydrolytische Abbau weiter beschleunigt. Interessanterweise zeigte PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S einen vollständigen Abbau

nach weniger als 7 Tagen, was schneller ist als PBS, welches in weniger als 9 Tagen vollständig abbaute. Vermutlich ist die etwas geringere Kristallinität und Molmasse dafür verantwortlich.

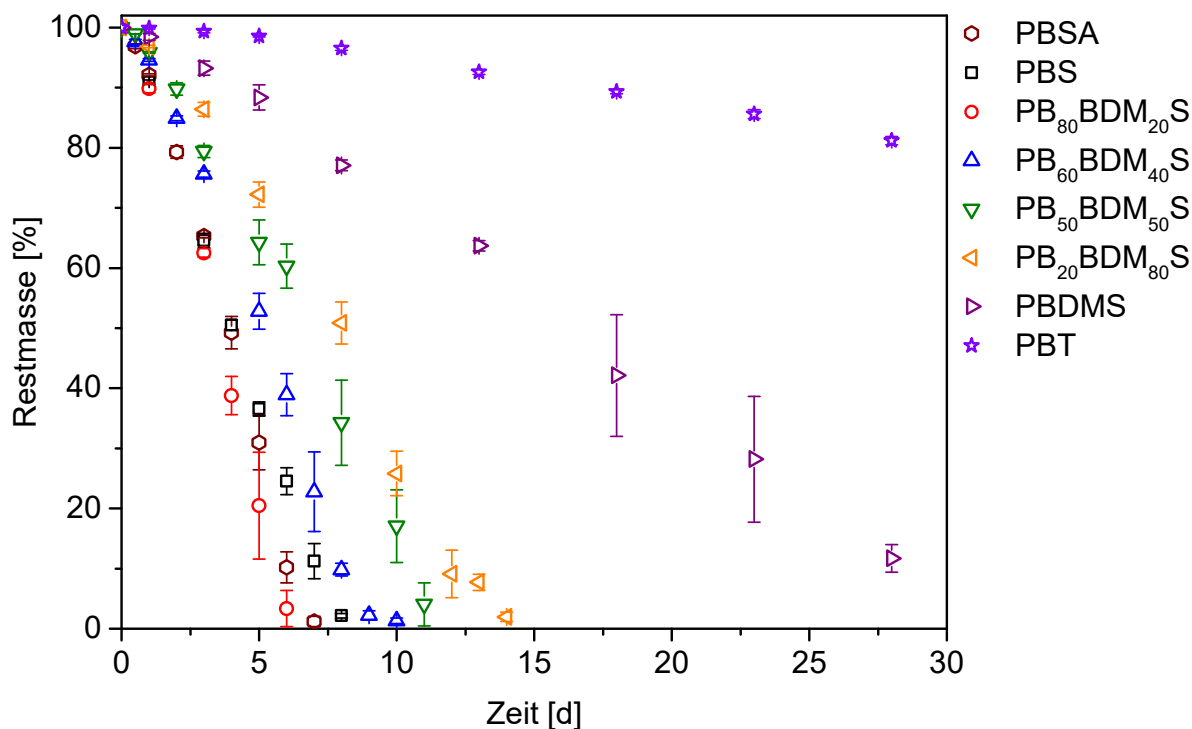


Abbildung 49: Basische Hydrolyse der Polyesterfilme (10 mm × 10 mm) von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA, PBS und PBT in wässriger NaOH-Lösung (1.0 mol·L<sup>-1</sup>, V = 5 mL) bei 50 °C. Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Der lineare Gewichtsverlust über Zeit ist ein starker Hinweis für einen Abbau via Oberflächenerosions-Mechanismus. Durch die Linearität konnte ein linearer Fit mit Origin auf die einzelnen Abbauläufe angewendet werden, um die basische Hydrolyserate zu bestimmen (Anhang, Abbildung 116). Diese wurde definiert als die prozentuale Änderung der Masse pro Tag (Steigung des linearen Fits) und wurde in Tabelle 9 zusammen mit dem zum Fit zugehörigen adjustierten  $R^2$  aufgeführt. In allen Fällen wurde eine sehr gute Güte (adj.  $R^2 > 0.98$ ) des Fits erzielt. Die Hydrolyserate sinkt von  $-12.6 \pm 0.1 \text{ \%} \cdot \text{d}^{-1}$  für PBS mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt auf  $-3.15 \pm 0.02 \text{ \%} \cdot \text{d}^{-1}$  für PBDMS ab. Im beobachteten Zeitraum zeigte PBT eine Hydrolyserate von  $-0.64 \pm 0.02 \text{ \%} \cdot \text{d}^{-1}$ , welche verglichen mit der von PBDMS etwa fünf Mal langsamer ist. Wie bereits erwähnt, war PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S mit einer Rate von  $-15.8 \pm 0.2 \text{ \%} \cdot \text{d}^{-1}$  die einzige Ausnahme von diesem Trend. Ansonsten verlangsamt sich die Hydrolyserate im basischen Milieu mit steigender

Hydrophobizität, hier repräsentiert durch eine Steigerung des Wasser-Kontaktwinkels, mit steigendem 1,4-Benzoldimethylen-Gehalt (Tabelle 9). Außerdem kann der Schluss gezogen werden, dass die Kristallinität der Polyesterfilme nur einen untergeordneten Einfluss auf die basische Hydrolyserate hat. PBSA wies eine vergleichsweise schnelle Rate von  $-14.0 \pm 0.3 \% \cdot d^{-1}$  auf.

Tabelle 9: Adjustiertes  $R^2$  der Hydrolyse-Fits, basische Hydrolyserate und Wasser-Kontaktwinkel.

<b>Polyester</b>	<b>Adj. <math>R^2</math><sup>a</sup></b>	<b>Basische Hydrolyserate<sup>a</sup></b> <b>[%·d<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\theta_w</math></b> <b>[°]</b>
PBSA	0.989	$-14.0 \pm 0.3$	$72.1 \pm 0.3$
PBS	0.999	$-12.6 \pm 0.1$	$72.2 \pm 0.7$
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S	0.992	$-15.8 \pm 0.2$	$75.3 \pm 0.4$
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	0.989	$-10.6 \pm 0.2$	$75 \pm 1$
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	0.988	$-8.2 \pm 0.2$	$75.1 \pm 0.2$
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S	n.b.	n.b.	$73.1 \pm 0.3$
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S	0.981	$-7.1 \pm 0.2$	$76.6 \pm 0.7$
PBDMS	0.999	$-3.15 \pm 0.03$	$78.2 \pm 0.3$
PBT	0.999	$-0.64 \pm 0.02$	$81 \pm 2$

<sup>a</sup>Die basische Hydrolyserate wurde aus der Steigung der linearen Fits der Gravimetrie-Datensätze berechnet (Anhang, Abbildung 116).

Unterschiedlich stark erodierte Filme der Polyesterhydrolyse wurden mittels GPC analysiert. Die Elugramme wurden in Abbildung 50 abgebildet. Zwischen den erodierten Proben und dem Ausgangsmaterial sind keine relevanten Änderungen festzustellen, was ebenfalls für einen Flächenerosions-Mechanismus spricht.

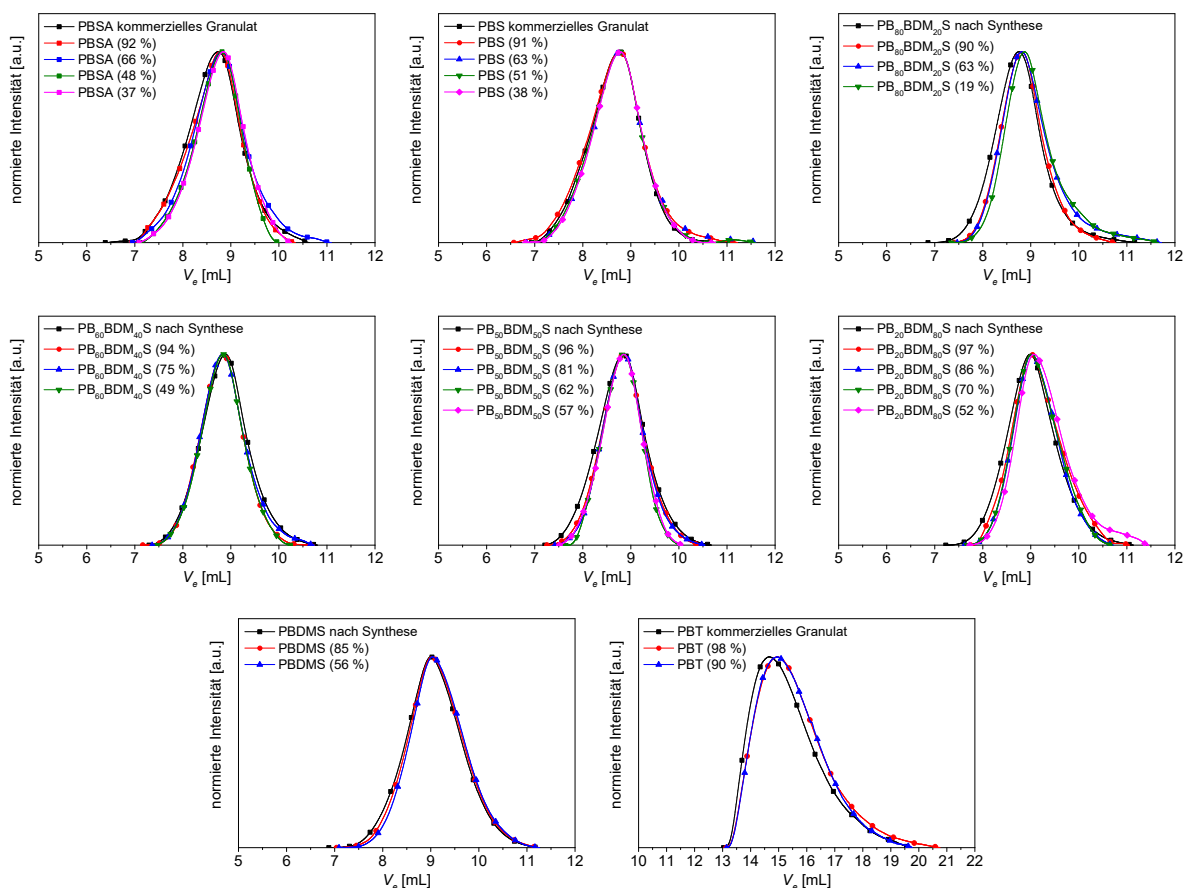


Abbildung 50: Normierte Eluogramme der Polyesterfilme von  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBSA, PBS ( $\text{CHCl}_3$ , 23 °C, PS-Standard) und PBT (HFIP, 23 °C, PMMA-Standard) zu verschiedenen Zeiten der basischen Hydrolyse. Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Oberflächenaufnahmen von unbehandelten Filmen sowie Filmen zu verschiedenen Zeitpunkten der basischen Hydrolyse aller Polyester-Kompositionen wurden durch SEM untersucht. Die zugehörigen Aufnahmen wurden in Abbildung 51 aufgeführt. Bei allen unbehandelten Filmen wurden glatte, homogene Oberflächenbeschaffenheiten nachgewiesen. Die Filme, welche basischer Hydrolyse ausgesetzt waren, wiesen Erosion an der Oberfläche auf. In keinem Fall wurden Kavitäten beobachtet, welche tief in das *bulk*-Material eindringen. Aufgrund des geringen Gewichtsverlusts von PBT wurde nur ein sehr geringer, homogener Erodierungsgrad beobachtet (Abbildung 117).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde zur Analyse der erodierten Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten der basischen Hydrolyse verwendet. Verglichen mit den Spektren der Ausgangsmaterialien konnten keine relevanten Unterschiede für alle Polyester festgestellt werden (Anhang, Abbildung 118 – Abbildung 123). Es wurden keine Signale von Carbonsäuren detektiert.

In Anbetracht der Ergebnisse der Gravimetrie, GPC-, SEM- und  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurde ein Oberflächenerosions-Mechanismus für die  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$ , PBDMS, PBSA und PBS Polyesterfilme bei den hier verwendeten Reaktionsbedingungen nachgewiesen. Wegen des langsamen Hydrolysefortschritts kann für PBT keine Aussage bezüglich des Abbaumechanismus getroffen werden.

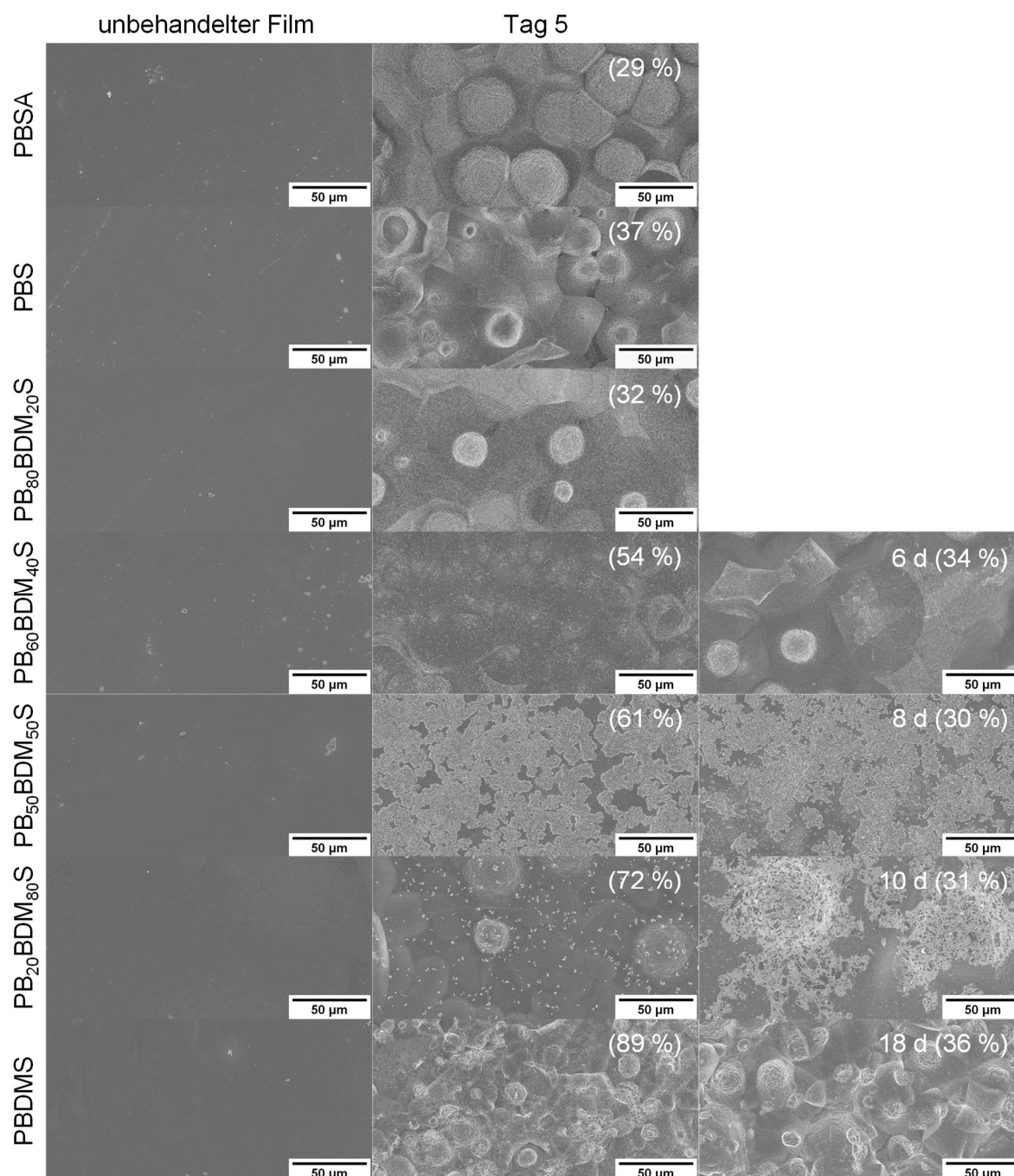


Abbildung 51: SEM Aufnahmen der unbehandelten und erodierten Filme von  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$ , PBDMS, PBSA und PBS zu verschiedenen Zeiten der basischen Hydrolyse. Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

### 6.2.5 Enzymatische Hydrolyse der $PB_xBDM_yS$ (Co-)Polyester

Der nächste Schritt in Richtung Bioabbaubarkeit in der Umwelt sind enzymatische Abbaubarkeitstests unter kontrollierten Bedingungen. Hierbei kann eine große Anzahl an Proben in kurzer Zeit analysiert werden. Dazu sollten die hergestellten Polyesterfilme auf ihre enzymatische Hydrolysierbarkeit untersucht werden. Als Enzym wurde Esterase EL-01 gewählt, welche aus *Thermomyces lanuginosus* gewonnen wurde. *Thermomyces lanuginosus* ist ein thermophiler Pilz, der in Komposthaufen und landwirtschaftlich genutzten Böden vorkommt.<sup>286</sup> Diese Triacylglycerol Lipase ist für ihren robusten Charakter bekannt und weist Aktivität in einem breiten pH- und Temperaturbereich auf. Der enzymatische Hydrolyse-Assay wurde bei 37 °C in Phosphat-Puffer-Lösung bei pH 7.40 (physiologische Bedingungen) durchgeführt. Geringe Mengen an Natriumazid wurden hinzugefügt, um mikrobakteriellem Wachstum vorzubeugen.

Um die Abhängigkeit der Hydrolysierbarkeit von der Enzymkonzentration zu untersuchen, wurden die  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBSA und PBS Polyesterfilme bei verschiedenen Massenkonzentrationen an Enzym inkubiert. Die Proben wurden nach 20 h entnommen, gewaschen, getrocknet und gravimetrisch analysiert. Die Restmasse der Polyesterfilme nach 20 h ist in Abbildung 52 dargestellt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei einer Massenkonzentration von  $0.50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  und höher eine trübe Suspension vorlag. Die ist auf Aggregation beziehungsweise Ausfällen des Enzyms aus der Lösung zurückzuführen. Daher verlangsamte sich die Hydrolyse, was sich in einer höheren Restmasse nach 20 h abzeichnete. Ein vollständiger Abbau der schnell hydrolysierbaren Polyesterfilme  $PB_{60}BDM_{40}S$ ,  $PB_{50}BDM_{50}S$ ,  $PB_{40}BDM_{60}S$  und PBSA wurde für die Enzymkonzentrationen  $0.10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  und  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  registriert. In diesem Konzentrationsbereich wird die schnellste Hydrolyserate erwartet.

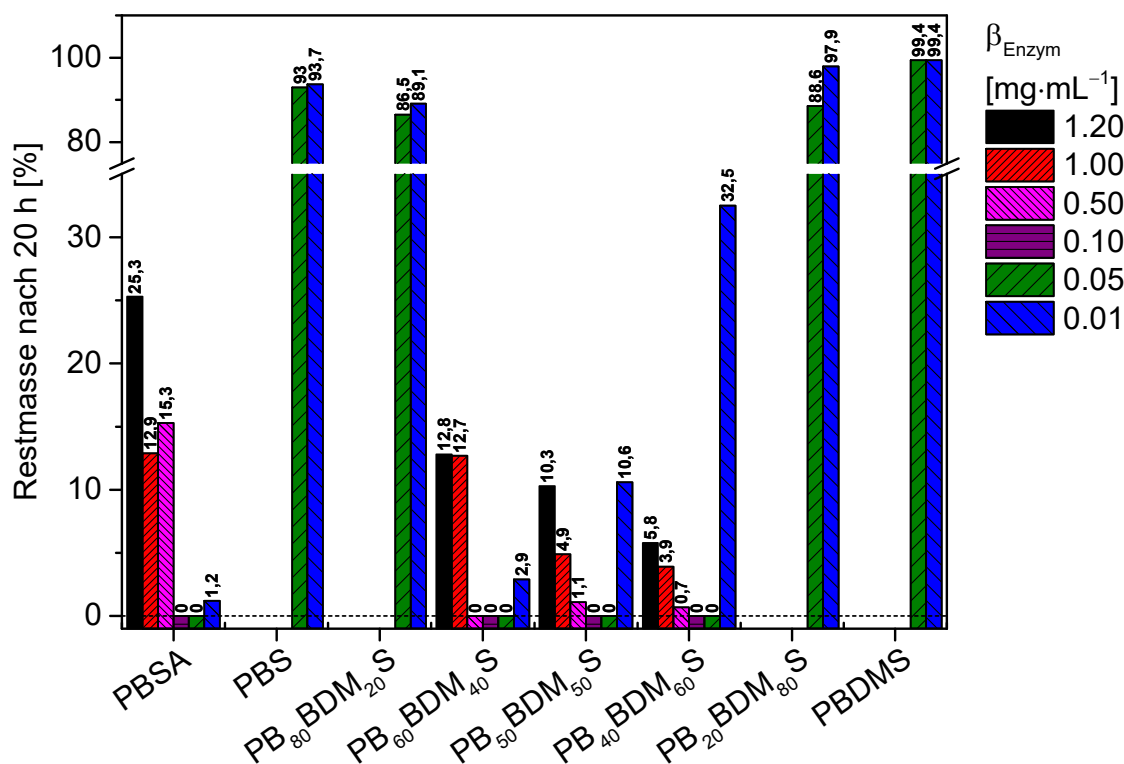


Abbildung 52: Restmasse der Polyesterfilme (10 mm × 10 mm) nach 20 h Inkubationszeit bei verschiedenen Enzymkonzentrationen (Phosphat-Puffer 0.1 mol·L<sup>-1</sup>, pH = 7.40, V = 4 mL, 37 °C, c(NaN<sub>3</sub>) = 0.1 g·L<sup>-1</sup>).

Um die Esterhydrolyse aller Kompositionen mit genügend Messpunkten in einem praktikablen Zeitraum verfolgen und vergleichen zu können, wurde eine Enzym-Massenkonzentration von 0.01 mg·mL<sup>-1</sup> gewählt, da hier alle Polyesterfilme eine registrierbare Restmasse innerhalb von 20 h aufwiesen. Für die Untersuchung der enzymatischen Hydrolyseverläufe bei einer Enzymkonzentration von 0.01 mg·mL<sup>-1</sup> wurden in Abbildung 45 gezeigte PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA, PBS und PBT Polyesterfilme verwendet und unter den beschriebenen Bedingungen inkubiert. Der hier verwendete PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S-Film wurde nicht getempert und wies einen geringfügig höheren Kristallinitätsindex von 0.17 auf (Anhang, Abbildung 115). In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen, gewaschen und getrocknet. Der Reaktionsfortschritt wurde gravimetrisch verfolgt und die Restmasse der Polyesterfilme ist in Abbildung 53 gegen die Zeit aufgetragen. Zusätzlich wurden Blindproben jeder Komposition durchgeführt, welche analog behandelt wurden, jedoch ohne Enzymzugabe. Diese wurden jeweils nach dem letzten Messpunkt der Enzymatischen Hydrolyse entnommen und ebenfalls gravimetrisch analysiert (Tabelle 10). Alle Blindproben zeigen einen Gewichtsverlust von weniger als 1.5 %, was bedeutet, dass die chemische Hydrolyse im Vergleich zur enzymatischen Hydrolyse vernachlässigbar ist.

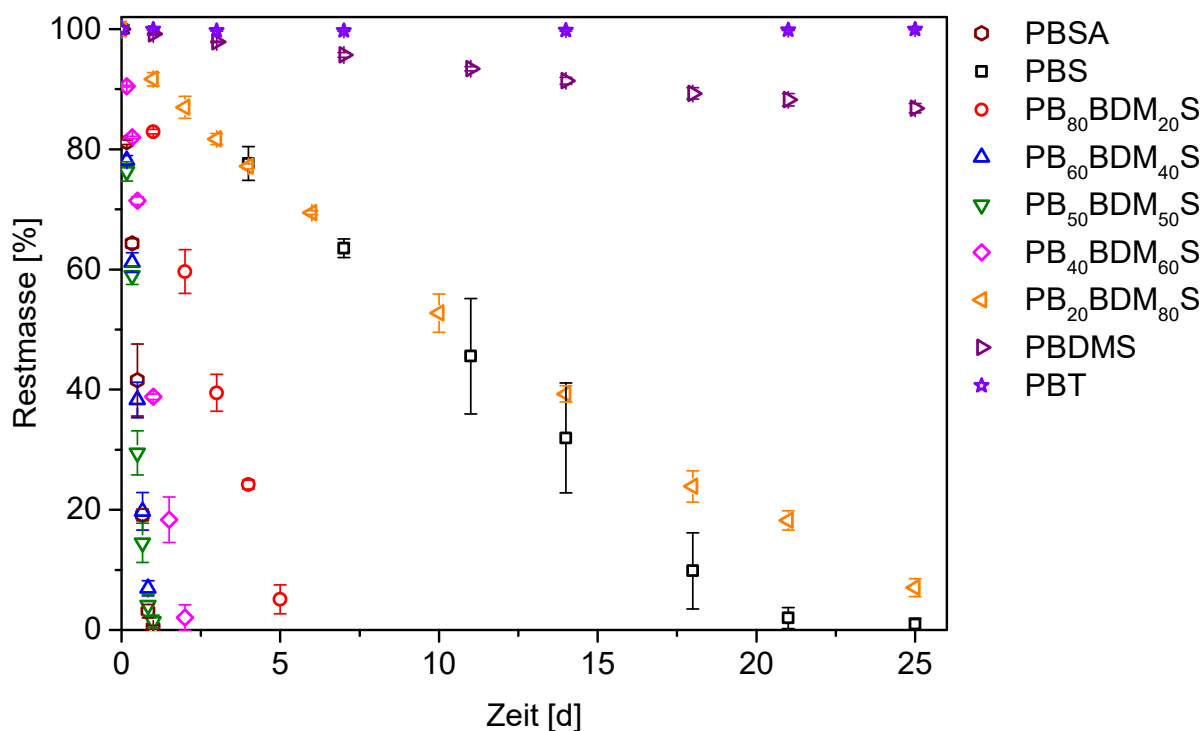


Abbildung 53: Enzymatische Hydrolyse der Polyesterfilme (10 mm × 10 mm) von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA, PBS und PBT in Phosphat-Puffer-Lösung (0.1 mol·L<sup>-1</sup>, pH = 7.40, V = 4 mL, β<sub>Enzym</sub> = 0.01 mg·mL<sup>-1</sup>, c(NaN<sub>3</sub>) = 0.1 g·L<sup>-1</sup>) bei 37 °C. Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Alle Kompositionen zeigten einen linearen Gewichtsverlust über Zeit, was ein starker Hinweis auf einen Oberflächenerosions-Mechanismus ist. Ein linearer Fit mit Origin wurde auf die einzelnen Gravimetrie-Datensätze angewendet, um die enzymatische Hydrolyserate zu bestimmen (Anhang, Abbildung 124). Diese wurde definiert als die prozentuale Änderung der Masse pro Stunde (Steigung des linearen Fits) und wurde in Tabelle 10 zusammen mit dem zum Fit zugehörigen adjustierten  $R^2$  aufgeführt. Eine Bestimmung der Rate für PBT wurde nicht vorgenommen, da sich der Gewichtsverlust während der enzymatischen Hydrolyse im Rahmen der Blindprobe bewegte und quasi keinen Abbau zeigte. Mit einer enzymatischen Hydrolyserate von etwa 4.9 %·h<sup>-1</sup> zeigten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PB<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S und PBSA den schnellsten Abbau. Von diesen beiden Kompositionen sinkt die Hydrolyserate zu beiden Kompositionsseiten um das 6- bzw. 29-fache ab auf  $-0.81 \pm 0.01$  %·h<sup>-1</sup> und  $-0.170 \pm 0.005$  %·h<sup>-1</sup> für PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S und PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S. Die Abnahme der Hydrolyserate für PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S wurde auf die wesentlich höhere Kristallinität von 42 % im Vergleich zu PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S und PB<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S mit 25 % bzw. 16 % zurückgeführt. Für PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S



( $X_c = 0.30$ ) mit einer ähnlichen Kristallinität wie PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S ( $X_c = 0.25$ ) und PBSA ( $X_c = 0.31$ ) begründete sich die starke Abnahme der enzymatischen Hydrolyserate im hohen Anteil an 1,4-Benzoldimethylen-Einheiten im Polymerbackbone und der damit verbundenen Zunahme der Hydrophobizität. Analog verhält es sich mit PBDMS, welches eine enzymatische Hydrolyse mit einer Rate von  $-0.0234 \pm 0.0005 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$  zeigte und innerhalb von 25 d nur zu 14 % abbaute. Der bestimmende Faktor für die enzymatische Hydrolyse hängt von einem Zusammenspiel zwischen Kristallinität und Hydrophobizität der Polyester für dieses System ab.

Tabelle 10: Entnahmezeiten und Restmasse der Referenzen, adjustiertes  $R^2$  der enzymatischen Hydrolyse-Fits und enzymatische Hydrolyserate der PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA, PBS und PBT Filme.

Polyester	Referenz Zeit <sup>a</sup> [d]	Referenz Restmasse <sup>a</sup> [%]	Adj. $R^2$ <sup>b</sup>	Enzymatische Hydrolyserate <sup>b</sup> [%·h <sup>-1</sup> ]
PBSA	1.5	99.0 ± 0.3	0.993	-4.8 ± 0.1
PBS	21	99.3 ± 0.2	0.998	-0.205 ± 0.002
PB <sub>80</sub> BDM <sub>20</sub> S	6	99.85 ± 0.08	0.998	-0.81 ± 0.01
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	1.5	99.72 ± 0.12	0.995	-4.94 ± 0.09
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	1.5	99.61 ± 0.08	0.935	-5.0 ± 0.2
PB <sub>40</sub> BDM <sub>60</sub> S	3	99.62 ± 0.09	0.974	-2.17 ± 0.05
PB <sub>20</sub> BDM <sub>80</sub> S	25	98.9 ± 0.2	0.989	-0.170 ± 0.005
PBDMS	25	99.89 ± 0.04	1.000	-0.0234 ± 0.0005
PBT	25	99.76 ± 0.13	n.b.	n.b.

<sup>a</sup>Die Referenzen wurde nach dem letzten Messpunkt der entsprechenden enzymatischen Hydrolyse entnommen. <sup>b</sup>Die enzymatische Hydrolyserate wurde aus der Steigung der linearen Fits der Gravimetrie-Datensätze berechnet (Anhang, Abbildung 124).

Zur Untersuchung des Mechanismus der enzymatischen Hydrolyse wurden Filme aller Kompositionen mit unterschiedlichem Abbaugrad mittels GPC, SEM und <sup>1</sup>H NMR untersucht. Die Elugramme wurden in Abbildung 54 abgebildet. Die Kurvenverläufe der erodierten Proben und der unbehandelten Filme sind annähernd deckungsgleich. Somit wurde keine relevante Änderung der Molmasse über die Hydrolysedauer registriert. PBT wurde aufgrund des geringen Gewichtsverlusts nicht weiter untersucht.

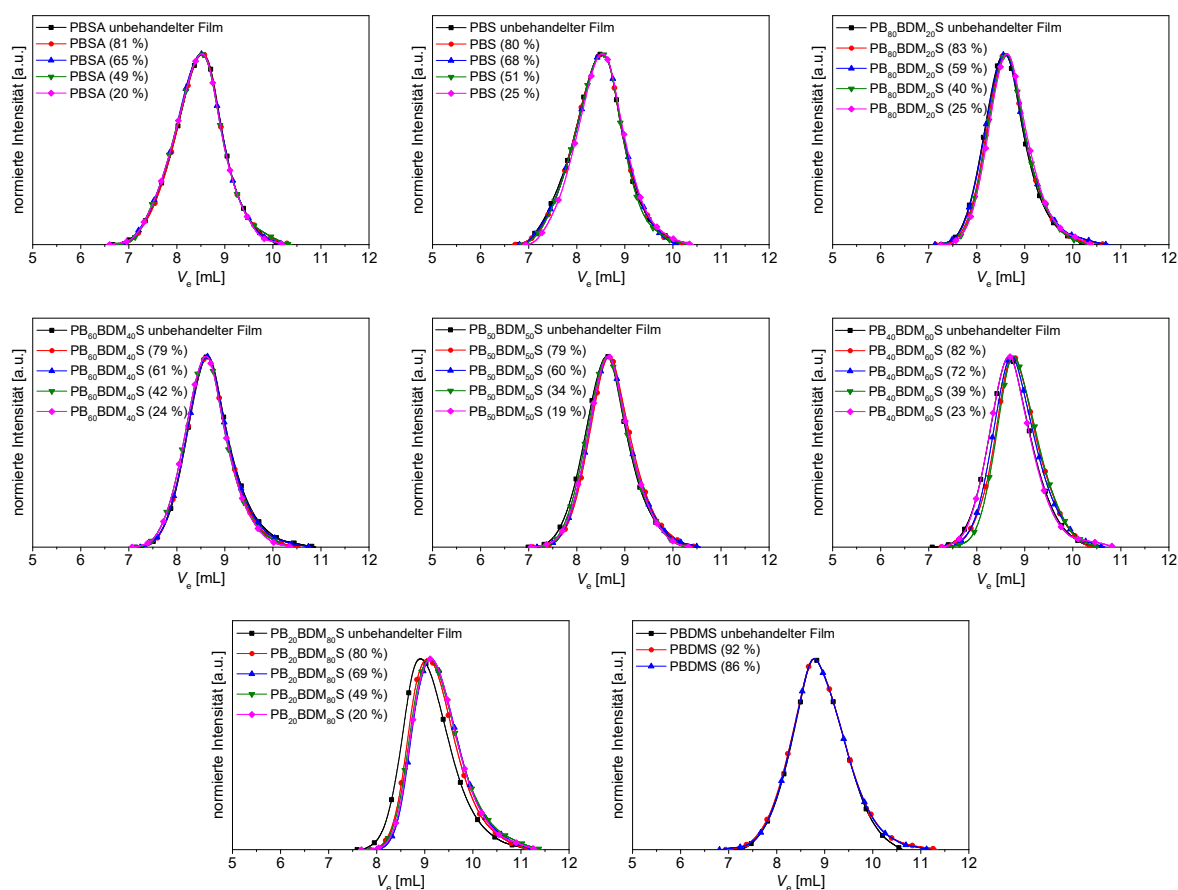


Abbildung 54: Normierte Elugramme der Polyesterfilme von  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBSA und PBS ( $CHCl_3$ ,  $23\text{ }^\circ\text{C}$ , PS-Standard) zu verschiedenen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse. Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Die Oberflächen der unbehandelten Filme und der Filme zu verschiedenen Zeitpunkten der enzymatischen Hydrolyse aller Polyester-Kompositionen wurden mittels SEM untersucht. Die zugehörigen Aufnahmen wurden in Abbildung 55 dargestellt. Bei allen unbehandelten Filmen waren glatte, homogene Oberflächenbeschaffenheiten zu sehen. Die Filme, welche enzymatischer Hydrolyse ausgesetzt waren, wiesen Erosion an der Oberfläche auf. In keinem Fall wurden *bulk*-Material penetrierende Kavitäten beobachtet. Dieses gleichmäßige Erosionsverhalten wurde auch an den makroskopischen Filmen aller Kompositionen beobachtet, welche bis zu einem späten Abbaugrad noch ihre ursprüngliche Form behielten, jedoch mit fortschreitender Hydrolyse dünner wurden (Abbildung 56).

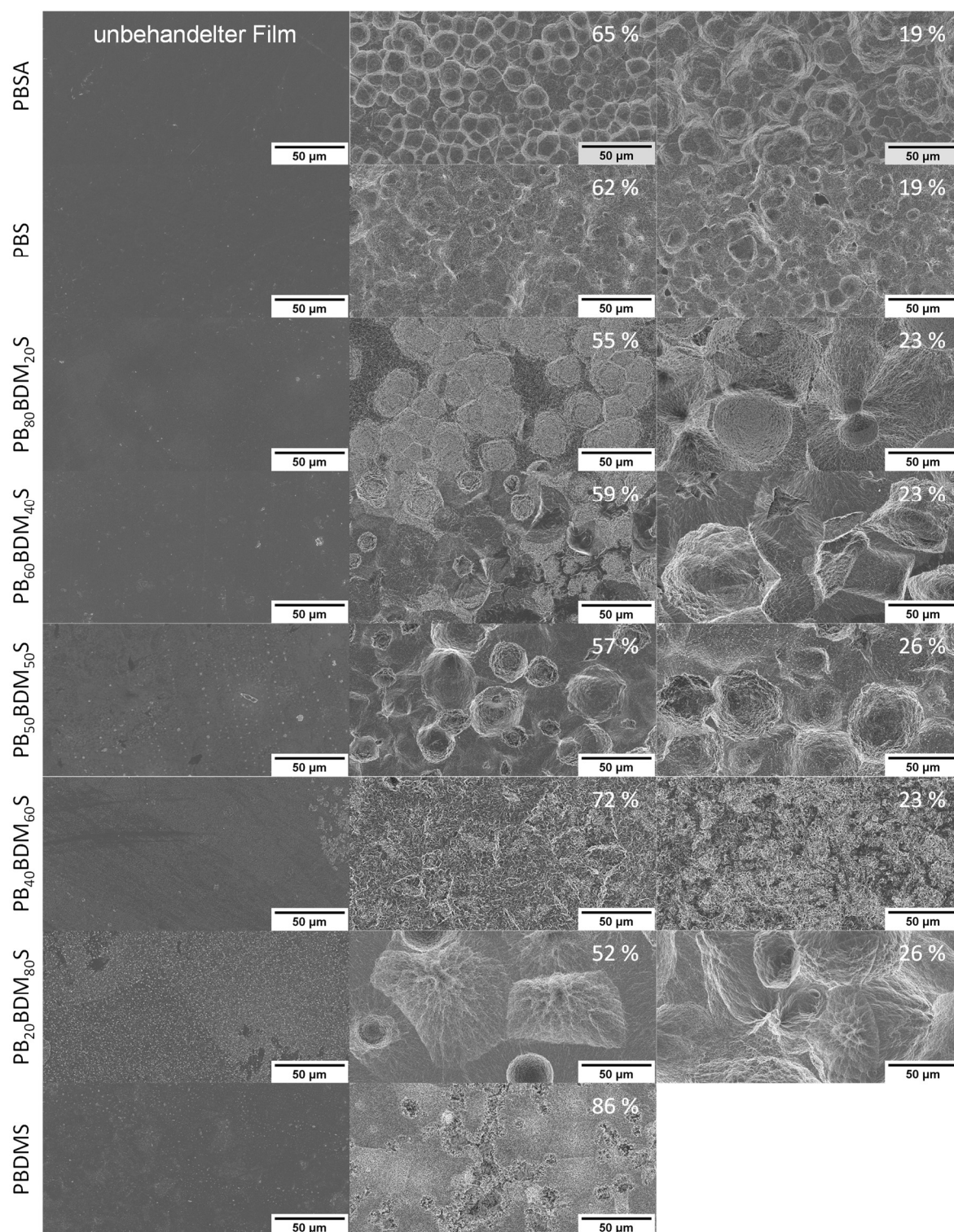


Abbildung 55: SEM Aufnahmen der unbehandelten und erodierten Filme von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA und PBS zu verschiedenen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse. Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte keine relevanten Unterschiede zwischen den unbehandelten Filmen und Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten der enzymatischen Hydrolyse (Anhang, Abbildung 125 – Abbildung 132).

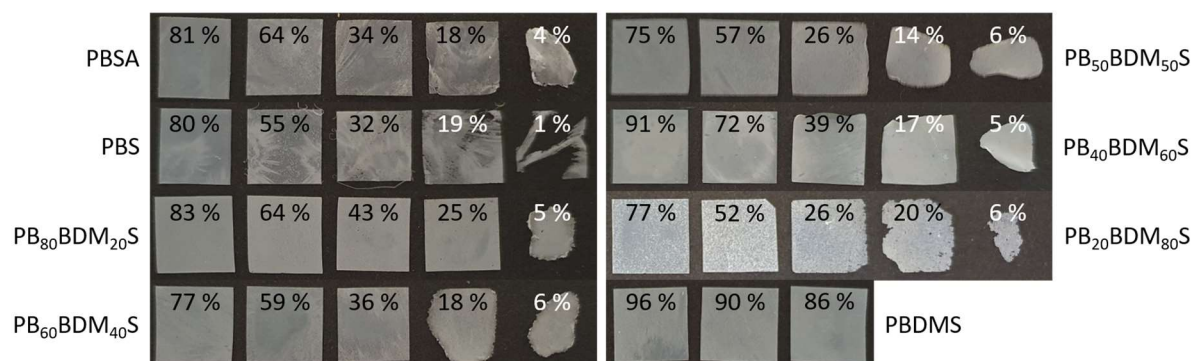


Abbildung 56: Lichtbildaufnahmen von unterschiedlich stark erodierten Polyesterfilmen von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA und PBS während der enzymatischen Hydrolyse. Zu jedem Film wurde die prozentuale Restmasse angegeben.

Auf Basis der Ergebnisse aus Gravimetrie, GPC-, SEM- und  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurde für die hier vorliegenden Bedingungen ein Oberflächenerosions-Mechanismus für die PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBDMS, PBSA und PBS Polyesterfilme nachgewiesen.

### 6.2.6 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Polyester aus Bernsteinsäure, 1,4-Benzoldimethanol und 1,4-Butandiol in einem industrienahen, skalierbaren Polykondensationsverfahren unter Verwendung von Titantrabutanolat als Katalysator synthetisiert wurden. PBDMS, ein konstitutionelles Isomer von PBT, wurde erfolgreich aus 1,4-Benzoldimethanol und Bernsteinsäure mit einer hohen zahlenmittleren Molmasse von bis zu 44000 erhalten. Der Schmelzpunkt von 100 °C ermöglicht eine thermische Verarbeitung unter sehr milden Bedingungen. PBDMS zeigte angemessene mechanische Eigenschaften, aber eine wesentlich schnellere Hydrolysierbarkeit als PBT. Darüber hinaus wurden PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S-Copolyester durch Zugabe von 1,4-Butandiol als Comonomer erhalten. Diese Copolyester wiesen weiter erhöhte Molmassen von bis zu 74000 auf. Außerdem konnte die thermische Stabilität durch einen gesteigerten BDM-Anteil erhöht werden, wodurch sich der thermische Verarbeitungsbereich der Polyester erweitert. Alle synthetisierten Polyester zeigten eine schnelle basische Hydrolyse, PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S hydrolysierte dabei sogar schneller als PBS. Darüber hinaus zeigten die Copolyester einen schnellen Abbau durch enzymatische Hydrolyse, abhängig von Zusammensetzung und Kristallinität. Eine vollständige enzymatische Hydrolyse von bestimmten Kompositionen, wie beispielsweise PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, konnte bei sehr geringen Enzymkonzentrationen und milden Temperaturen bereits in weniger als einem Tag erreicht werden. Für alle getesteten Materialien wurde ein Oberflächen-Erosionsmechanismus sowohl

für die basische, als auch die enzymatische Hydrolyse nachgewiesen. Somit bietet die hier entwickelte Polyester-Plattform hohes Zukunftspotenzial im Hinblick auf nachhaltige, ressourcenschonende Chemie, (bio-)chemisches Recycling und Kreislaufwirtschaft.

### 6.3 Nanokomposit-beschichtete, bioabbaubare Polyestersubstrate

Teile der hier präsentierten Ergebnisse wurden bereits in *ACS Appl. Polym. Mater.* veröffentlicht.<sup>252</sup> Für die Anwendung von Polymeren im Lebensmittelverpackungsbereich spielen die Gas-Barriereigenschaften eine wichtige Rolle, da diese direkten Einfluss auf die Haltbarkeit von Lebensmitteln haben. Gängige, kommerzielle bioabbaubare Polyester weisen generell eine schlechte Barriere gegenüber permeablen Gasen wie Sauerstoff auf. Daher ist eine Verstärkung dieser Eigenschaften erforderlich, um relevant für Verpackungen von oxidationssensiblen Gütern zu sein, für welche eine lange Haltbarkeit erforderlich ist. Die Gasbarriere von Polymeren kann durch das Einbringen von impermeablen Füllstoffen verbessert werden, welche den Diffusionsweg von Gasen erhöhen.<sup>200–202</sup> Synthetischer Natriumfluorohectorit (Hec) hat sich bereits als sehr erfolgreiches Material zur Verbesserung der Barriereigenschaften von Polymeren bewiesen, da es zu einzelnen Nanoplättchen durch osmotisches Schwellen in Wasser exfoliert werden kann.<sup>202,287–289</sup> Durch osmotisches Schwellen können so Einzelplättchen mit einem außergewöhnlichen Aspektverhältnis von 20000 erhalten werden.<sup>290</sup> Die lateralen Dimensionen dieser Plättchen in Lösung sorgen für eine sterische Hinderung ihrer Rotation und der Abstand dazwischen ist groß genug, um Polymere dazwischen einlagern zu können.<sup>288</sup> In dieser Arbeit wurde glycolisiertes Chitosan (GlyChit) als ungiftiges Matrixpolymer für die Hectorit-Einkristallplättchen verwendet.<sup>287</sup> Durch das Aufbringen einer solchen Nanokomposit-Beschichtung auf in Kapitel 6.2 vorgestellte  $PB_xBDM_yS$  Copolyester soll die Sauerstoffbarriere verbessert werden, ohne dass für potenzielle Anwendungen wichtige Eigenschaften wie Hydrolysierbarkeit und mechanische Eigenschaften maßgeblich darunter leiden. Abschließend wurde das Abbauverhalten dieser Materialien in industriellem Kompost detailliert untersucht.

#### 6.3.1 Prozessierung und Charakterisierung der Beschichtung

Basierend auf den Ergebnissen der enzymatischen Hydrolyse und der mechanischen Charakterisierung in Kapitel 6.2 wurden  $PB_{60}BDM_{40}S$ -Filme für eine Nanokomposit-Beschichtung ausgewählt, da es eine sehr schnelle enzymatische Hydrolyserate und ähnliche mechanische Eigenschaften wie LDPE aufweist. PBS und PBSA wurden als kommerzielle Referenzmaterialien ebenfalls mit einer Nanokomposit-Beschichtung versehen. Die Beschichtungen wurden in Kooperation mit der Anorganischen Chemie I (Universität Bayreuth) von Renee L. Timmins hergestellt und mit XRD, SEM, sowie Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit charakterisiert. Eine Nanokomposit-Suspension aus glycolisiertem Chitosan und Natriumfluorohectorit (GlyChitHec) wurde durch Mischen einer wässrigen Suspension von delaminierendem Hec und einer wässrigen Lösung von GlyChit im Verhältnis 1:1

hergestellt. Aus der hergestellten Suspension wurde in einem vollautomatisierten *spray-coating*-Prozess eine dünne GlyChitHec Nanokompositschicht auf das Polyestersubstrat aufgebracht.<sup>214</sup> Der wasserbasierte *spray-coating*-Prozess, bestehend aus 80 Sprüh- und Trockenzyklen, wurde in Abbildung 57 schematisch dargestellt. Die GlyChitHec-beschichteten Proben werden in dieser Arbeit mit dem Suffix „+Hec“ nach der Polymerbezeichnung gekennzeichnet.

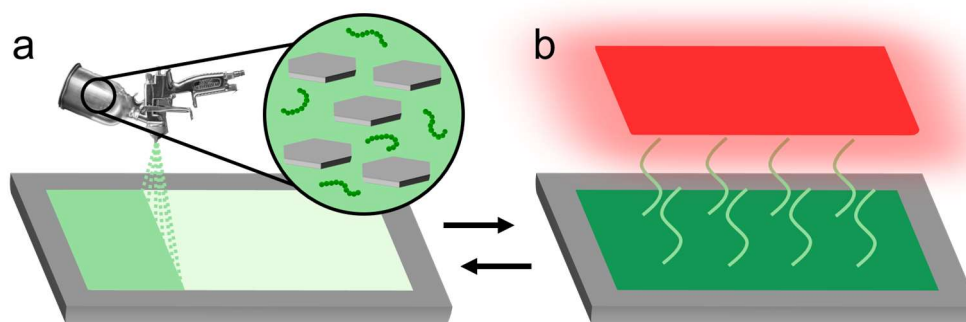


Abbildung 57: Schematische Darstellung des vollautomatischen Sprühbeschichtungsprozesses bestehend aus (a) Sprühen und (b) Trocknen der GlyChitHec-Suspension auf dem Polymersubstrat. Adapted with premission from Schl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Lichtbildaufnahmen der beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Polyesterfilme vor Text und SEM Aufnahmen des Querschnitts und der Beschichtungsoberfläche der Nanokompositbeschichteten Polyestersubstrate wurden in Abbildung 58 dargestellt. Die GlyChitHec-Beschichtung hatte aufgrund der geringen Schichtdicke von etwa 3  $\mu\text{m}$  und der guten Homogenität der Beschichtung nur einen geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften beschichteter Polyesterfilme, was sich in einer weiterhin hohen Transluzenz äußerte. Auch in den SEM Aufnahmen der Aufsicht auf die Beschichtung ist die homogene Ablagerung der Nanokomposit-Beschichtung gut zu erkennen. Die Mikrostruktur der Beschichtung wurde mittels XRD untersucht (Abbildung 59). Unter Berücksichtigung der Dichten  $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für Hec und  $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für GlyChit entspricht ein Nanokomposit mit 50 wt-% Hec in GlyChit einem Füllstoffgehalt von 36 Vol-%. Für ein 1D kristallines und translational homogenes Nanokomposit mit 36 Vol-% Füllstoffgehalt wird ein Grundabstand von 2.7 nm erwartet, welcher in Abbildung 59 mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet wurde. Die Reflexe der drei Beschichtungen stimmen innerhalb einer Abweichung des Grundabstands von 0.05 nm mit dem theoretischen Wert überein. Somit konnte für alle Nanokomposit-Beschichtungen eine 1D kristalline, hoch orientierte und interkalierte Struktur mit kaum bis gar keinen segregierten Domänen nachgewiesen werden, was ebenfalls durch die SEM Aufnahmen der Querschnitte bestätigt wurde (Abbildung 58).

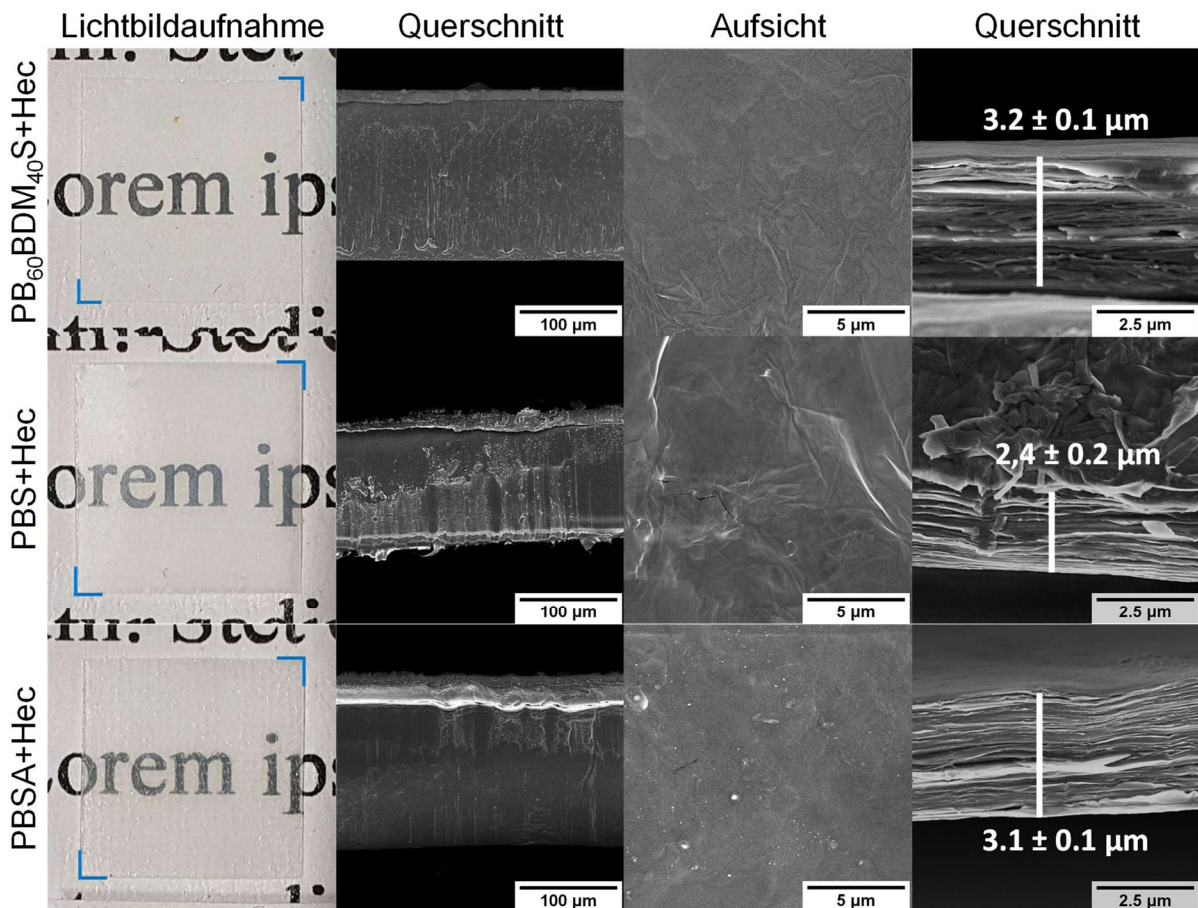


Abbildung 58: Lichtbildaufnahmen und SEM Aufnahmen von (obere Zeile)  $PB_{60}BDM_{40}S+Hec$ , (mittlere Zeile)  $PBS+Hec$  und (untere Zeile)  $PBSA+Hec$ , welche von links nach rechts Bilder der beschichteten Polyesterfilme ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ; Filmdicke  $\sim 150 \pm 10\ \mu\text{m}$ ) vor Text (Schriftart: Times, Schriftgröße: 12), den Querschnitt der Filme, eine Aufsicht auf die GlyChitHec-Beschichtungen und den Querschnitt der Beschichtungen zeigen. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

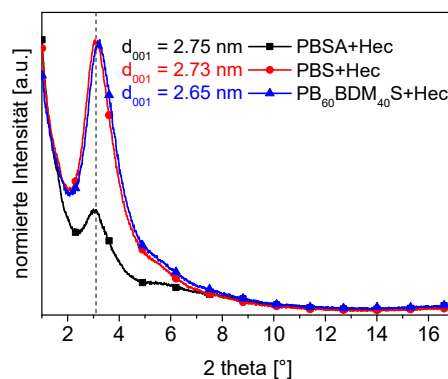


Abbildung 59: XRD der GlyChitHec-Beschichtung auf den  $PB_{60}BDM_{40}S$ ,  $PBS$  und  $PBSA$  Substraten. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>



### 6.3.2 Thermische Eigenschaften beschichteter Polyestersubstrate

Die GlyChitHec-beschichteten Filme wurden bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften durch TGA und DSC untersucht und mit den unbeschichteten Substraten verglichen. Die Daten wurden in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: TGA und DSC Daten der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme.

Polyester	TGA			DSC					
	Luft			1. Heizen <sup>d</sup>		1. Kühlen <sup>d</sup>		2. Heizen <sup>d</sup>	
	$T_{\text{onset}}^{\text{a}}$ [°C]	$m_{1100}^{\text{b}}$ [%]	$T_{\text{g}}^{\text{c}}$ [°C]	$T_{\text{m}}$ [°C]	$\Delta H_{\text{m}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_{\text{c}}$ [°C]	$\Delta H_{\text{c}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_{\text{m}}$ [°C]	$\Delta H_{\text{m}}$ [J·g <sup>-1</sup> ]
PBSA	366	-0.05	-45	88	59	43	-46	87	57
PBS	369	-0.14	-32	115	75 <sup>e</sup>	74	-66	114	75 <sup>f</sup>
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S	354	0.01	-21	43/68	45	-	-	-	-
PBSA+Hec	372	2.23	-45	87	58	42	-48	87	58
PBS+Hec	368	1.68	-32	117	74 <sup>g</sup>	74	-63	115	73 <sup>h</sup>
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S+Hec	355	1.99	-21	43/70	44	-	-	-	-

<sup>a</sup> $T_{\text{onset}}$  ist die extrapolierte *onset*-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>b</sup>Restmasse bei 1100 °C. <sup>c</sup>Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve bei einer Heizrate 10 K·min<sup>-1</sup> entnommen. <sup>d</sup>Heiz- und Kühlrate ±10 K·min<sup>-1</sup>. <sup>e</sup> $\Delta H_{\text{c}} = -9 \text{ J·g}^{-1}$  wurde zu  $\Delta H_{\text{m}} (T_{\text{c}} = 91 \text{ °C})$  addiert. <sup>f</sup> $\Delta H_{\text{c}} = -7 \text{ J·g}^{-1}$  wurde zu  $\Delta H_{\text{m}} (T_{\text{c}} = 99 \text{ °C})$  addiert. <sup>g</sup> $\Delta H_{\text{c}} = -6 \text{ J·g}^{-1}$  wurde zu  $\Delta H_{\text{m}} (T_{\text{c}} = 92 \text{ °C})$  addiert. <sup>h</sup> $\Delta H_{\text{c}} = -2 \text{ J·g}^{-1}$  wurde zu  $\Delta H_{\text{m}} (T_{\text{c}} = 99 \text{ °C})$  addiert.

Das thermische Abbauverhalten unter synthetischer Luft wurde durch TGA untersucht. Dabei wurde die interne Waage des Geräts genutzt, um die initiale Masse und somit auch die Restmasse bei 1100 °C ( $m_{1100}$ ) sehr genau bestimmen zu können. Nach dem thermischen Abbau der GlyChitHec-beschichteten Filme wurde eine Restmasse von etwa 2 % registriert, was auf Hec-Rückstände zurückzuführen war. Die unbeschichteten Polyesterfilme wiesen keine relevante Restmasse auf. Signifikante Unterschiede in der *onset*-Temperatur (Tabelle 11) oder dem Kurvenverlauf (Abbildung 60) zwischen den unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten Polyesterfilmen wurden nicht registriert.

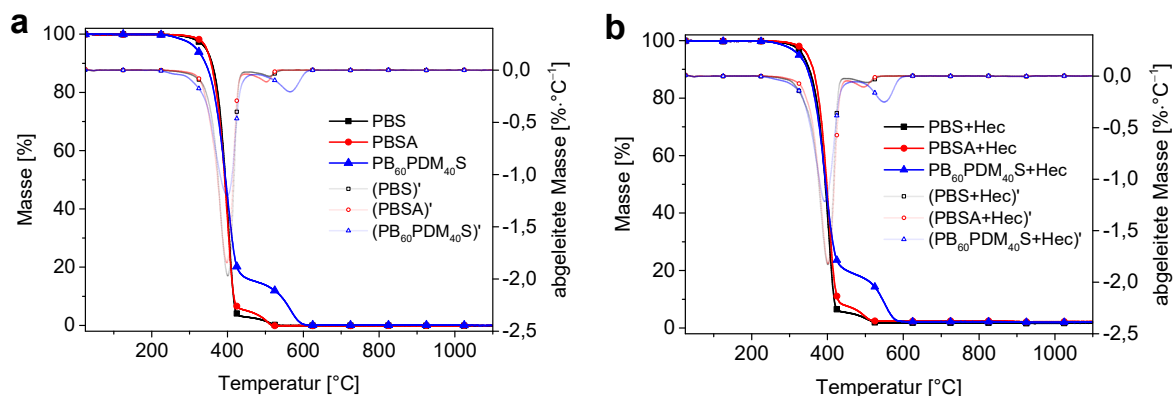


Abbildung 60: TGA Kurven und deren 1. Ableitung (a) der unbeschichteten und (b) der GlyChitHec-beschichteten  $PB_{60}BDM_{40}S$ , PBS und PBSA Filme (Synthetische Luft,  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten wurde durch DSC untersucht. Es wurden keine signifikanten Unterschiede der *bulk*-Materialeigenschaften bezüglich charakteristischer Temperaturen, Enthalpien (Tabelle 11) und Kurvenverläufen (Abbildung 61) zwischen den unbeschichteten und den entsprechenden GlyChitHec-beschichteten Filmen festgestellt.

Somit wurde nachgewiesen, dass weder der thermo-oxidative Abbau noch das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Substrate durch die GlyChitHec-Beschichtung beeinflusst wurde und die hervorragenden thermischen Eigenschaften der *bulk*-Materialien weiterhin zum Tragen kommen.

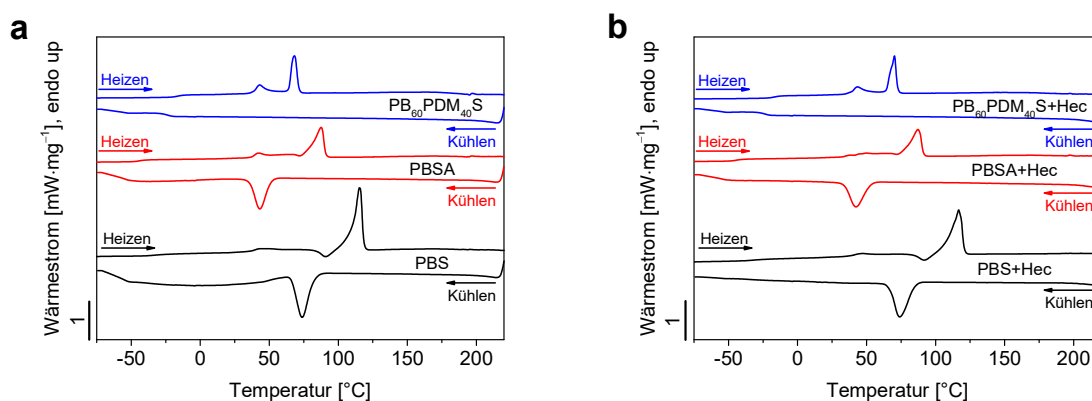


Abbildung 61: DSC Kurven (1. Aufheiz- und Abkühlkurve) (a) der unbeschichteten und (b) der GlyChitHec-beschichteten  $PB_{60}BDM_{40}S$ , PBS und PBSA Filme ( $-80 - 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

### 6.3.3 Mechanische und Barriere-Eigenschaften der beschichteten Polyestersubstrate

Die mechanischen Eigenschaften der GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec, PBS+Hec und PBSA+Hec Filme wurden durch uniaxiale Zugversuche untersucht (DIN 53504 S3A). Die zugehörigen statistischen Werte sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Mechanische Eigenschaften der GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme.

<b>Polyester</b>	<b>E-Modul [MPa]</b>	<b>Zugfestigkeit [MPa]</b>	<b>Bruchdehnung [%]</b>
PBS+Hec	1110 ± 168	28 ± 1	88 ± 54
PBSA+Hec	474 ± 52	19 ± 3	326 ± 98
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S+Hec	834 ± 210	15 ± 1	342 ± 32

Abbildung 62 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der beschichteten Polyester und einen Vergleich des E-Moduls und der Bruchdehnung zwischen den unbeschichteten (Werte aus Tabelle 8) und GlyChitHec-beschichteten Substraten. Wie auch die unbeschichteten Polyesterfilme von PBS und PBSA zeigen auch die beschichteten Proben periodische Stress-Oszillation während der Brucheinschnürung. Dies wurde ausführlich in Kapitel 6.2 diskutiert und trifft auch auf die hier beschriebenen Proben zu. Der E-Modul von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec wurde durch die Beschichtung um 456 % auf 834 ± 210 MPa erhöht. Die Bruchdehnung von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec wurde zwar reduziert, lag aber dennoch bei 342 ± 32 %. Bei gesteigertem E-Modul sind Zugfestigkeit und Bruchdehnung noch immer mit den Eigenschaften von LDPE vergleichbar.<sup>284</sup> Eine Erhöhung des E-Moduls und eine Verringerung der Bruchdehnung wurde auch für PBS+Hec festgestellt. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die GlyChitHec-Beschichtung bei geringer Dehnung im Bereich der linearen, elastischen Verformung noch intakt ist und zur Bestimmung des E-Moduls beiträgt, jedoch mit Beginn der plastischen Verformung aufbricht und verbleibende Fragmente zu Defekten führen und somit eine Reduzierung der Bruchdehnung auftritt.

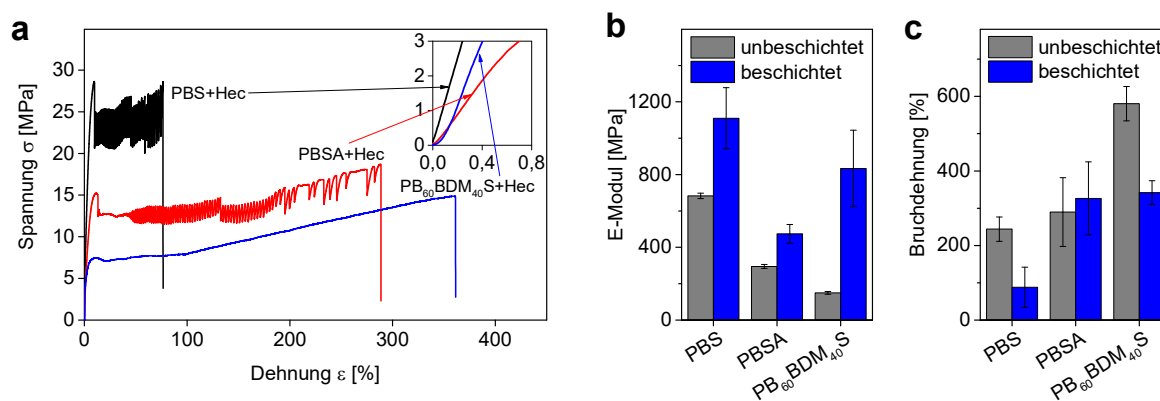


Abbildung 62: (a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm der GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme und Visualisierung von (b) E-Modul und (c) Bruchdehnung der GlyChitHec-beschichteten Polyesterfilmen und des entsprechenden unbeschichteten Substrats. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Bei Vergleich der Sauerstoff-Barriereigenschaften der GlyChitHec-beschichteten Polyesterfilme mit den entsprechenden unbeschichteten Substraten wurde die starke Wirkung der hochgeordneten Nanokomposit-Beschichtung offensichtlich. Es wurde bereits gezeigt, dass eine reine GlyChit-Beschichtung auf einem Polyestersubstrat bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 33 % zwar die Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) reduzieren kann, dieser Effekt aber bei einer Luftfeuchtigkeit >50 % zusammenbrach.<sup>287</sup> Für Anwendungen im Lebensmittelverpackungsbereich muss die Sauerstoffbarriere jedoch auch bei relevanten Luftfeuchtigkeiten >50 % gewährleistet sein. Daher wurden die Messungen der O<sub>2</sub>-Barriereigenschaften in dieser Arbeit bei 23 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt, was oberhalb der feuchtigkeitsinduzierten Quellungsgrenze von reinem GlyChit liegt. In Abbildung 63 ist die Sauerstoffdurchlässigkeit der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme im Vergleich zu kommerziellen Verpackungsmaterialien dargestellt. Die GlyChitHec-Beschichtung reduzierte die OTR von PBSA um das etwa 260-fache von  $468 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  auf  $1.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec zeigte nach Beschichtung eine ähnliche Reduktion (~200-fach) und die niedrigste OTR mit beeindruckenden  $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . Dieser Wert für die Sauerstoffdurchlässigkeit übertrifft das Standardmaterial PET um ein Vielfaches und macht es zu Hochleistungsbarrierematerialien wie Poly(vinylidenchlorid) (PVDC) konkurrenzfähig.<sup>291</sup> Bei vergleichbaren mechanischen Eigenschaften von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S und LDPE, macht ein Vergleich der OTR deutlich, dass PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S mit einem Wert von  $152 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  auch ohne GlyChitHec-Beschichtung ein wesentlich besseres Verpackungsmaterial für oxidationsensible Güter darstellt. Praktisch bedeutet das eine längere Haltbarkeit von mit PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S verpackten Lebensmitteln im Vergleich zu aktuellen LDPE-Folien.

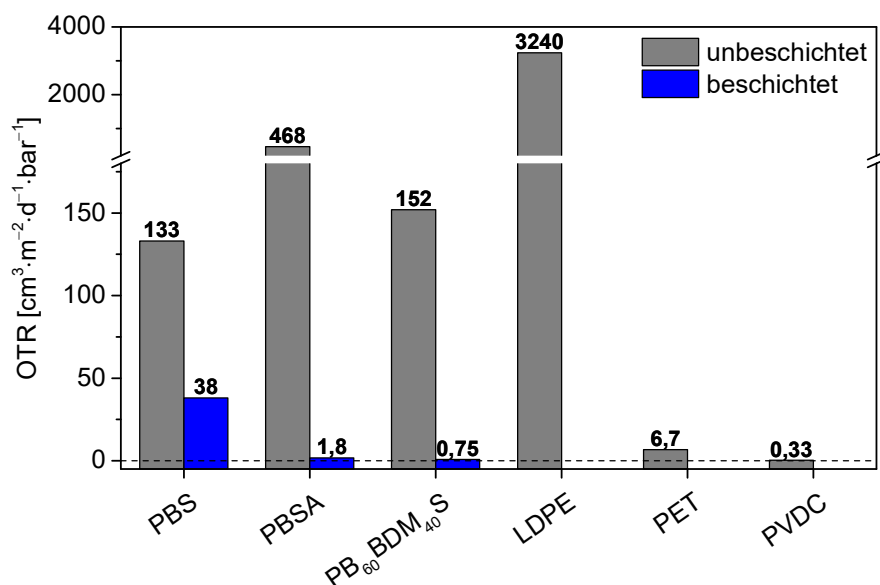


Abbildung 63: Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme gemessen bei 23 °C und 65 % RH. Die kommerziellen Materialien wurden bei 23 °C und 50 % RH vermessen. Filmdicke: PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S(+Hec), PBS(+Hec) und PBSA(+Hec)  $\sim 150 \pm 10 \mu\text{m}$ , LDPE  $\sim 54 \mu\text{m}$ <sup>292</sup>, PET  $\sim 100 \mu\text{m}$ <sup>293</sup>, PVDC  $\sim 100 \mu\text{m}$ <sup>294</sup>. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

### 6.3.4 Enzymatische Hydrolyse beschichteter Polyestersubstrate

Aufgrund der hohen enzymatischen Hydrolyseraten der unbeschichteten Polyesterfilme (Kapitel 6.2) wurden auch PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec Filme auf ihre enzymatische Hydrolysierbarkeit bei den gleichen Reaktionsbedingungen untersucht. Die Restmasse während der enzymatischen Esterhydrolyse wurde in Abbildung 64a gegen die Zeit aufgetragen. Beide Kompositionen zeigten einen linearen Gewichtsverlust über Zeit. Ein linearer Fit wurde auf die beiden Gravimetrie-Datensätze angewendet, um die enzymatische Hydrolyserate zu bestimmen (Abbildung 133). Diese wurde definiert als die prozentuale Änderung der Masse pro Stunde (Steigung des linearen Fits) und wurde in Tabelle 13, zusammen mit dem zum Fit zugehörigen adjustierten  $R^2$ , der Referenz-Entnahmezeit und Referenz-Restmasse von analog behandelten Blindproben ohne Enzymzugabe, aufgeführt.

Tabelle 13: Entnahmezeiten und Restmasse der Referenzen, adjustiertes  $R^2$  der enzymatischen Hydrolyse-Fits und enzymatische Hydrolyserate der PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec Filme.

Polyester	Referenz Zeit <sup>a</sup> [h]	Referenz Restmasse <sup>a</sup> [%]	Adj. $R^2$ <sup>b</sup>	Enzymatische Hydrolyserate <sup>b</sup> [%·h <sup>-1</sup> ]
PBSA+Hec	48	98.65 ± 0.07	0.985	-3.7 ± 0.1
PB <sub>60</sub> BDM <sub>40</sub> S+Hec	48	99.0 ± 0.3	0.980	-3.4 ± 0.1

<sup>a</sup>Die Referenzen wurde nach dem letzten Messpunkt der entsprechenden enzymatischen Hydrolyse entnommen. <sup>b</sup>Die enzymatische Hydrolyserate wurde aus der Steigung der linearen Fits der Gravimetrie-Datensätze berechnet (Anhang, Abbildung 133).

Aufgrund des geringen Gewichtverlusts der Referenzproben ist auch hier die Hydrolyse maßgeblich auf die Enzymaktivität zurückzuführen. PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec zeigte hierbei eine enzymatische Hydrolyserate von  $-3.4 \pm 0.1 \text{ \%}\cdot\text{h}^{-1}$ , PBSA+Hec eine von  $-3.7 \pm 0.1 \text{ \%}\cdot\text{h}^{-1}$ . Obwohl diese Raten etwas langsamer waren, als die der unbeschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S und PBSA Filme (Kapitel 6.2), lief die enzymatische Hydrolyse dennoch vergleichsweise schnell und vollständig ab. Die geringfügig niedrigere Rate ist vermutlich auf die anfangs dem enzymatischen Angriff zur Verfügung stehende, geringere Oberfläche zurückzuführen, da die GlyChitHec-Schicht die Diffusion von Enzym zwischen Substrat und Beschichtung verringert. Dies wurde auch als Ursache für die größeren Abweichungen innerhalb der Triplikate im Vergleich zur enzymatischen Esterhydrolyse der unbeschichteten Filme gesehen.

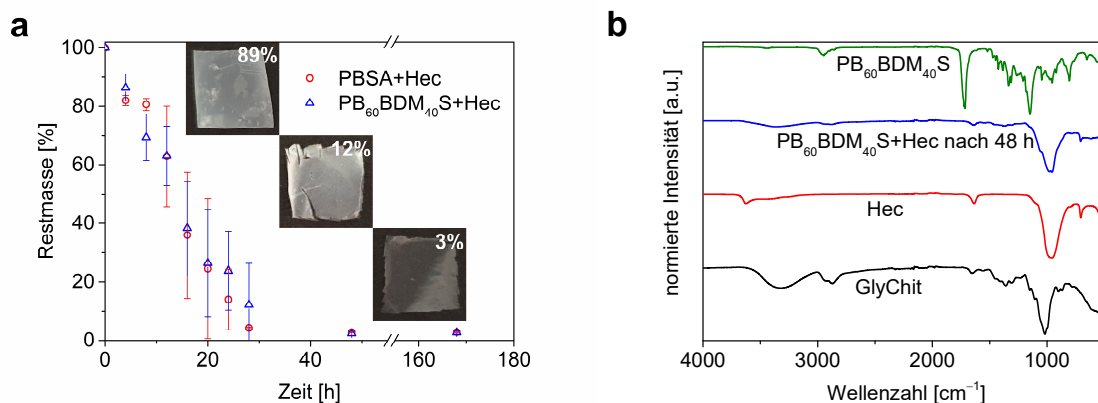


Abbildung 64: (a) Enzymatische Hydrolyse der Polyesterfilme (10 mm × 10 mm) von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec in Phosphat-Puffer-Lösung ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.40$ ,  $V = 4 \text{ mL}$ ,  $\beta_{\text{Enzym}} = 0.01 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $c(\text{NaN}_3) = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Die drei Lichtbildaufnahmen zeigen PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec Filme (Polyesterseite vorne) bei unterschiedlichem Hydrolysefortschritt mit der zugehörigen Restmasse. (b) FTIR-Spektren von GlyChit, Hec, der zurückgebliebenen Schicht von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec nach 48 h enzymatischer Hydrolyse und unbehandeltem PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Sowohl für PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec als auch für PBSA+Hec wurde nach 2 und 7 Tagen eine Restmasse von 2–3 % registriert. In Abbildung 64a sind Lichtbildaufnahmen von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec Filmen zu einem frühen Stadium (Restmasse 89 %), einem späten Stadium (Restmasse 12 %) und der übrig gebliebenen GlyChitHec-Schicht nach 48 h (Restmasse 3 %) der enzymatischen Hydrolyse dargestellt. Die nach dieser Zeit zurückgebliebenen 10 mm × 10 mm Filmrückstände wurden durch FTIR-spektroskopische Messungen zweifelsfrei als GlyChitHec-Schicht identifiziert. Dabei wurde das Spektrum dieses Rückstands in Abbildung 64b den Spektren von GlyChit, Hec und unbehandeltem PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S gegenübergestellt. Das Spektrum des Rückstands nach 48 h zeigt ein kumuliertes Spektrum aus GlyChit und Hec. Zusätzlich bestätigt die Abwesenheit der dominanten, charakteristischen Ester-carbonyl-Streckschwingung bei 1713 cm<sup>-1</sup> die vollständig abgelaufene Hydrolyse der Polyestersubstrate.

Zur Untersuchung des Abbaumechanismus wurden die PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec Filme bei unterschiedlichen Abbaugrade der enzymatischen Hydrolyse mittels GPC untersucht. Die Eluogramme zeigen keine signifikanten Unterschiede der Einzelproben (Abbildung 65).

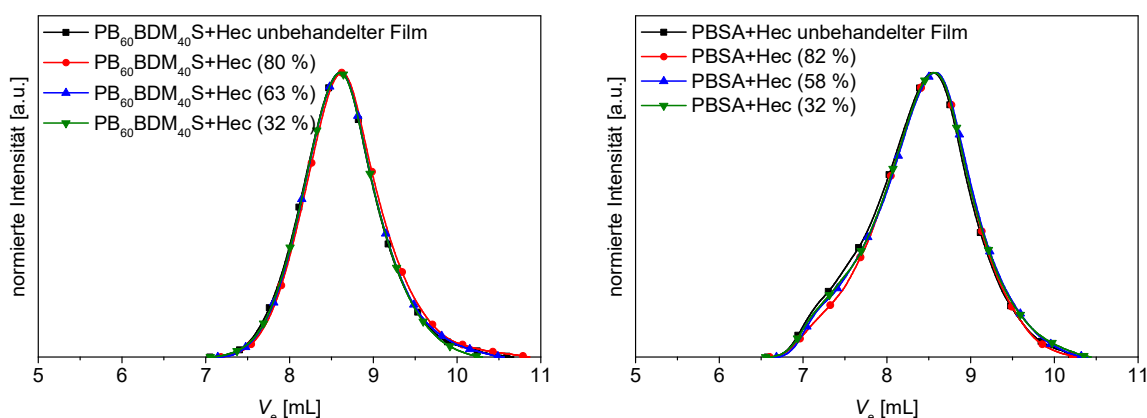


Abbildung 65: Normierte Eluogramme der Polyesterfilme von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec (CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, PS-Standard) zu verschiedenen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse. Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

SEM Aufnahmen beider Filme bei unterschiedlichem Hydrolysefortschritt zeigten homogen erodierte Oberflächen ohne Kavitäten, die in das *bulk*-Material eindringen (Abbildung 66).

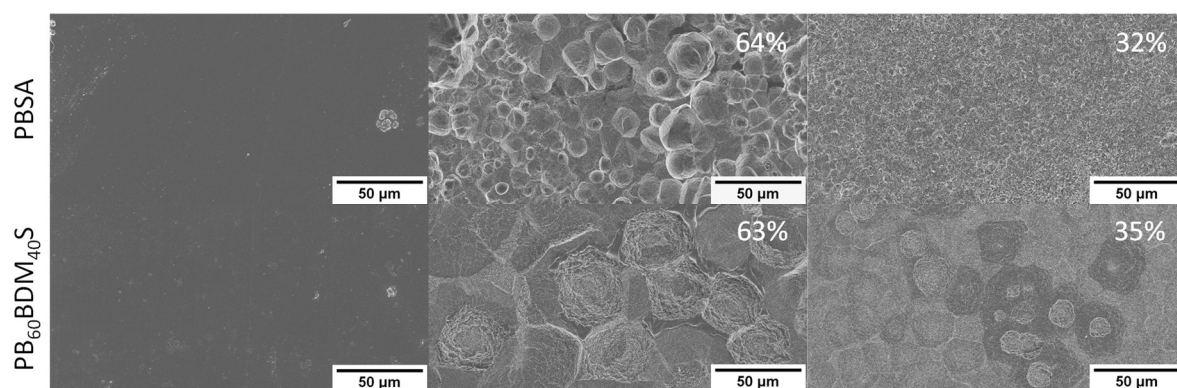


Abbildung 66: SEM Aufnahmen der unbehandelten (linke Spalte) und erodierten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec Filme zu verschiedenen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse (die Polyesterseite ist gezeigt). Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Adapted with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Auch durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie wurden keine relevanten Unterschiede zwischen den unbehandelten und den erodierten Filmen festgestellt (Abbildung 134 und Abbildung 135). Somit wurde ein Oberflächenerosions-Mechanismus für die PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec Substrate bei den gegebenen Bedingungen nachgewiesen.



### 6.3.5 Kompostierung unbeschichteter und beschichteten Polyestersubstrate

Die Bioabbaubarkeit von Kunststoffen ist vor dem Hintergrund von wissentlich oder unwissentlich entsorgtem Plastikmüll in der Umwelt und daraus resultierender Mikroplastikbildung eine wichtige Materialeigenschaft von Verpackungsmaterialien. Gerade in Nichtindustriestaaten ist Recycling, sei es chemisch, mechanisch oder energetisch, oft nicht so etabliert, wie in Industriestaaten. Daher wurde die Kompostierbarkeit der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme basierend auf DIN EN ISO 20200 untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Herkunft des Komposts sowie relevanter Analysen wurde in Kapitel 8.8.3 aufgeführt. Die kontrollierte Kompostierung unter Laborbedingungen wurde bei  $58 \pm 0.5$  °C und  $50 \pm 5$  % Feuchtigkeit für acht Wochen durchgeführt. Zusammen mit jeder Polymer-Probe wurde eine Cellulose-Probe als Positivreferenz und eine LDPE-Probe als Negativreferenz inkubiert. In regelmäßigen Intervallen der thermophilen Inkubation wurden visuell identifizierbare Polymerbruchstücke isoliert, gewaschen und getrocknet. Eine gravimetrische Analyse des Abbauprozesses wurde nicht durchgeführt, da eine quantitative, manuelle Isolation der Filmbruchstücke hochgradig fehlerbehaftet und unmöglich für sehr kleine Stücke ist. Zu späten Stadien des Abbauprozesses war eine klare Unterscheidung zwischen Polymer, GlyChitHec und Bestandteilen des Komposts besonders schwer. Zur Analyse des Abbauvorgangs wurde daher auf Methoden zurückgegriffen, bei welchen eine klare Separation zwischen Polymer und anorganischem Material beziehungsweise Bestandteilen des Komposts möglich war. Bei der Präparation der GPC-Proben wurden isolierte Bruchstücke über Nacht mit Chloroform gemischt. Während sich das Polymer löste, wurde der unlösliche Rückstand vor der Injektion über Filtration durch einen  $0.22 \mu\text{m}$  PTFE-Filter abgetrennt. Abbildung 67 zeigt die Elugramme sowie Lichtbildaufnahmen der zugehörigen Proben der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme zu unterschiedlichen Zeiten der thermophilen Inkubation. Die Abnahme der Molmasse mit fortschreitender Inkubationszeit war gut an der Verschiebung der Elugramme zu höheren Elutionsvolumen erkennbar. PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S zeigte vollständige Fragmentierung in weniger als 5 Wochen. Die zurückgebliebenen Bruchstücke stammen von dem Bereich zwischen den Rahmenelementen und hatten keinen direkten Kontakt zum Kompost. PBSA zeigte eine vollständige Fragmentierung innerhalb von 8 Wochen, während bei PBS nach diesem Zeitraum immer noch Polymerfragmente isoliert werden konnten. Von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec und PBSA+Hec wurden nach 8 Wochen lediglich ein paar kleine Fragmente isoliert, während von PBS+Hec ein Großteil des Films zurückblieb.

Hierbei wurde die Hypothese aufgestellt, dass die GlyChitHec-Beschichtung die strukturelle Integrität der Polyestersubstrate unterstützt und somit die Fragmentierung verlangsamt.

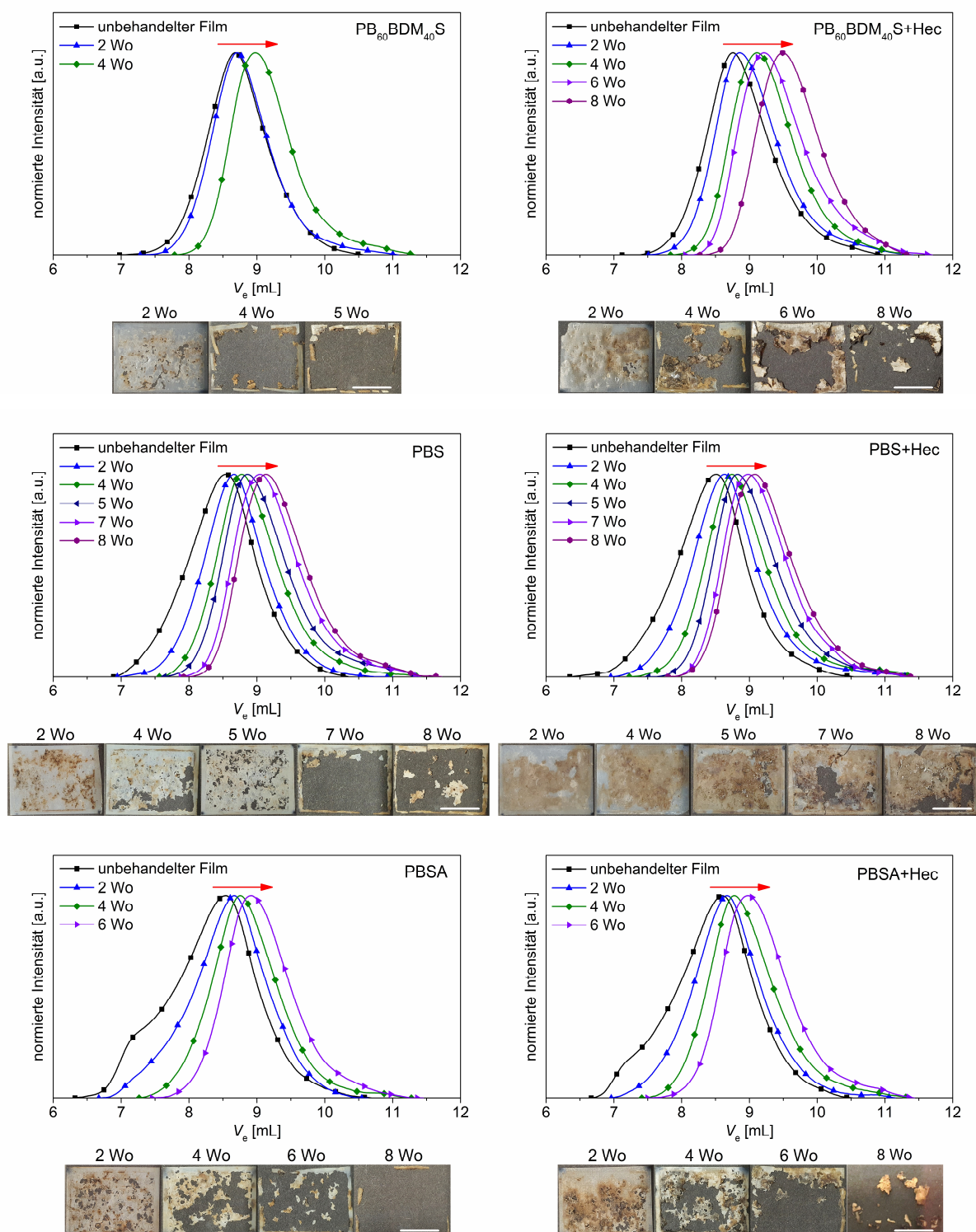


Abbildung 67: GPC Elugramme der (linke Spalte) unbeschichteten und (rechte Spalte) GlyChitHec-beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme, sowie Lichtbildaufnahmen der zugehörigen isolierten Filme (die weiße Skala gibt 10 mm an) zu verschiedenen Zeiten der thermophilen Kompostinkubation. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

In Abbildung 68a wurden die Maxima der Elugramme [ $V_e(\text{max})$ ] gegen die Inkubationszeit aufgetragen. Vor allem für PBS und PBSA war eine sehr lineare Zunahme vom  $V_e(\text{max})$ , sowie keine signifikanten Unterschiede zwischen unbeschichteten und beschichteten Substraten, festgestellt. Daraus wurde gefolgert, dass die GlyChitHec-Beschichtung die Reduktion der Molmasse des makroskopischen *bulk*-Materials nicht beeinflusst. Auch die Fragmentierung der makroskopischen Filme war nicht von der Molmasse abhängig. Potentielle Änderungen der Kristallinität während der Kompostierung wurden über DSC untersucht und die Schmelzenthalpie wurde in Abbildung 68b gegen die Zeit der thermophilen Inkubation aufgetragen. Mit fortlaufender Zeit erhöht sich die Schmelzenthalpie für alle Kompositionen. Ein signifikanter Einfluss der GlyChitHec-Beschichtung auf die Änderung der Schmelzenthalpie über die Zeit wurde nicht festgestellt. Dies unterstützt einen Abbaumechanismus, bei welchem amorphe Regionen schnell abbauen und die Fragmentierung der zurückbleibenden, hochgradig kristallinen Domänen fördern.

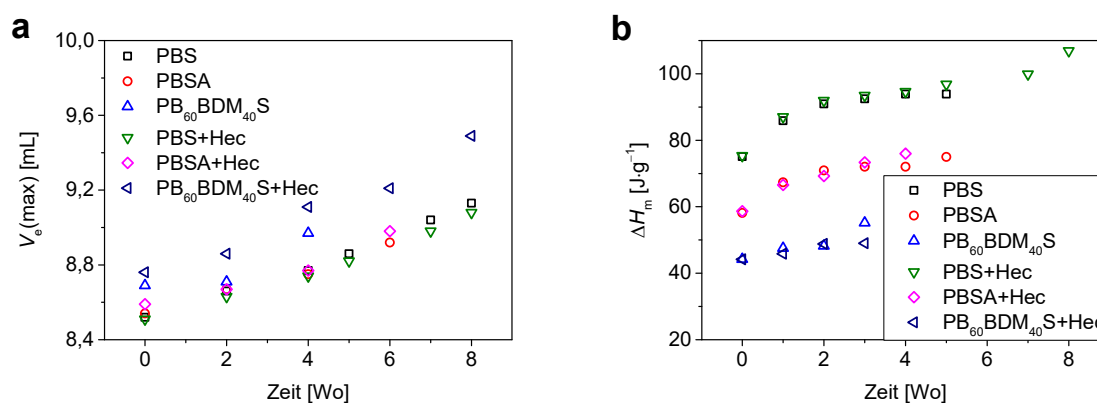


Abbildung 68: (a) Maxima der Elugramme und (b) Schmelzenthalpien der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten  $\text{PB}_{60}\text{BDM}_{40}\text{S}$ , PBS und PBSA Filme zu verschiedenen Zeiten der thermophilen Kompostinkubation. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Mit fortschreitender Zeit der thermophilen Inkubation in Kompost wurden mehr und größere Kavitäten über SEM festgestellt, welche in das *bulk*-Material eindringen. In Abbildung 69 wurden exemplarisch SEM Aufnahmen von  $\text{PB}_{60}\text{BDM}_{40}\text{S}$  zu verschiedenen Inkubationszeiten dargestellt, an welchen diese Kavitäten gut erkennbar sind.

Basierend auf den Ergebnissen von GPC, DSC und SEM wurde ein *bulk*-Erosions-Mechanismus für die unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten  $\text{PB}_{60}\text{BDM}_{40}\text{S}$ , PBS und PBSA Filme bei den hier gewählten Kompostierungsbedingungen bestätigt.

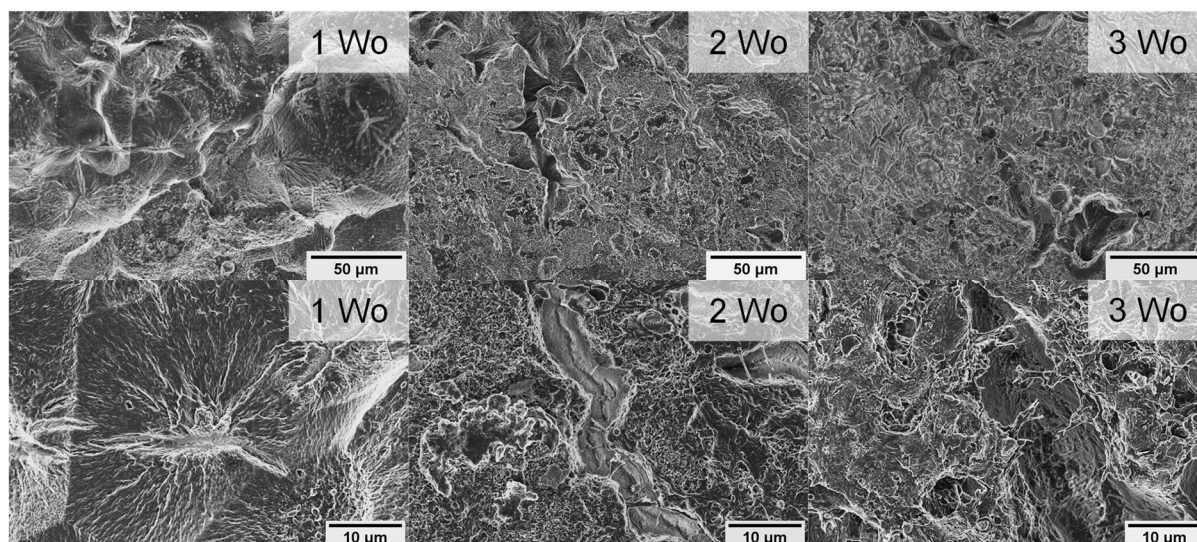


Abbildung 69: SEM Aufnahmen von der Oberfläche von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S Filmen nach einer, zwei und drei Wochen thermophiler Inkubation in Kompost. Reprinted and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Durch SEM wurden Mikroorganismen zu unterschiedlichen Inkubationszeiten auf allen Substraten nachgewiesen. Die Kolonialisierung trat sowohl auf der Polyesterseite, als auch auf der GlyChitHec-Beschichtung auf, was die Affinität der Oberflächen für Mikroorganismen zeigt. Abbildung 70 zeigt exemplarisch eine kolonialisierete Substrat- und eine GlyChitHec-Oberfläche.

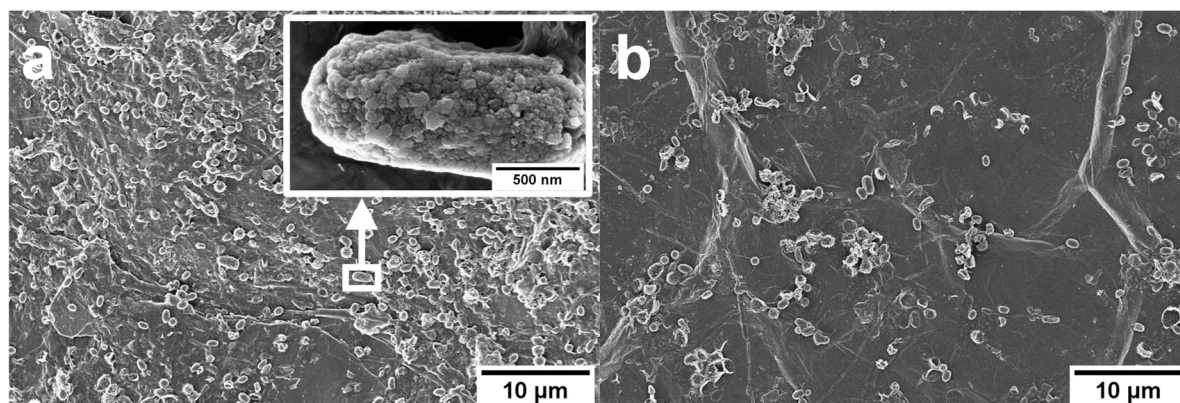


Abbildung 70: SEM Aufnahmen von (a) einem PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec Film nach 4 Wochen (Polyesterseite) und (b) PBS+Hec Film nach 8 Wochen (GlyChitHec-Seite) thermophiler Inkubation in Kompost. Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Um die Bioabbaubarkeit nach 8 Wochen thermophiler Kompostinkubation nachzuweisen, wurden die Kompostproben mit einer Mischung aus Chloroform und Methanol (9:1, *V:V*) extrahiert, nachdem die sichtbaren Polymerstücke entfernt wurden. Der extrahierte Feststoff wurde mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 71a). Die Spektren des aus dem Kompost extrahierten Feststoffs der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten

PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Kompostproben zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung mit einer extrahierten Kompost-Blindprobe. Es wurden keine Signale der Polymere oder weiterer Moleküle festgestellt. Dies beweist den schnellen und vollständigen Abbau der Polyester, sobald sie zu sehr kleinen Bruchstücken desintegriert sind. Zusätzlich wurden die Kompostproben von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA mit Methanol extrahiert, in welchem Bernsteinsäure und 1,4-Benzoldimethanol eine ausreichende Löslichkeit aufweisen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Feststoffrückstände dieser Extraktion wurden in Abbildung 71b mit den Spektren von Bernsteinsäure und 1,4-Benzoldimethanol verglichen. Auch hier stimmten die Spektren mit dem Feststoff der extrahierten Blindprobe gut überein, ohne dass Monomersignale identifiziert werden konnten. Somit kann gefolgert werden, dass Mono- und Oligomere, welche durch molekulare Kettenspaltung gebildet wurden, Bioassimilation und Mineralisierung durch Mikroorganismen unterzogen wurden und nicht im Kompost verblieben.

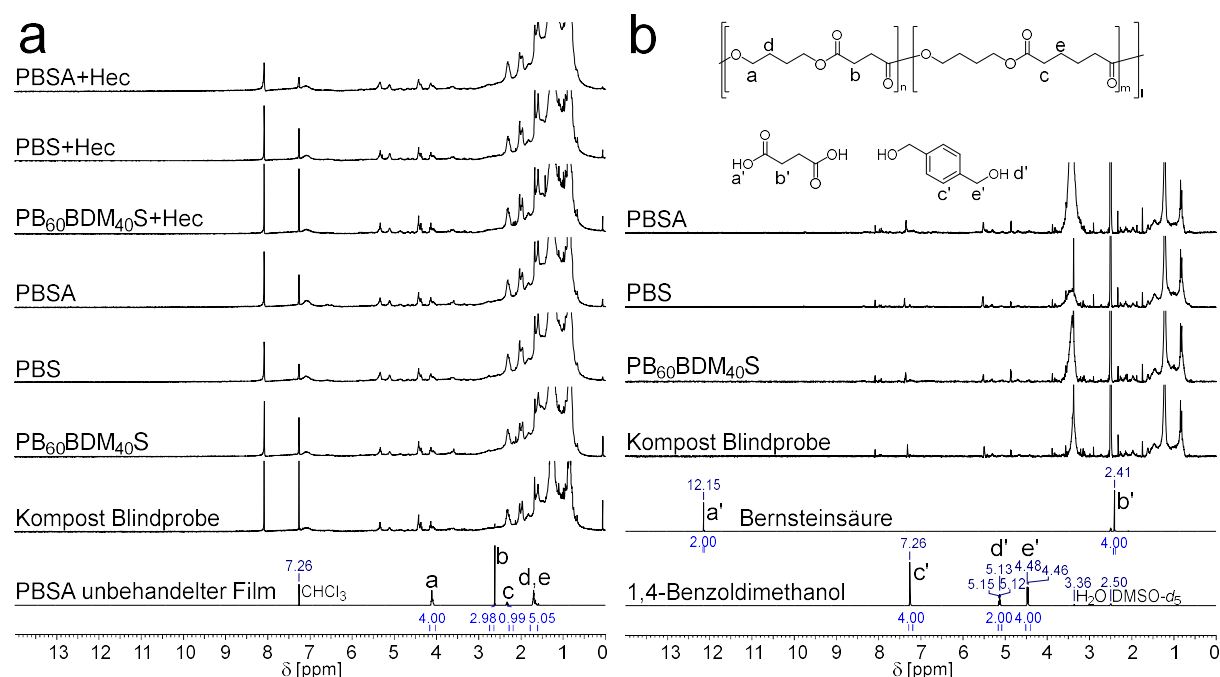


Abbildung 71: (a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) des erhaltenen Feststoffs nach der Kompostextraktion mit einer Chloroform-Methanol-Lösung (9:1, *V:V*) der unbeschichteten und GlyChitHec-beschichteten Polyesterfilme nach 8 Wochen thermophiler Kompostinkubation. Das Spektrum eines unbehandelten PBSA Films wurde zum Vergleich dargestellt. (b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (DMSO-*d*<sub>6</sub>) des erhaltenen Feststoffs nach der zweiten Kompostextraktion mit Methanol der unbeschichteten Polyesterfilme nach 8 Wochen thermophiler Kompostinkubation. Die Spektren von Bernsteinsäure und 1,4-Benzoldimethanol wurde zum Vergleich dargestellt. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

### 6.3.6 Fazit

Zusammenfassend wurde eine etwa 3  $\mu\text{m}$  dicke, homogene GlyChitHec-Beschichtung auf die PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S-, PBS- und PBSA-Substrate aufgebracht. Es wurde nachgewiesen, dass diese Beschichtung keine Auswirkungen auf die thermischen Eigenschaften des *bulk*-Materials hatte. Die mechanischen Eigenschaften des beschichteten PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec lag in einem ähnlichen Bereich wie LDPE, wobei der E-Modul erhöht wurde. Das unbeschichtete PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S zeigte eine OTR von  $152 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . Die GlyChitHec-Beschichtung konnte die OTR von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S um mehr als das 200-fache auf  $0.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  erniedrigen, was das Material mit Hochleistungsbarrierematerialien konkurrenzfähig macht. PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S-Hec wies eine geringfügig niedrigere enzymatische Hydrolyserate von  $-3.4 \pm 0.1 \% \cdot \text{h}^{-1}$  als das unbeschichtete Substrat auf und ein Oberflächenerosionsmechanismus wurde für den Abbau nachgewiesen. Unter kontrollierten Bedingungen in Industriekompost baute PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S in weniger als 5 Wochen vollständig ab. PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec konnte in weniger als 8 Wochen vollständig kompostiert werden. Als Abbaumechanismus für die Kompostierung wurde *bulk*-Erosion nachgewiesen und die vollständige Mineralisierung konnte über Extraktionsexperimente gezeigt werden.

## 6.4 Einfluss steifer Monomerbausteine auf die Eigenschaften der resultierenden Polyester

In Kapitel 6.2 wurden (Co-)Polyester bestehend aus Bernsteinsäure, 1,4-Benzoldimethanol und 1,4-Butandiol mit einer Glasübergangstemperatur von  $-29 - 6\text{ °C}$  und einem Schmelzpunkt im Bereich  $47 - 100\text{ °C}$  vorgestellt. Aromatische Polyester wie PET und PBT sind bekannt für ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften und ihr breites Anwendungsspektrum. Ihre kristallinen Bereiche schmelzen bei Temperaturen oberhalb von  $200\text{ °C}$ .<sup>262,263</sup> Im Falle amorpher Polymere ist die mechanische Stabilität maßgeblich an die Glasübergangstemperatur gebunden und Materialien wie Polystyrol ( $T_g = 100\text{ °C}$ ) können in alltäglichen Anwendungen bis knapp unter ihren  $T_g$  genutzt werden.<sup>218</sup>

In diesem Kapitel wurde daher der Einfluss weiterer Monomerbausteine mit starrer Struktur auf die Eigenschaften Succinat-basierter Polyester untersucht. Ziel war es, durch das Einbringen dieser Bausteine in das Polyesterrückgrad die Anordnung der einzelnen Polyesterketten zueinander zu beeinflussen und so die thermischen Übergänge und die Kristallinität zu steuern. So sollen semikristalline und amorphe Polyester mit hohem Schmelzpunkt bzw. hoher Glasübergangstemperatur hergestellt werden, welche gleichzeitig eine schnell hydrolysierbare, aliphatische Esterbindung aufweisen und damit die Grundvoraussetzung für biologischen Abbau und (bio-)chemisches Recycling mit sich bringen. Ausgewählte Monomerbausteine wurden in Abbildung 72 dargestellt.

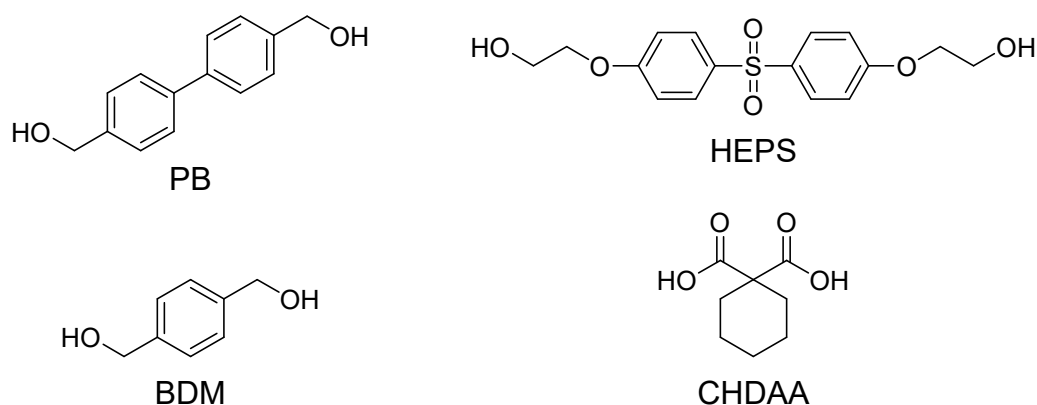


Abbildung 72: Strukturformeln von 4,4'-Biphenyldimethanol (BP), 1,4-Benzoldimethanol (BDM), Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon (HEPS) und 1,1-Cyclohexandiessigsäure (CHDAA).

Kapitel 6.4.1 zeigt dabei den Einfluss des Comonomers 4,4'-Biphenyldimethanol auf die Eigenschaften des in Kapitel 6.2 vorgestellten Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) (PBDMS). Kapitel 6.4.2 stellt die Auswirkungen von Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon (HEPS) und 1,1-Cyclohexandiessigsäure (CHDAA) als Comonomere im Vergleich zu Poly(1,4-butylsuccinat) (PBS) dar.

### 6.4.1 Einfluss von 4,4'-Biphenyldimethanol auf die Eigenschaften von PBDMS

Die Polyester PET und PBT sind bekannt für ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften.<sup>262,263</sup> Allerdings sind sie nicht biologisch abbaubar und chemisches Recycling erfordert hohe Temperaturen und Drücke.<sup>259,260</sup> Eine bei niedrigen Temperaturen und umweltrelevanten Drücken ablaufende Hydrolyse ist auch eine Grundvoraussetzung für den Abbau von synthetischen Materialien in der Umwelt. Daher besteht ein Bedarf an steifen Materialien mit schneller Hydrolysierbarkeit bei gelinden Bedingungen, wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben. Dort wurde detailliert darauf eingegangen, dass eine schnellere Hydrolysierbarkeit von Polyestern mit einer Methylengruppe in  $\alpha$ -Position zum Estercarbonyl im Vergleich zu einer aromatischen Gruppe an dieser Position erzielt werden kann (Kapitel 6.2, Abbildung 33). So konnte PBDSM aus Bernsteinsäure und 1,4-Benzoldimethanol erhalten werden, welches steife Eigenschaften in Kombination mit einer wesentlich schnelleren chemischen Hydrolyserate im Vergleich zu PBT aufwies. Ausgehend von PBDMS sollen nun durch Einbringen noch steiferer Diol-Segmente als Comonomer die thermo-mechanischen Eigenschaften noch weiter Richtung derer von PBT verschoben werden. Dabei ist es wichtig, dass eine Kristallisation der Polymerketten weiterhin möglich ist, da Kristallite maßgeblich die mechanischen Eigenschaften von semikristallinen Polymeren mitbestimmen. Naheliegender hierbei ist, die Struktur von 1,4-Benzoldimethanol ( $T_m = 119\text{ °C}$ )<sup>295</sup> um eine aromatische  $C_6H_4$ -Einheit zu 4,4'-Biphenyldimethanol ( $T_m = 192.5 - 193.5\text{ °C}$ )<sup>296</sup> zu erweitern, um dies zu gewährleisten (Abbildung 73). 4,4'-Biphenyldimethanol ist zusätzlich attraktiv, da es potentiell aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann.<sup>297</sup> Erst kürzlich wurde 4,4'-Biphenyldimethanol als Comonomer in Succinat-basierten Polyestern beschrieben, um so biobasierte Verpackungsmaterialien, mit verbesserter Zähigkeit und Sauerstoff-Barriereeigenschaften, zu erhalten.<sup>298</sup>

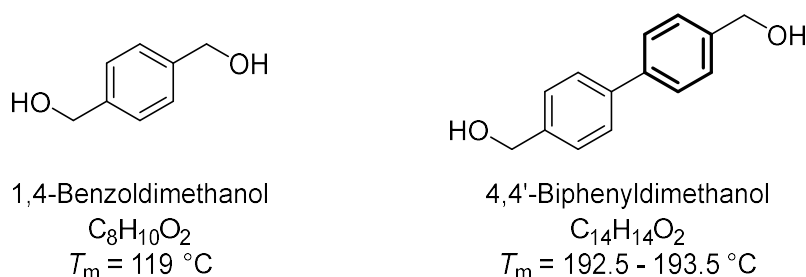


Abbildung 73: Strukturformeln von 1,4-Benzoldimethanol und 4,4'-Biphenyldimethanol mit Summenformel und Schmelzpunkt<sup>295,296</sup>.

Die Hypothese ist hierbei, dass durch Einbringen von 4,4'-Biphenyldimethanol in die Struktur von PBDMS der höhere Schmelzpunkt des (Co-)Monomers auf das Schmelzverhalten des resultierenden (Co-)Polymers übertragen werden kann. So sollen semikristalline, steife



(Co-)Polyester mit PBT-ähnlichen thermo-mechanischen Eigenschaften entstehen, welche zudem leicht hydrolysierbare  $\alpha$ -aliphatische Ester-Carbonyl-Gruppen aufweisen.

#### 6.4.1.1 Synthese und Strukturaufklärung der $\text{PBP}_x\text{BDM}_y\text{S}$ (Co-)Polyester

Die Synthese von Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat) (PBPS) wurde auf Basis der Monomere Bernsteinsäure (S) und 4,4'-Biphenyldimethanol (BP) durchgeführt. Für die Synthese der Copolyestere Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) ( $\text{PBP}_x\text{BDM}_y\text{S}$ ) ersetzte 1,4-Benzoldimethanol (BDM) 4,4'-Biphenyldimethanol anteilig. Experimentell erfolgte die Reaktion in zwei sukzessiven Reaktionsschritten, der Kondensation zu Oligomeren und Polykondensation unter Vakuum zu einem Polymer, in Schmelze. Titantrabutanolat wurde als Katalysator und BHT als Stabilisator gewählt, welche erst im zweiten Reaktionsschritt hinzugefügt wurden, bei welchem ein Großteil des entstehenden Wassers bereits abdestilliert war. Abbildung 74 zeigt das Reaktionsschema der zweistufigen Polykondensation von 4,4'-Biphenyldimethanol, 1,4-Benzoldimethanol und Bernsteinsäure.

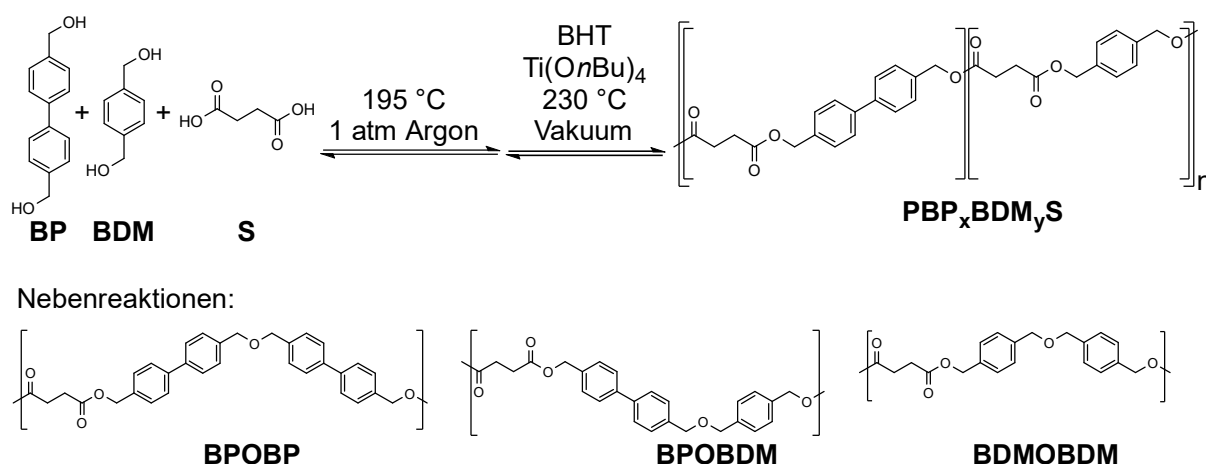


Abbildung 74: Reaktionsschema der zweistufigen Polykondensation von 4,4'-Biphenyldimethanol, 1,4-Benzoldimethanol und Bernsteinsäure inklusive der Strukturen auftretender Nebenreaktionen.

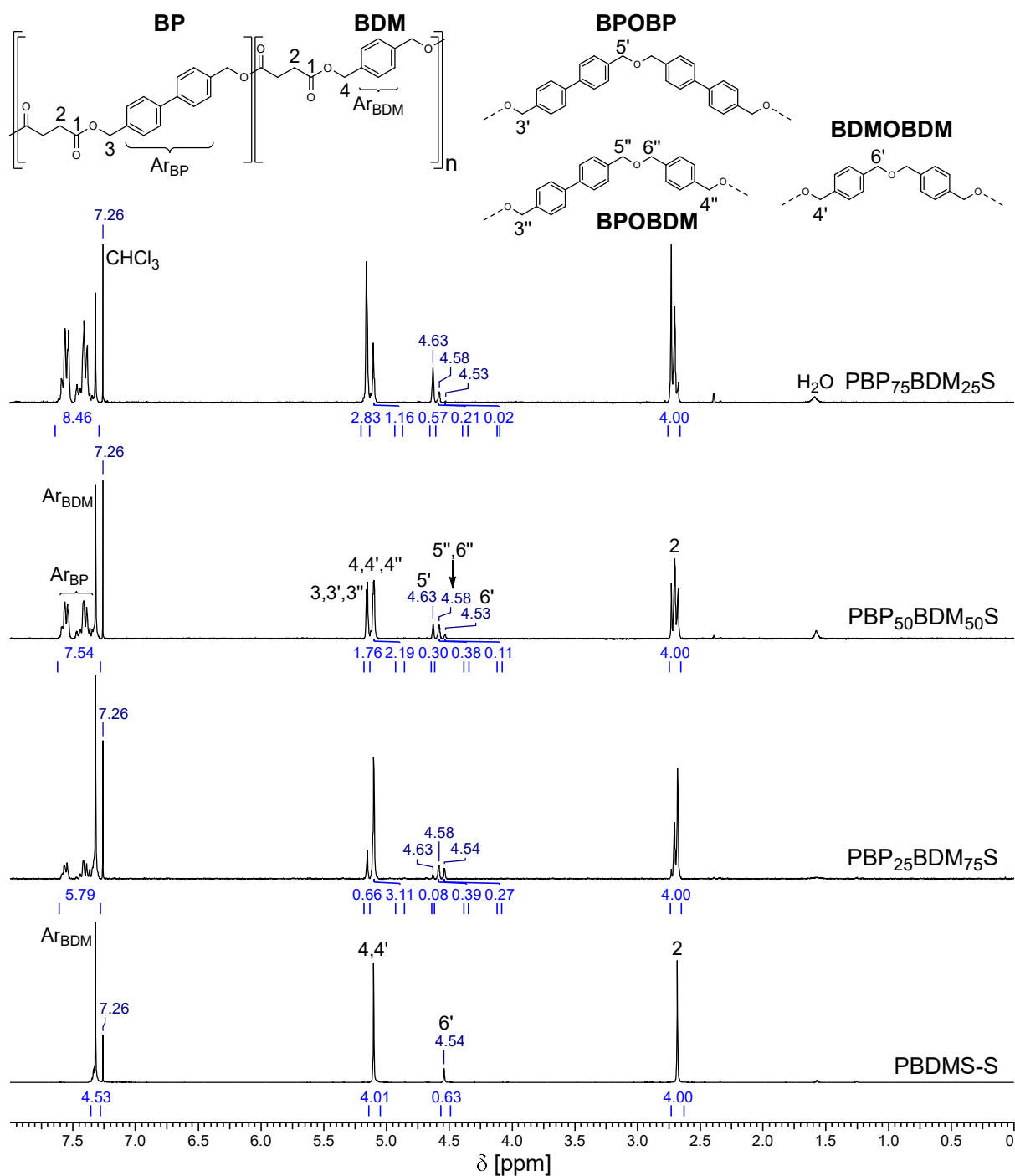
Die Vorkondensation wurde 4 h lang bei 195 °C durchgeführt, was knapp unter dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Substanz (4,4'-Biphenyldimethanol,  $T_m \sim 194 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>296</sup> lag. Die Hauptkondensation wurde über 24 h durchgeführt. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsmedium hochviskos, der magnetische Rührer versagte und die Reaktion schritt durch *bulk*-Diffusion fort. Bei  $\text{PBP}_{25}\text{BDM}_{75}\text{S}$  trat aufgrund der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen eine starke Gelierung auf. Das erhaltene Gel im Reaktionsgefäß wurde mit HFIP extrahiert, gefiltert und anschließend gefällt. Daher wurde hier lediglich eine Ausbeute von 4 % erhalten, was für alle Standardanalysen ausreichend war. Ansonsten wurden Ausbeuten von 62 – 75 % erhalten.

Tabelle 14: Ausbeute, molare Komposition, Molekulargewicht und Dispersität der Copolyester PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S und PBPS.

Polyester	Ausbeute [%]	Zusammensetzung					
		Vorlage X <sub>BP</sub> /X <sub>BDM</sub> [mol-%]	Polyester <sup>a</sup>		$\bar{M}_n^b$	$\bar{M}_w^b$	$\mathcal{D}^b$
			X <sub>BP</sub> /X <sub>BDM</sub> /X <sub>BPOBP</sub> / X <sub>BPOBDM</sub> /X <sub>BDMOBDM</sub> [mol-%]				
PBP <sub>25</sub> BDM <sub>75</sub> S	4	25.0/75.0	10.2/70.2/2.1/10.3/7.2	33000	134000	4.0	
PBP <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	62	50.0/50.0	32.2/47.8/7.6/9.6/2.8	22000	61000	2.7	
PBP <sub>75</sub> BDM <sub>25</sub> S	75	75.0/25.0	54.0/25.9/14.3/5.2/0.5	14000	32000	2.3	
PBPS	68	100.0/0.0	66.6/0.0/33.4/0.0/0.0	18000 <sup>c</sup>	42000 <sup>c</sup>	2.3	

<sup>a</sup>Ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie. <sup>b</sup>GPC (CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, PS-Standard). <sup>c</sup>GPC (HFIP, 23 °C, PMMA-Standard).

Die chemische Struktur und die experimentelle Zusammensetzung der isolierten Copolyester wurde mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie ermittelt. Abbildung 75 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR Spektren von PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S im Vergleich zu PBDMS-S (Kapitel 6.2). Die Kondensation von Bernsteinsäure mit 4,4'-Biphenyldimethanol und 1,4-Benzoldimethanol konnte eindeutig bestätigt werden. Zusätzlich traten weitere Signale auf. In den Spektren von PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S sind die Signale bei 4.63 ppm (5') und 4.58 ppm (5'',6'') deutlich erkennbar. Zusätzlich trat bei den PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyestern und PBDMS-S ein weiteres Signal bei 4.53 – 4.54 ppm (6') auf. Diese Signale sind auf Veretherungs-Nebenreaktionen zurückzuführen, welche bei hohen Temperaturen auftreten. In Kapitel 6.2 wurde im Zusammenhang mit 1,4-Benzoldimethanol bereits genauer darauf eingegangen. Selbstkondensation von 4,4'-Biphenyldimethanol bei hohen Temperaturen wurde bereits ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>299</sup> Die Strukturen der PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester wurden ebenfalls durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestätigt (Anhang, Abbildung 136).

Abbildung 75:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $\text{PBP}_x\text{BDM}_y\text{S}$  und  $\text{PBDMS-S}$ .

Die experimentelle Zusammensetzung der Copolyester, die Etherspezies eingeschlossen, konnte anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den Gleichungen (14) – (18) berechnet werden.

$$I_{\text{BDMOBDM}} = I_{6'} \quad (14)$$

$$I_{\text{BPOBDM}} = I_{5'',6''} \quad (15)$$

$$I_{\text{BPOBP}} = I_{5'} \quad (16)$$

$$I_{\text{BDM}} = I_4 - I_{\text{BDMOBDM}} - 0,5 \cdot I_{\text{BPOBDM}} \quad (17)$$

$$I_{\text{BP}} = I_3 - I_{\text{BPOBP}} - 0,5 \cdot I_{\text{BPOBDM}} \quad (18)$$

Hierbei sind  $I_{\#}$  die zugehörigen Integrale der spezifisch nummerierten Proton-Signale nach Abbildung 75 und  $I_n$  die berechneten Gesamtintegrale der zugehörigen Diol-Spezies. Der molare Anteil jeder Spezies wurde unter Verwendung dieser Integrale mit Gleichung (19) berechnet.

$$X_i = \frac{I_n}{\sum I_n} \cdot 100 \quad (19)$$

$X_i$  ist der prozentuale, molare Anteil der jeweiligen Diol-Spezies im Copolymer, welcher in Tabelle 14 dem vorgelegten Verhältnis gegenübergestellt ist.

Da sich PBPS bei Raumtemperatur nicht in Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrachlormethan und 1,2,4-Trichlorbenzol löste (Test mit  $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in HFIP, mit einem  $\text{CDCl}_3$ -Koaxialrohr, aufgenommen (Abbildung 76). Auch hier waren die Signale von PBPS klar erkennbar. Das Integral der Succinat-Protonen fiel etwas größer als 4 aus, da es leicht mit einem breiten Singulett, vermutlich Wasser, überlappte. Allerdings überdecken die HFIP-Signale potentielle Signale einer Ether-Spezies der Nebenreaktion (5'). Daher wurde die molekulare Zusammensetzung anhand der Integrale der Signale 3 bzw. 3' und der aromatischen Signale berechnet (Tabelle 14).

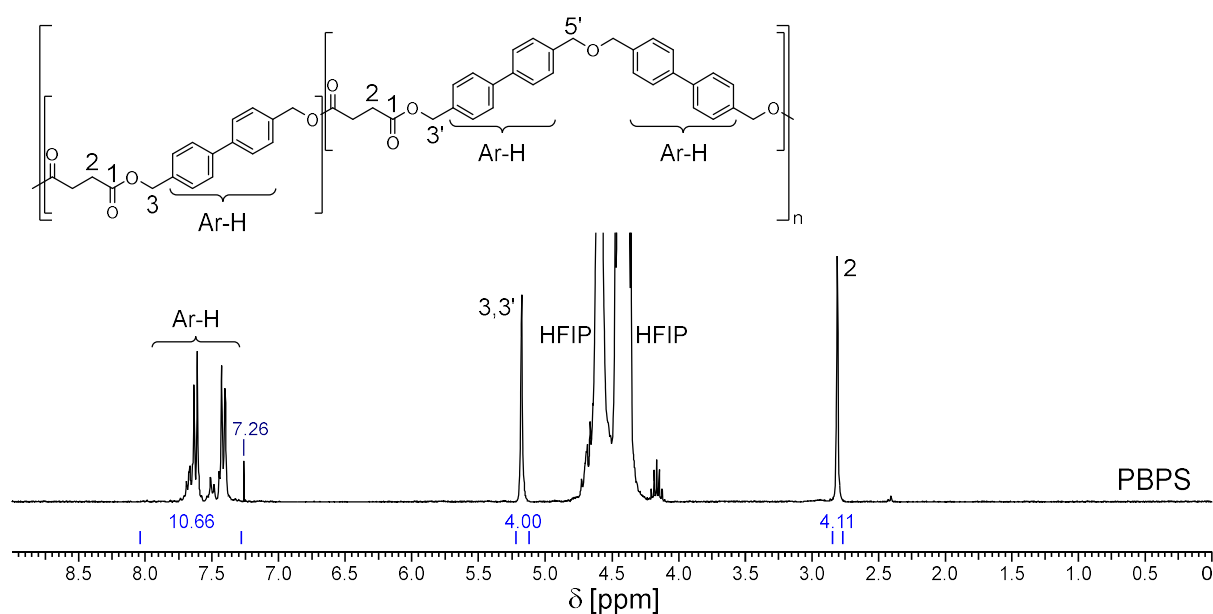


Abbildung 76:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (HFIP +  $\text{CDCl}_3$  koaxial) von PBPS.

Die zahlen- und gewichtsmittlere Molmasse, sowie die Dispersität der Polymere wurden durch GPC bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden in Tabelle 14 aufgeführt. Es wurden zahlenmittlere Molmassen von 14000 – 33000 erhalten. Aufgrund der auftretenden Veretherungs-Nebenreaktion entstand eine Unterstöchiometrie der Diole, was als Ursache für die niedrigen Molmassen gesehen wurde. Für zukünftige Reaktionen ist es ratsam, eine Überstöchiometrie der Diole einzusetzen, um ein höheres Molekulargewicht der resultierenden Polymere zu erzielen. Die Molekulargewichtsverteilung wurde in Abbildung 77 graphisch dargestellt. Die Polyester zeigten monomodale Molekulargewichtsverteilung mit Dispersitäten im Bereich 2.3 – 2.7. Lediglich PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S wies eine höhere Dispersität von 4.0 auf. In der Verteilung ist eine leichte Schulter bei hohen Molmassen zu erkennen, was aus der Gelextraktion resultiert. Vermutlich wurde ein geringer Anteil leicht vernetzter, weiterhin löslicher Polymerketten aus der Gelphase extrahiert.

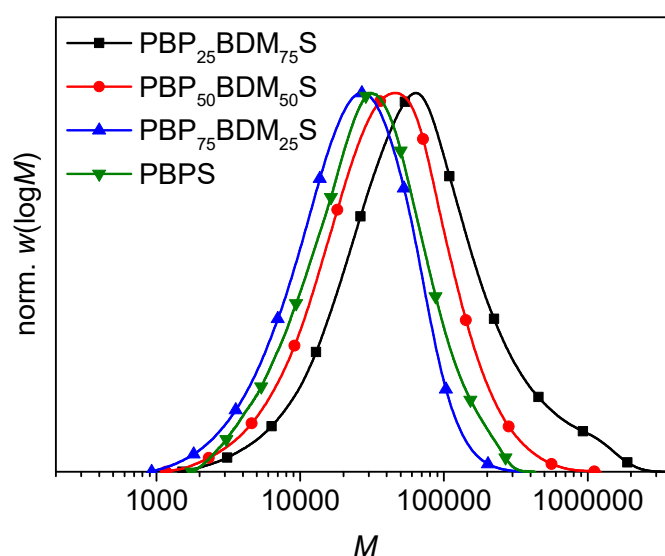


Abbildung 77: Molekulargewichtsverteilung der Copolyester PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S (CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, PS-Standard) und PBPS (HFIP, 23 °C, PMMA-Standard).

#### 6.4.1.2 Thermische Eigenschaften der PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S (Co-)Polyester

Die thermische Stabilität der PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Polyester wurden mittels TGA im Temperaturbereich 20 bis 1100 °C untersucht. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 15 zusammengefasst, einschließlich des kommerziellen PBT zum Vergleich.

Tabelle 15: Ergebnisse der thermischen Abbaubarkeit von PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBPS, PBT und PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S gemessen unter N<sub>2</sub> und synthetischer Luft via TGA.

Polyester	N <sub>2</sub>			Luft	
	$T_{\text{onset}}^{\text{a}}$ [°C]	$m_{1100}^{\text{b}}$ [%]	$T_{\text{d}(\text{max})_1}$ [°C]	$T_{\text{onset}}^{\text{a}}$ [°C]	$T_{\text{d}(\text{max})_{1/2}}$ [°C]
PBP <sub>25</sub> BDM <sub>75</sub> S	367	9	391	351	384/620
PBP <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	372	12	401	364	393/573
PBP <sub>75</sub> BDM <sub>25</sub> S	372	14	401	360	393/590
PBPS	371	17	399	317	361/641
PBT	379	8	400	377	400/516
PBP <sub>95</sub> CY <sub>5</sub> S	361	14	390	346	382/585

<sup>a</sup> $T_{\text{onset}}$  ist die extrapolierte *onset*-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>b</sup>Restmasse bei 1100 °C.  $T_{\text{d}(\text{max})_{\#}}$  ist die Temperatur mit der höchsten (# = 1) bzw. zweithöchsten (# = 2) thermischen Abbaurate.

Gemessen unter Stickstoffatmosphäre zeigen die Polyester einen einstufigen thermischen Abbau (Abbildung 78a). Mit ansteigendem Gehalt an 4,4'-Biphenyldimethanol nimmt die Restmasse bei 1100 °C erwartungsgemäß zu. Dies ist auf den erhöhten Anteil an aromatischen Einheiten und der damit verbundenen Verringerung des Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnisses zurückzuführen, was den Verkohlungsrückstand im Tiegel erhöht. Alle Polyester weisen eine hohe thermische Stabilität mit einer extrapolierten *onset*-Temperatur im Bereich 367 – 372 °C auf, welche nur knapp unter der von PBT bei 379 °C lag. Bei Messungen unter synthetischer Luft wurde ein mehrstufiger thermischer Abbauprozess beobachtet (Abbildung 78b). Für die PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester konnte die erste Abbaustufe bei einer Temperatur im Bereich 351 – 364 °C beobachtet werden, die damit nur knapp unter der von PBT bei 377 °C lag. Lediglich PBPS zeigte eine niedrigere *onset*-Temperatur bei 317 °C. In allen Fällen wurde innerhalb des Wägefehlers ein vollständiger, thermischer Abbau beobachtet. Die erste Ableitung der TGA-Kurven ist in Abbildung 78c,d graphisch dargestellt, wobei die Minima die Temperaturen mit der maximalen Rate des thermischen Abbaus [ $T_{\text{d}(\text{max})_{\#}}$ ] der entsprechenden Abbaustufen (#) angeben. Für die Messungen unter Stickstoffatmosphäre lag  $T_{\text{d}(\text{max})_1}$  in einem engen Temperaturbereich (391 – 401 °C) und glich damit PBT, während sich dieser Wert bei den Messungen unter synthetischer Luft zwischen 361 °C für PBPS und 393 °C für PBP<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S und PBP<sub>75</sub>BDM<sub>25</sub>S erstreckte und damit leicht unterhalb des Wertes von PBT lag. Im zweiten Abbaubereich zeigte PBPS mit dem höchsten Kohlenstoffanteil in der Polymerkette die höchste  $T_{\text{d}(\text{max})_2}$  mit 641 °C.

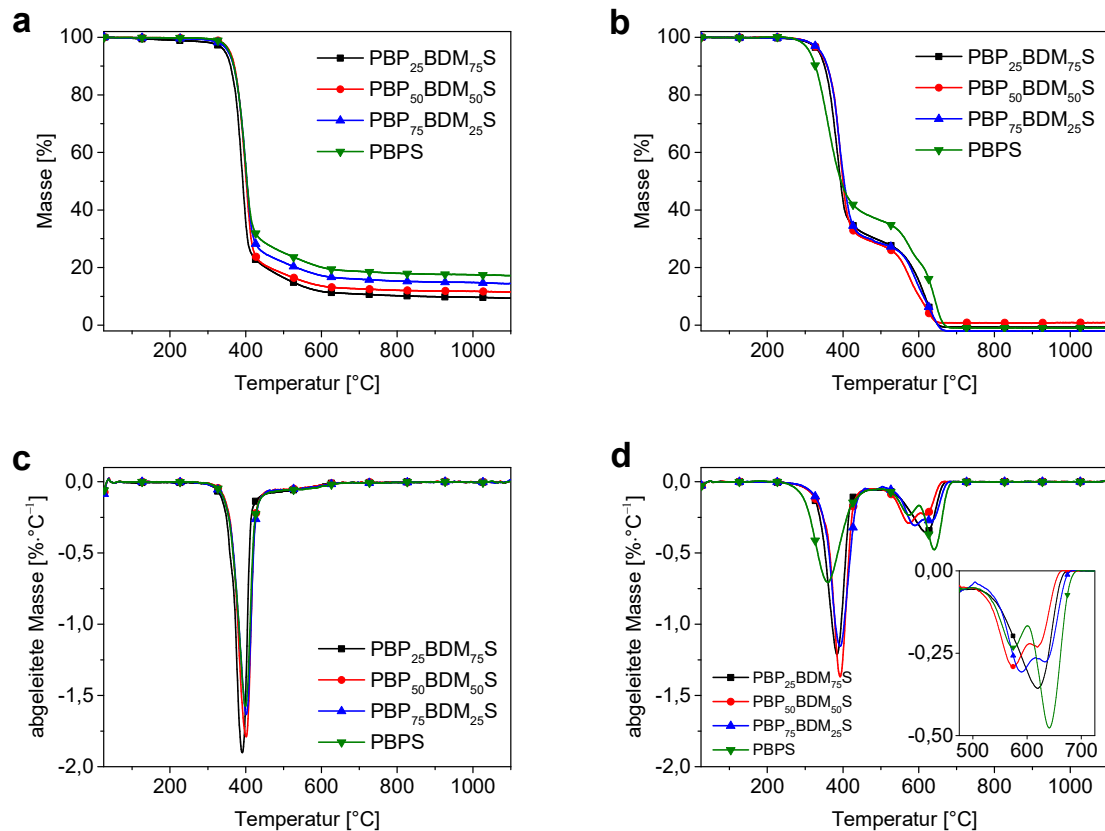


Abbildung 78: TGA Kurven von  $\text{PBP}_{25}\text{BDM}_{75}\text{S}$  und  $\text{PBPS}$  gemessen unter (a) Stickstoffatmosphäre und (b) unter synthetischer Luft, sowie der 1. Ableitung der zugehörigen Messung unter (c) Stickstoffatmosphäre und (d) synthetischer Luft.

Sowohl Glasübergangstemperatur, als auch Schmelz- und Kristallisationsverhalten wurde mit DSC untersucht. Die charakteristischen Temperaturen und Enthalpien sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Glasübergangstemperatur, Schmelz- und Kristallisationstemperaturen und entsprechende Enthalpien von PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S, PBPS, PBT und PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S.

Polyester	DSC						
	$T_g^a$ [°C]	1. Heizen <sup>b</sup>		1. Kühlen <sup>b</sup>		2. Heizen <sup>b</sup>	
		$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]
PBP <sub>25</sub> BDM <sub>75</sub> S	17	81	28	-	-	-	-
PBP <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	31	83/108	21	-	-	-	-
PBP <sub>75</sub> BDM <sub>25</sub> S	38	149	22 <sup>c</sup>	55/92	-19	146	15 <sup>d</sup>
PBPS	57	168/192	50	109/154	-37	165/189	47
PBT	47	225	51	203	-56	218/225	61
PBP <sub>95</sub> CY <sub>5</sub> S	42	161/183	35	79/136	-36	159/175	37 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve bei einer Heizrate 10 K·min<sup>-1</sup> entnommen.

<sup>b</sup>Schmelztemperatur ( $T_m$ ), Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ), Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m$ ) und Kristallisationsenthalpie ( $\Delta H_c$ ) bei einer Rate  $\pm 10$  K·min<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> $\Delta H_c = -7$  J·g<sup>-1</sup> wurde zu  $\Delta H_m$  ( $T_c = 115$  °C) addiert. <sup>d</sup> $\Delta H_c = -11$  J·g<sup>-1</sup> wurde zu  $\Delta H_m$  ( $T_c = 111$  °C) addiert. <sup>e</sup> $\Delta H_c = -4$  J·g<sup>-1</sup> wurde zu  $\Delta H_m$  ( $T_c = 162$  °C) addiert.

Die zugehörigen Kurvenverläufe der DSC-Messungen sind in Abbildung 79 dargestellt. Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve entnommen, um die thermische Vorgeschichte der Polyester zu löschen. Es wurde ein deutlicher Anstieg des  $T_g$  von 17 °C für PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S auf 57 °C für PBPS registriert, was auf den gesteigerten Anteil von 4,4'-Biphenyldimethanol als Comonomer zurückzuführen war. Somit wies PBPS einen mehr als 15 °C höheren  $T_g$  als PBT auf. Alle Polyester zeigten endothermes Schmelzverhalten in der ersten Aufheizkurve, wobei sich der höchste Schmelzpunkt von 81 °C für PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S sukzessive auf 192 °C für PBPS erhöhte. Damit lag der Schmelzpunkt von PBPS nur 33 °C unterhalb dem von PBT. Mit 47 J·g<sup>-1</sup> zeigte PBPS auch eine hohe Schmelzenthalpie, wenn auch etwas geringer verglichen mit PBT (61 J·g<sup>-1</sup>). Während PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S und PBP<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S beim Abkühlen keine Rekristallisation zeigten, was bei einer Kühlrate von  $\pm 10$  K·min<sup>-1</sup> thermischem Quenchen analog zu PBDMS (Kapitel 6.2) entspricht, zeigten PBP<sub>75</sub>BDM<sub>25</sub>S und PBPS je zwei Kristallisationsbereiche, welche vermutlich auf zwei verschiedene kristalline Spezies zurückzuführen sind. In der zweiten Aufheizkurve zeigten die thermisch gequenchten Polyester PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S und PBP<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S erwartungsgemäß kein Schmelzverhalten. Die Profile von PBP<sub>75</sub>BDM<sub>25</sub>S und PBPS glichen der ersten Aufheizkurve, wobei die Schmelzenthalpie von PBP<sub>75</sub>BDM<sub>25</sub>S um 7 J·g<sup>-1</sup> geringer als im ersten Heizzyklus ausfiel. Somit lag für PBP<sub>75</sub>BDM<sub>25</sub>S auch eine leicht kinetische gehemmte Kristallisation bei der verwendeten Heizrate vor. Das schnelle und vollständige Kristallisationsverhalten von PBPS



aus der Schmelze ist vor allem für die potentielle Verarbeitung durch Spritzguss von hoher Bedeutung, da die Kristallisationsgeschwindigkeit die Zykluszeit maßgeblich beeinflusst. Somit kann zusammengefasst werden, dass PBPS einen ähnlichen  $T_g$ , sowie Schmelz- und Kristallisationsverhalten, verglichen mit PBT aufweist. PBPS lässt sich aufgrund des niedrigeren Schmelzpunkts jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen thermisch verarbeiten.

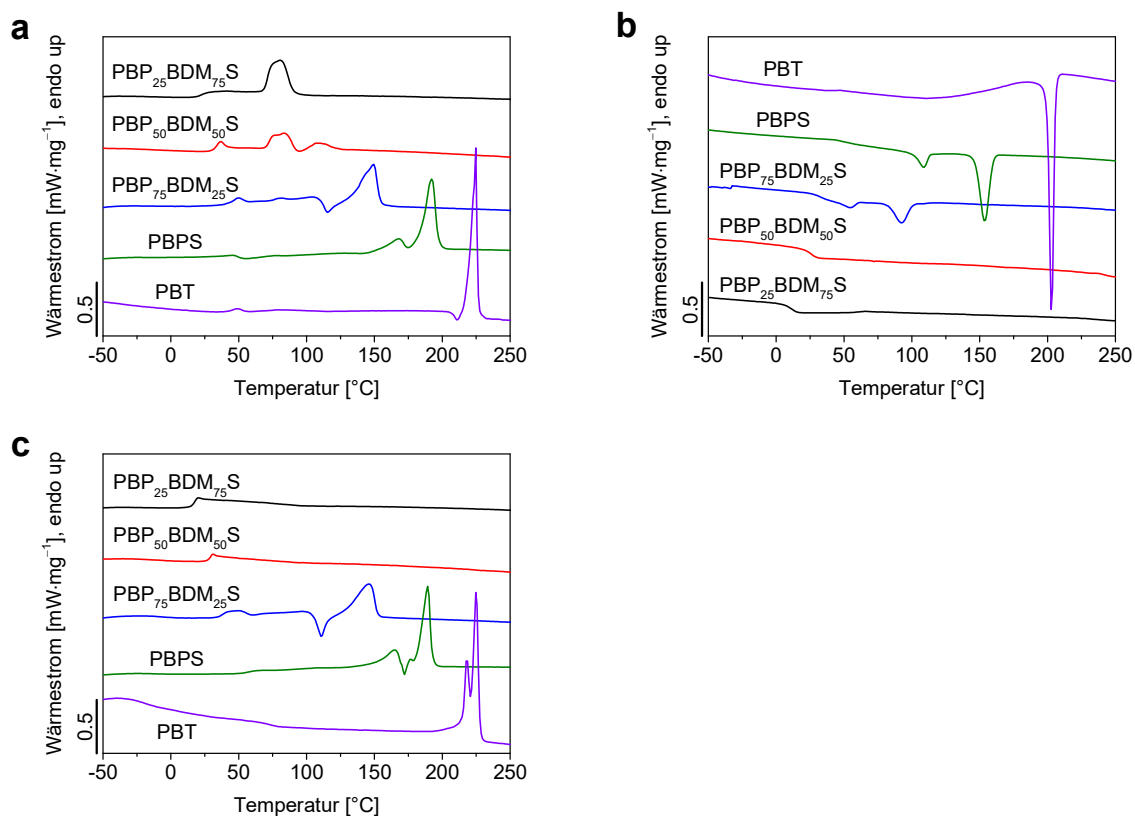


Abbildung 79: DSC Kurven von  $PBP_xBDM_yS$  und PBPS nach der Synthese, sowie PBT. (a) Erste Aufheizkurve, (b) erste Abkühlkurve und (c) zweite Aufheizkurve.

#### 6.4.1.3 Verarbeitung und Modifizierung der $PBP_xBDM_yS$ (Co-)Polyester

Schmelzpressen stellt eine schnelle und gut zugängliche Methode der thermischen Verarbeitung in kleinem Maßstab dar. Die Polyester  $PBP_{50}BDM_{50}S$  und PBPS wurden bei einer Temperatur von 230 °C, gefolgt von anschließendem thermischen Quenchen, in einer Kühlpresse, zu 130 mm × 130 mm × 0.1 mm Filmen verpresst. Die Verarbeitungsparameter sind in Kapitel 8.7.2 aufgeführt. Hierbei soll darauf hingewiesen werden, dass  $PBP_{50}BDM_{50}S$  auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden kann, aufgrund der hohen thermischen Stabilität jedoch ein breites Verarbeitungsfenster zwischen dem Schmelzen und der thermischen Zersetzung aufweist.  $PBP_{50}BDM_{50}S$  ließ sich zu einem einheitlichen Film verarbeiten (Abbildung 80a). DSC Analysen zeigten, dass dieser bei Lagerung bei Raumtemperatur sowohl nach einem, als auch 19 Tage nach der Verarbeitung weiterhin amorph war und kein Schmelzverhalten zeigte. Die formgebende Stabilität wurde hierbei durch den  $T_g$

oberhalb der Raumtemperatur gegeben. Bei Kontakt mit Körperwärme erweichte dieser Film. Bei einer weiteren Messung 291 Tage nach der Verarbeitung wies er eine Schmelzenthalpie von  $29 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  bei einem Schmelzpunkt von  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, was das langsame Kristallisationsverhalten dieser Zusammensetzung verdeutlicht.

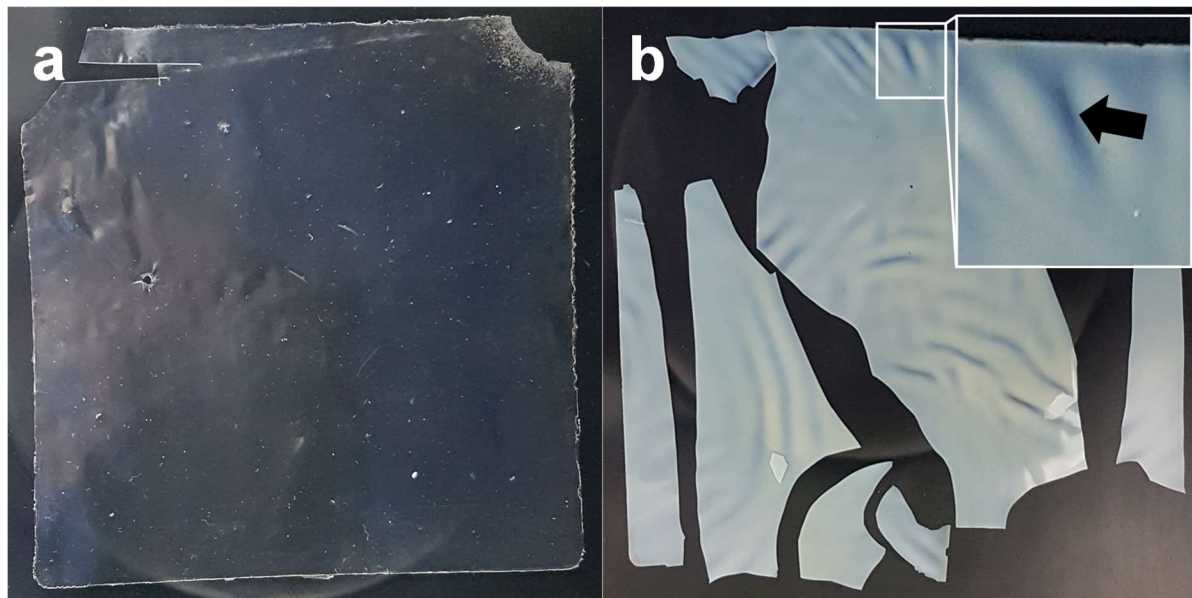


Abbildung 80: Schmelzgepresste Filme (Pressform:  $130 \text{ mm} \times 130 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ ) von (a) PBP<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S und (b) PBPS 24 h nach der Verarbeitung.

PBPS konnte ebenfalls zu einem einheitlichen Film verarbeitet werden. Jedoch brach dieser Film beim Entfernen aus der Form (Abbildung 80b). Der Film wies eine verschieden opake Strukturierung der Oberfläche auf, welche in Abbildung 80b exemplarisch mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Es wird vermutet, dass diese Strukturierung durch die schnelle Kristallisation während des thermischen Quenchens zurückzuführen ist. Aufgrund des spröden Verhaltens konnten keine Zugstäbe aus dem PBPS hergestellt werden. Ein analog hergestellter PBT-Film derselben Dimensionen zeigte jedoch ein ähnliches Bruchverhalten nach der Verarbeitung zu solch dünnen Filmen.

Um eine bessere Verarbeitbarkeit zu erzielen wurden 5 mol-% 4,4'-Biphenyldimethanol durch 1,4-Cyclohexandimethanol ersetzt. Auch dieses Diol kann aus Biomasse gewonnen werden.<sup>300</sup> 1,4-Cyclohexandimethanol wurde als cis/trans-Gemisch verwendet, um durch die sterisch anspruchsvolle und ungeordnete Struktur die Kristallisation zu erschweren bzw. zu verlangsamen. Durch die relativ starre Struktur des Cyclohexyl-Rings wurde erhofft, dass auch die Glasübergangstemperatur und der Schmelzpunkt nicht allzu stark abfällt. Der Schmelzpunkt von Poly(1,4-Cyclohexandimethylterephthalat) liegt beispielsweise mit etwa  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (abhängig von cis/trans-Verhältnis) um  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  höher, als der von PET.<sup>301</sup> Das Reaktionsschema der Polykondensation von 4,4'-Biphenyldimethanol (95 mol-%), 1,4-Cyclohexandimethanol

(5 mol-%) und Bernsteinsäure zu Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-co-1,4-cyclohexandimethylsuccinat) (PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S) wurde in Abbildung 81 dargestellt.

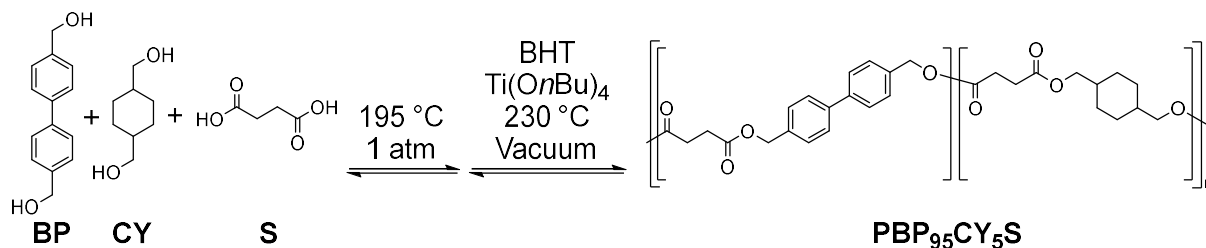


Abbildung 81: Reaktionsschema der zweistufigen Polykondensation von 4,4'-Biphenyldimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Bernsteinsäure zu PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S.

Die Reaktionsführung wurde analog zu PBPS gehalten. PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S löste sich nicht in Chloroform, jedoch in HFIP und wies eine zahlenmittlere Molmasse von 22000 bei einer Dispersität von 3.5 auf, was analog zu PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S auf Gelierung zurückzuführen war. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S wurde in Abbildung 82 dargestellt. Die molekulare Struktur von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S war klar erkennbar. Allerdings wurden die Signale 4 und 5' von den HFIP-Signalen überdeckt. Zusätzlich ließ ein Signal bei 9.85 – 9.90 ppm auf einen geringen Anteil an Säureterminierung schließen. Um die experimentelle Zusammensetzung der Dirole im Polyester-Rückgrat berechnen zu können, muss die Approximation angenommen werden, dass Veretherungs-Nebenreaktionen mit 1,4-Cyclohexandimethanol aufgrund des geringen Anteils vernachlässigbar sind. Somit konnte die Zusammensetzung anhand der aromatischen Signale, der Signale CY-H und 3 bzw. 3' berechnet werden. Das prozentuale Verhältnis BP:BPOBP:CY betrug 75.4:20.7:3.9.

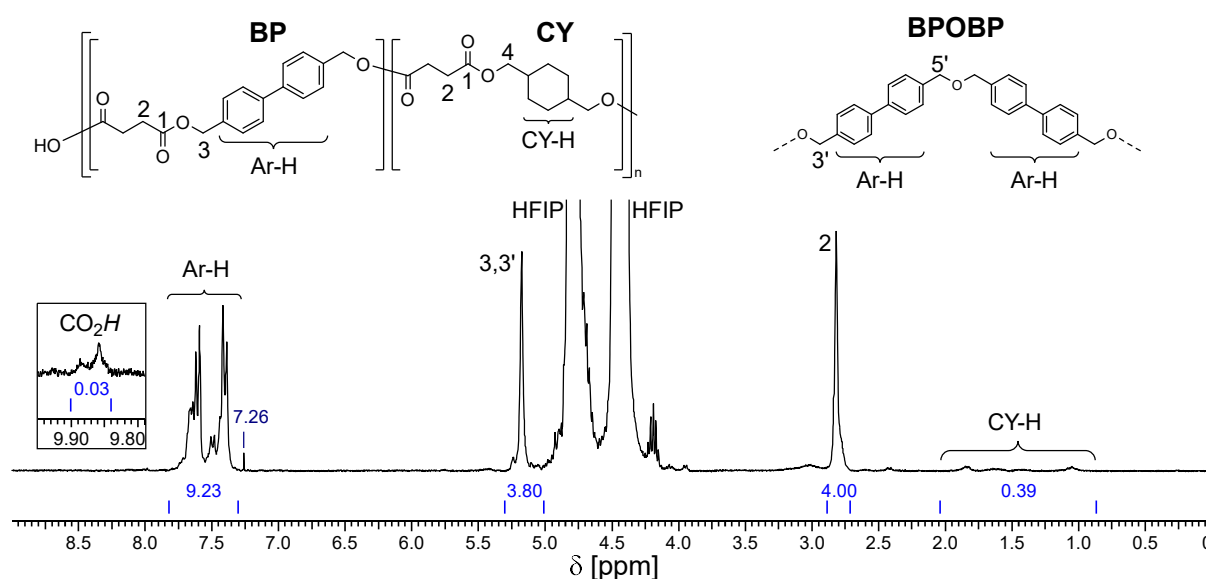


Abbildung 82: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (HFIP + CDCl<sub>3</sub> koaxial) von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S.

PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S wies eine ähnlich gute thermische Stabilität wie auch PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S und PBPS auf (Tabelle 15). Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten, sowie die Glasübergangstemperatur von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S wurde mittels DSC untersucht (Tabelle 16) und wurde in Abbildung 83 im Vergleich zu PBPS und PBT visualisiert. Im Vergleich mit PBPS fällt der Schmelzpunkt der höchstschmelzenden kristallinen Spezies von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S mit 183 °C um 9 °C. Die Schmelzenthalpie fällt um ganze 30 % auf 35 J·g<sup>-1</sup> ab und der  $T_g$  fällt um 15 °C auf 42 °C ab. Die beiden Kristallisationstemperaturen beim Abkühlen fallen im Vergleich zu PBPS um 18 °C und 30 °C ab. Außerdem wurde in der zweiten Aufheizkurve Rekristallisation von -4 J·g<sup>-1</sup> zwischen den beiden Schmelzbereichen beobachtet.

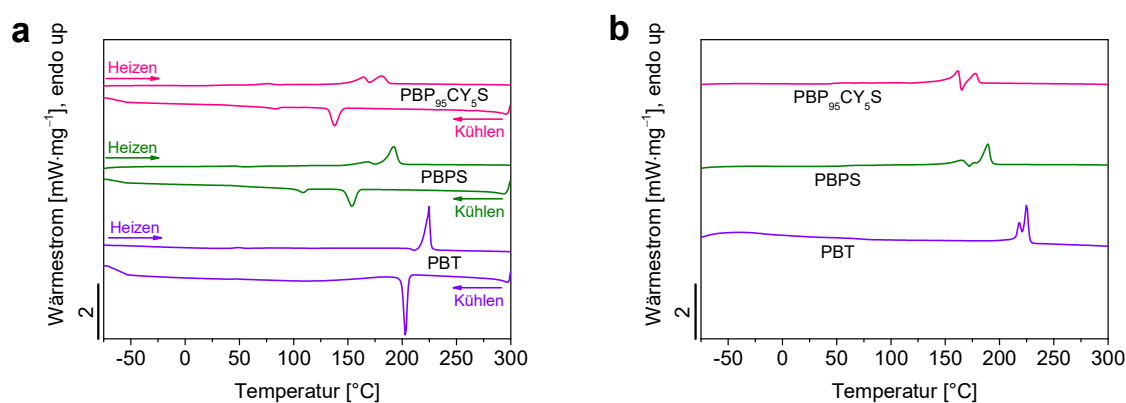


Abbildung 83: DSC Kurven von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S und PBPS nach der Synthese, sowie PBT. (a) Erste Aufheizkurve und Abkühlkurve und (b) zweite Aufheizkurve.

Somit wirkte sich die Inkorporation von 1,4-Cyclohexandimethanol zwar nur wenig auf den Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Spezies aus, jedoch fällt die Schmelzenthalpie, sowie auch die damit verbundene Kristallinität, und die Glasübergangstemperatur relativ stark ab. Das Ziel, die Kristallinität zu verringern, wurde somit erreicht. Jedoch ist der Abfall der Schmelzenthalpie so groß, dass eine starke Reduktion der mechanischen Eigenschaften erwartet wurde. Die Rekristallisation unterhalb des höchsten Schmelzbereichs (Abbildung 83b) zeigt, dass die höherschmelzende Spezies von PBP<sub>95</sub>CY<sub>5</sub>S beim Abkühlen nicht optimal auskristallisiert, was sich ebenfalls negativ auf die Verarbeitung auswirkt.

### 6.4.2 Bausteine für amorphe Polyester mit hohem $T_g$ und $\alpha$ -aliphatischem Estercarbonyl

Polystyrol weist als amorphes Polymer mit einer hohen Glasübergangstemperatur von etwa 100 °C ein Alleinstellungsmerkmal im Verpackungsbereich auf.<sup>218</sup> Es ist nach PE, PP und PET das am viertmeisten genutzte Material in diesem Sektor.<sup>5</sup> Jedoch ist PS nicht unter umweltrelevanten Bedingungen biologisch abbaubar. Daher besteht ein Bedarf an Materialien, die PS in Bereichen substituieren können, in welchen eine achtlose Entsorgung in der Umwelt nicht ausgeschlossen ist, wie z.B. bei Verpackungen von Konsumgütern. Polyester wie PET und PBT weisen zwar einen hohen  $T_g$  von etwa 78 °C bzw. 40 °C auf, die Materialeigenschaften werden jedoch maßgeblich durch ihren semikristallinen Charakter bestimmt.<sup>302</sup> Ebenfalls sind diese Polyester für ihre gute Hydrolysebeständigkeit bekannt und sind unter umweltrelevanten Bedingungen nicht biologisch abbaubar. Amorphe, biologisch abbaubare Polymere wie PDLLA können in einen Temperaturbereich bis knapp unter den  $T_g$  von 55 – 60 °C genutzt werden.<sup>93</sup> Somit ist es von Interesse amorphe Polymere mit einem höheren  $T_g$  als diesem und einer gut hydrolysierbaren Esterbindung herzustellen. Eine Erhöhung des  $T_g$  kann durch das Einbringen starrer Strukturen in das Polymerrückgrat erzielt werden.<sup>219</sup> Amorphe Polyester werden durch das Einbringen sterisch anspruchsvoller und ungeordneter Strukturen erzielt, welche die molekulare Mobilität senken und ein geordnetes Anlagern der Ketten zu Kristalliten verhindern.<sup>303</sup> Hierbei sticht in der Literatur Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon (HEPS) als Monomerbaustein heraus, welches mit Dimethylterephthalat polymerisiert ein amorphes Polymer mit einem  $T_g$  von 122 °C ergab.<sup>304</sup> Dies bedeutet eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur um etwa 80 °C gegenüber PBT, in dem 1,4-Butandiol durch HEPS ersetzt wurde. Ebenfalls kann HEPS als Reagenz für reaktives Blending genutzt werden, um den  $T_g$  von PET, PPT oder PBT zu erhöhen und Kristallisation zu verhindern.<sup>303–306</sup> HEPS kann in einer Stufe einfach und skalierbar aus den großtechnisch produzierten Chemikalien Bisphenol S und Ethylencarbonat hergestellt werden.<sup>307</sup> Ein interessanter Disäure-Baustein für potentiell amorphe Polyester oder die Reduzierung der Kristallinität semikristalliner Polyester ist 1,1-Cyclohexandiessigsäure (CHDAA). Bisher ist CHDAA kaum als Baustein für Polymere bekannt.<sup>308</sup> CHDAA kann in zwei Stufen aus industriell zugänglichen Chemikalien erhalten werden.<sup>309</sup>

Der Einfluss der beiden Monomerbausteine HEPS und CHDAA auf resultierende Polymere soll anhand einer Modellpolymerisation ermittelt werden. Dafür wurde das kommerzielle, kompostierbare PBS als semikristallines Referenzpolymer gewählt. Zum einen soll HEPS 1,4-Butandiol substituieren und wurde mit Bernsteinsäure polymerisiert. Zum anderen soll

CHDAA Bernsteinsäure ersetzen und wurde mit 1,4-Butandiol polymerisiert. Zusätzlich wurde HEPS mit CHDAA polymerisiert. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu denen der *small scale* Reaktionen aus Kapitel 6.2 gewählt und nicht weiter optimiert. Abbildung 84 zeigt das Syntheschema der Polymerisation von HEPS, CHDAA, 1,4-Butandiol und Bernsteinsäure in jeder Kombination.

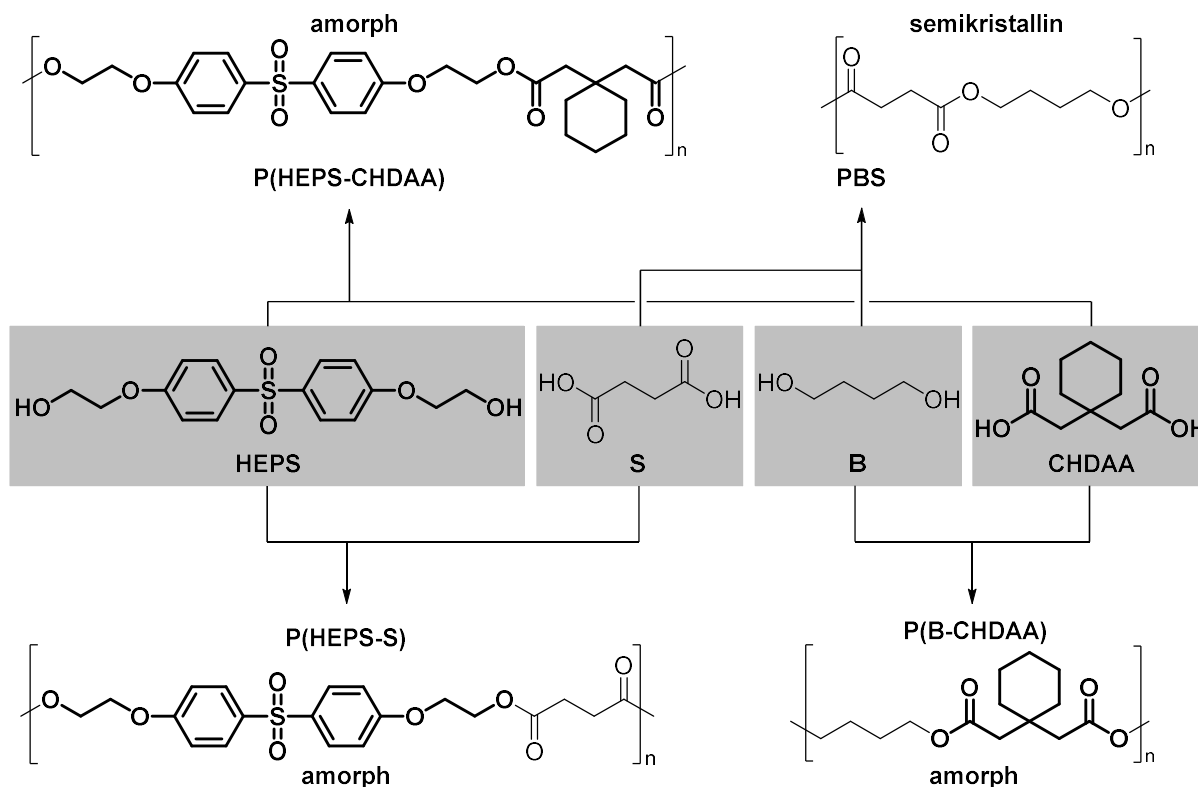


Abbildung 84: Syntheschema der Polymerisationen von HEPS, CHDAA, 1,4-Butandiol und Bernsteinsäure zu den jeweils resultierenden Homopolyestern.

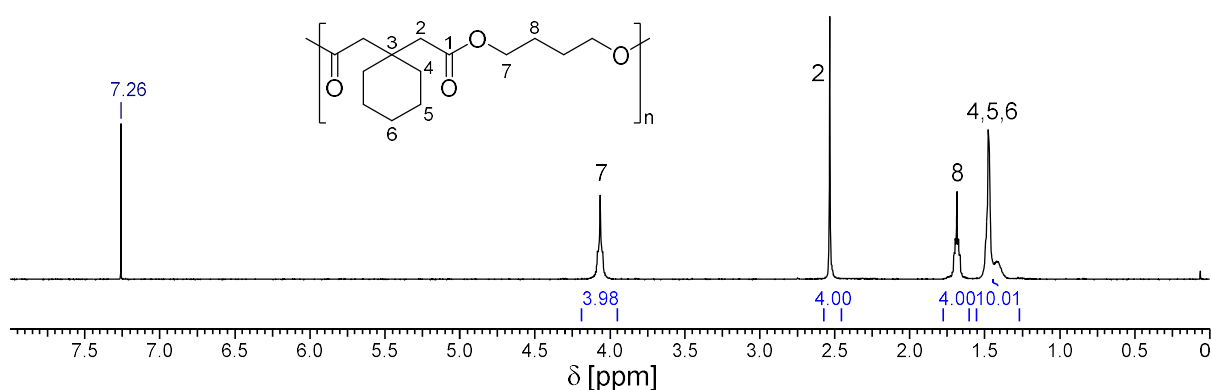
Während dem zweiten Schritt, der Hauptkondensation, wurde vor allem bei P(HEPS-S) und P(HEPS-CHDAA) eine Verfestigung des Reaktionsmediums und ein Versagen des magnetischen Rührers beobachtet. Zukünftige Reaktionen sollten daher unter mechanischem Rühren und bei einer höheren Temperatur der Hauptkondensation durchgeführt werden, da die resultierenden Polymere eine wesentlich rigidere Kettenstruktur im Vergleich zu PBS aufweisen. Die resultierenden Polymere wurden in moderaten Ausbeuten von 65 – 73 % erhalten (Tabelle 17).

Tabelle 17: Komposition der vorgelegten Monomere, Ausbeute, Molekulargewicht und Dispersität der Polymere P(B-CHDAA), P(HEPS-S) und P(HEPS-CHDAA).

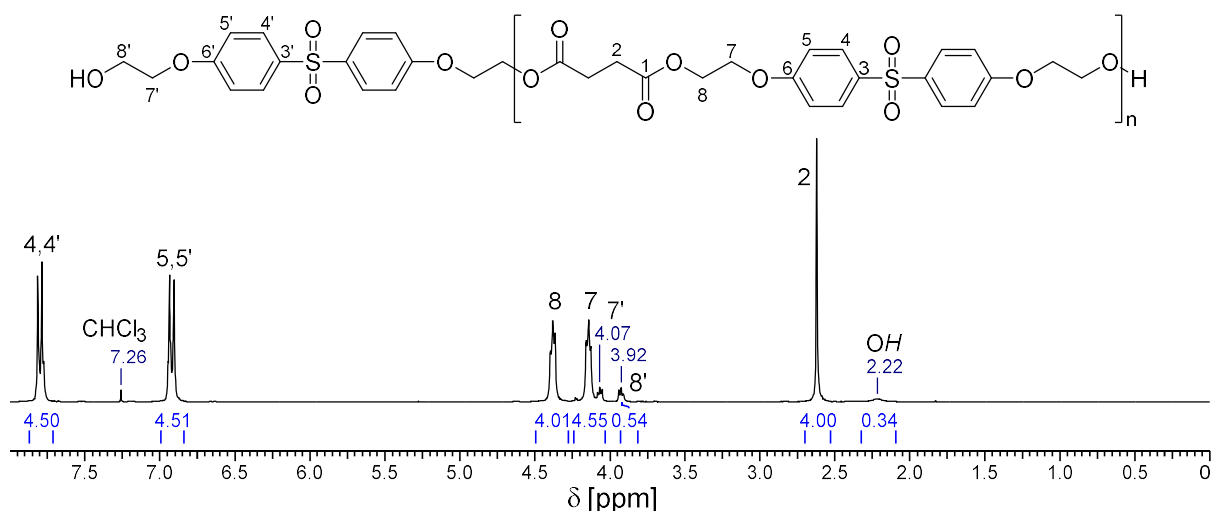
Polyester	[Disäure]:[Diol] <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	$\bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_w$ <sup>b</sup>	$\bar{D}$ <sup>b</sup>
P(B-CHDAA)-1	1.0:1.0	n.b.	10500	19300	1.8
P(B-CHDAA)-2	1.0:1.2	65	24000	79500	3.3
P(HEPS-S)	1.0:1.0	68	4200	8200	2.0
P(HEPS-CHDAA)	1.0:1.0	73	2600	5100	2.0

<sup>a</sup>Vorgelegtes molares Verhältnis von Disäure und Diol. <sup>b</sup>GPC(CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, PS-Standard).

Die Polyester wurden durch NMR-Spektroskopie untersucht. P(B-CHDAA) konnte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie klar identifiziert werden (Abbildung 85).

Abbildung 85: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von P(B-CHDAA).

Auch P(HEPS-S) konnte eindeutig durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden (Abbildung 86). Hierbei ist das breite Singulett der Hydroxy-Gruppe bei 2.22 ppm, sowie die Signale 8' bei 3.92 ppm und 7' bei 4.07 ppm der Endgruppen gut zu erkennen.

Abbildung 86: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von P(HEPS-S).

P(HEPS-CHDAA) wurde ebenfalls eindeutig durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert (Abbildung 87). Das breite Singulett der Hydroxy-Gruppe bei 2.22 ppm, sowie die Signale  $12'$  bei 3.92 – 4.00 ppm und das Dublett  $8'$  bei 7.73 ppm der Endgruppen waren gut zu erkennen. Das Signal  $11'$  wurde vom Signal 11 überdeckt.

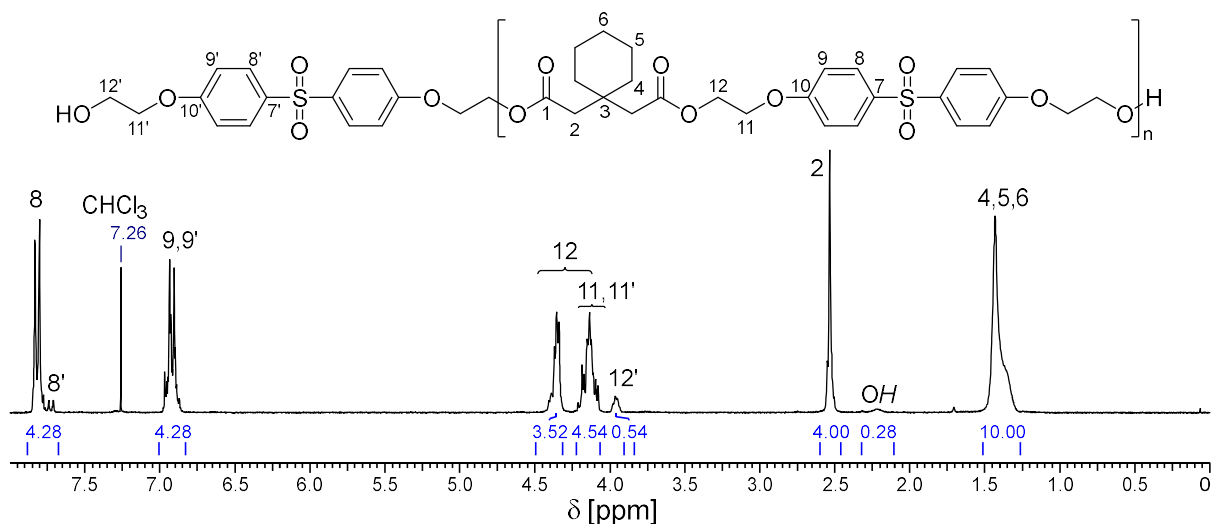


Abbildung 87:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von P(HEPS-CHDAA).

Die molekulare Struktur von P(B-CHDAA), P(HEPS-S) und P(HEPS-CHDAA) wurde ebenfalls durch  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt (Anhang, Abbildung 137 – Abbildung 139). Das zahlen- und gewichtsmittlere Molekulargewicht und die Dispersität der Polymere wurde mittels GPC bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden in Tabelle 17 zusammengefasst. P(B-CHDAA) wurde mit einer 1:1 Stöchiometrie an Disäure und Diol mit einer zahlenmittleren Molmasse von 10500 erhalten. Durch den überstöchiometrischen Einsatz von 1,4-Butandiol, welches während der Polykondensation unter Vakuum durch Transesterifikation aus der Reaktionsmischung entzogen wurde, wurde die Molmasse auf 24000 erhöht. P(HEPS-S) und P(HEPS-CHDAA) wurden mit einer zahlenmittleren Molmasse von 4200 bzw. 2600 bei einer Dispersität von 2.0 erhalten. Dies erlaubte eine detaillierte Analyse der Endgruppen. Die Molmassen können durch eine Anpassung der Stöchiometrie und der Reaktionsführung erhöht werden.

Die thermischen Eigenschaften wurden durch TGA und DSC untersucht. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 18 zusammengefasst. Bei TGA-Messungen unter Stickstoffatmosphäre wiesen alle Polyester einen einstufigen thermischen Abbau auf. P(B-CHDAA) wies unter Stickstoffatmosphäre eine *onset*-Temperatur von 377 – 383 °C auf, welche etwas über der von PBS lag (Kapitel 6.2, Tabelle 7). Unter Verwendung von HEPS als Diolbaustein konnten die thermische Stabilität im Vergleich zu PBS um mehr als 50 °C auf Werte ( $T_{\text{onset}}$ ) von 416 °C bzw. 417 °C für P(HEPS-CHDAA) und P(HEPS-S) erhöht werden. Selbst bei Messungen unter



synthetischer Luft lag diese Temperatur für die beiden Polyester noch höher als 400 °C. Alle Polyester bauten unter synthetischer Luft rückstandsfrei thermisch ab.

Tabelle 18: Thermische Eigenschaften von P(B-CHDAA), P(HEPS-S) und P(HEPS-CHDAA).

Polyester	N <sub>2</sub>		Air	$T_g^c$ [°C]
	$T_{onset}^a$ [°C]	$m_{600}^b$ [%]	$T_{onset}^a$ [°C]	
P(B-CHDAA)-1	383	4	371	-30
P(B-CHDAA)-2	377	0	373	-30
P(HEPS-S)	417	8	407	72
P(HEPS-CHDAA)	416	6	413	56

<sup>a</sup> $T_{onset}$  ist die extrapolierte *onset*-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>b</sup>Restmasse bei 600 °C. <sup>c</sup>Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve bei einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> entnommen.

DSC-Messungen identifizierten P(B-CHDAA), P(HEPS-S) und P(HEPS-CHDAA) als amorphe Polymere. Hierbei wies P(B-CHDAA) wie auch PBS eine Glasübergangstemperatur von -30 °C auf. Somit eignet sich CHDAA hervorragend, Bernsteinsäure anteilig oder vollständig zu substituieren, um die Kristallinität resultierender Polymere zu reduzieren oder Kristallisation vollständig zu verhindern, ohne große Auswirkungen auf den  $T_g$  zu haben. P(HEPS-CHDAA) und P(HEPS-S) wiesen einen hohen  $T_g$  von 56 °C bzw. 72 °C auf. Die Substitution von 1,4-Butandiol durch HEPS in Succinat-basierten Polyestern bedeutet somit eine  $T_g$ -Erhöhung um mehr als 100 °C. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass gerade in so einem niedermolekularen Bereich die Glasübergangstemperatur stark molmassenabhängig ist. Somit sollte bei einer Erhöhung der Molmassen die Glasübergangstemperatur noch weiter ansteigen.

### 6.4.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde erfolgreich die Synthese semikristalliner und amorpher, Succinat-basierter Polyester mit hohem Schmelzpunkt bzw. hoher Glasübergangstemperatur gezeigt. Durch das Einbringen von 4,4'-Biphenyldimethanol als Comonomer in die Struktur von PBDMS wurden Copolymere erhalten, bei welchen mit ansteigendem Comonomeranteil sowohl die Glasübergangstemperatur als auch der Schmelzpunkt anstieg. Aus Bernsteinsäure und 4,4'-Biphenyldimethanol konnte PBPS mit einer zahlenmittleren Molmasse von 18000 hergestellt werden. Dieses zeigte eine hohe thermische Stabilität, eine Glasübergangstemperatur von 57 °C und einen Schmelzpunkt von 192 °C, welcher weniger als 35 °C unterhalb dem von PBT lag. Somit wurde die Hypothese bestätigt, dass durch die starre

Struktur von 4,4'-Biphenyldimethanol in Succinat-basierten Systemen Polyester mit ähnlichen thermischen Eigenschaften wie PBT erhalten werden können. Allerdings birgt die Verarbeitung von PBPS noch Herausforderungen und Entwicklungsbedarf. Die Optimierung des Synthese- und Verarbeitungsprozesses von PBPS bietet jedoch großes Potential ein Material zu erhalten, welches PBT-ähnliche thermomechanische Eigenschaften aufweist und zusätzlich über leichter hydrolysierbare  $\alpha$ -aliphatische Ester-Carbonyl-Gruppen verfügen. Zudem eignet sich HEPS hervorragend für die Polymerisation mit aliphatischen Disäuren wie Bernsteinsäure und bringt den  $T_g$  des resultierenden Polyesters P(HEPS-S) in Bereiche, der normalerweise für Terephthalat-basierte Polyester bekannt ist [ $T_g(\text{PET}) = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_g(\text{PBT}) = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ] <sup>302</sup>. Somit kann selbst bei hohem  $T_g$  eine leichte Hydrolysierbarkeit der  $\alpha$ -aliphatischen Esterbindung weiterhin gewährleistet werden (vgl. Kapitel 6.2, Abbildung 33). Eine weitere Optimierung von CHDAA bzw. HEPS basierten Polyestersystemen ist somit von großem Interesse. Vor dem Hintergrund der potentiell schnelleren Hydrolysierbarkeit der Esterbindung sind auch Untersuchungen von chemischem Recycling und biologischer Abbaubarkeit unter umweltrelevanten Bedingungen absolut empfehlenswert.

## 6.5 Einfluss des Blendings mit schnell degradierbaren Polymeren auf die thermo-mechanischen Eigenschaften und den biologischen Abbau von Poly(L-lactid)

Thermoplastisches, semikristallines PLLA kann nicht nur im industriellen Maßstab biobasiert, auf Basis von landwirtschaftlichen Neben-/Abfallprodukten, gewonnen werden. Darüber hinaus überzeugt es auch durch seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften.<sup>88,310</sup> Im Bereich steifer Materialien mit hoher mechanischer Stabilität ist es im kommerziellen Bereich fast konkurrenzlos.<sup>24</sup> Ebenfalls ist es unter gewissen Bedingungen in Kompost biologisch abbaubar.<sup>311,312</sup> Die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus hängt dabei stark von der Art der Probe ab. YANG *et al.* zeigte respirometrisch, dass eine pulverförmige PLA-Probe in Kompost schneller mineralisiert als PLA-Filme unterschiedlicher Dicke.<sup>127</sup> Dies ist essentiell, da je nach Größe und Form das Material innerhalb eines Kompostierungszyklus nicht vollständig biologisch abgebaut wird. Die industrielle Kompostierbarkeit von Materialien kann durch unabhängige Institute bestätigt werden und die Produkte dürfen dann mit Labels wie „BIP compostable“ (USA) oder „OK compost“ (EU) versehen werden. Die Prüfung erfolgt dabei nach ASTM D6400 bzw. EN 13432. Neben Schwermetallanalyse und Tests zu Ökotoxizität müssen 90 % des Materials in Kompost bei 58 °C nach sechs Monaten zu CO<sub>2</sub> umgewandelt werden. Ebenfalls müssen 90 % des Materials unter ähnlichen Bedingungen innerhalb von drei Monaten zu Fragmenten kleiner als 2 mm zerfallen.<sup>79</sup> In der Praxis wird jedoch oft wesentlich kürzer als sechs Monate kompostiert, teils auch kürzer als drei Monate. Daher kann es vorkommen, dass PLA innerhalb eines Kompostierungszyklus nicht wie gefordert fragmentiert bzw. mineralisiert.

Um den gesamten biologischen Abbau in Kompost zu beschleunigen, ist eine Strategie, PLA so zu modifizieren, dass der Fragmentierungsschritt stark beschleunigt wird. So steht Mikroorganismen möglichst schnell eine große Oberfläche zur Besiedelung zu Verfügung und extrazelluläre Enzyme können effektiv Polymerketten an der Materialoberfläche spalten.<sup>130</sup> Dies kann durch den Einsatz von polaren Additiven erfolgen, welche die Diffusion von Wasser in das *bulk*-Material fördern und/oder selbst schneller als das *bulk*-Material hydrolysiert werden und dabei Hydrolyse-katalysierende Carbonsäuregruppen freisetzt. Diese führen zu einer lokal beschleunigten Hydrolyse, makroskopisch zur Verringerung der strukturellen Integrität des *bulk*-Materials und letztendlich zu dessen Fragmentierung.<sup>148</sup>

Solche Additive sind meist anorganische Füllstoffe oder andere biologisch abbaubare Polymere.<sup>313–315</sup> Doch meist birgt eine Verbesserung der Abbaubarkeit einen Kompromiss in den mechanischen Eigenschaften und umgekehrt.<sup>312,316,317</sup> Im medizinischen Bereich ist PLGA

aufgrund dessen schneller biologischer Abbaubarkeit bereits lange im Einsatz.<sup>98,318</sup> Die Abbauhalbwertszeit der Copolymer ist umso geringer, desto ähnlicher die Kompositionsanteile von Milchsäure und Glycolsäure im resultierenden Polymer sind.<sup>319</sup> Darüber hinaus zeigt es im Vergleich zu anderen kommerziellen, biologisch abbaubaren Polymeren einen wesentlich schnelleren hydrolytischen Abbau in Süß- und Salzwasser.<sup>154</sup> Dies macht es zu einer vielversprechenden Blend-Komponente für PLLA-Blends. Allerdings werden größere PLLA-PLGA-Blend-Filme oder -Formkörper kaum in der Literatur beschrieben. ZHANG *et al.* stellten poröse PLLA-PLGA-Hydroxyapatit-Gerüststrukturen her und variierten dabei das Verhältnis von PLLA zu PLGA. Der hydrolytische Abbau unter physiologischen Bedingungen wurde dabei mit steigendem PLGA-Anteil beschleunigt.<sup>320</sup> SAMADI *et al.* stellten durch Schmelzblenden und Formpressen etwa 0.3 mm dicke PLLA-PLGA-Blend-Filme her und wiesen nach, dass diese unter thermophilen, anaeroben Bedingungen etwas schneller abbauten als PLLA-Referenzmaterial. Allerdings wiesen die Blends verringerte mechanische Eigenschaften (geringere E-Moduli und Zugfestigkeiten bei vergleichbarer Dehnbarkeit) im Vergleich zu PLLA auf.<sup>317</sup> CARMAGNOLA *et al.* präparierten PLLA-PLGA-Blend-Filme durch *solvent casting* und wiesen einen schnelleren hydrolytischen Abbau der PLGA-Phase nach, ebenfalls auf Kosten der mechanischen Eigenschaften.<sup>321</sup>

Aufgrund der geringen Datenlage soll in dieser Arbeit amorphes PLGA hergestellt und mit PLLA zu PLLA-PLGA-Blend-Filmen verarbeitet werden. Diese sollen dann bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und dem Fragmentierungsverhalten in Kompost untersucht werden.

### 6.5.1 PLGA Synthese

Poly(DL-Lactid-*co*-Glycolid) (PLGA) wurde durch ringöffnende *bulk*-Polymerisation von DL-Lactid und Glycolid mit 1-Dodecanol als Initiator und Zinn(II)-2-ethylhexanoat ( $\text{SnOct}_2$ ) als Katalysator nach einer bekannten Methode synthetisiert.<sup>322</sup> Das Syntheschema ist in Abbildung 88 dargestellt.

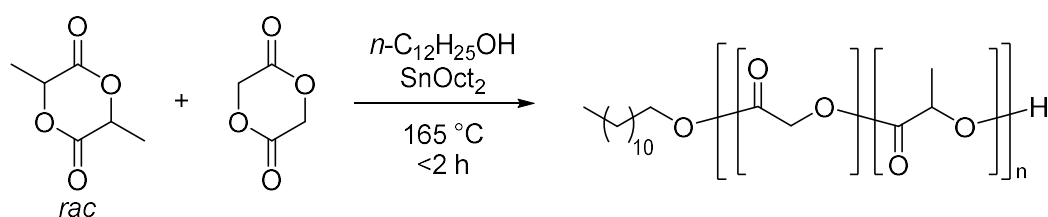


Abbildung 88: Syntheschema der *bulk*-Polymerisation von DL-Lactid und Glycolid zu PLGA.

Die Reaktion lieferte nach weniger als 1.5 h Umsätze von  $>98\%$ . Hierbei soll darauf hingewiesen werden, dass agglomerierte Katalysatorrückstände/-abbauprodukte aufwändig

durch Filtration über Glaswolle und doppelte Fällung abgetrennt wurden, was sich in einem hohen Ausbeuteverlust äußerte (Tabelle 19). Dies sollte bei der späteren, thermischen Verarbeitung potentielle Umesterung unterdrücken. Sollte für diverse Anwendungen eine Abtrennung nicht erforderlich sein, können nahezu quantitative Ausbeuten erhalten werden. Eine Skalierung der Reaktion auf über 50 g war problemlos möglich (PLGA-3). Die Polyester wurden per  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie untersucht, wobei die Spektren gut mit der Literatur übereinstimmten.<sup>323</sup> Ebenfalls wurde die experimentelle Zusammensetzung per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Für alle Polyester wurde eine Zusammensetzung erzielt, welche maximal 0.5 mol-% von der theoretischen Zusammensetzung von 50 mol-% für jedes Comonomer abwich (Tabelle 19).

Tabelle 19: Umsatz, Ausbeuten, Molekulargewicht und Dispersität von PLGA-1 – PLGA-3.

Polyester	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Ausbeute [%]	Zusammensetzung <sup>a</sup>	$\bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_w$ <sup>b</sup>	$D$ <sup>b</sup>
			$X_{LA}/X_{GA}$ [mol-%]			
PLGA-1	>98	83	50.0/50.0	47000	74000	1.56
PLGA-2	>98	80	50.5/49.5	63000	105000	1.66
PLGA-3	n.b.	72	50.4/49.6	45000	75000	1.66

<sup>a</sup>Bestimmt über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie; <sup>b</sup>GPC( $\text{CHCl}_3$ , 23 °C, PS-Standard).

Es wurden zahlenmittlere Molmassen im Bereich 45000 – 63000 erzielt (Tabelle 19). Die Dispersität lag bei dieser Reaktionsführung im Bereich 1.56 – 1.66.

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels TGA und DSC bestimmt. Die relevanten, charakteristischen Temperaturen wurden in Tabelle 20 zusammengefasst. PLGA wies unter Stickstoffatmosphäre einen einstufigen thermischen Abbau bei einer *onset*-Temperatur im Bereich 272 – 296 °C auf. Die Temperatur mit der maximalen Rate des thermischen Abbaus [ $T_d(\text{max})$ ] wurde im Bereich 321 – 330 registriert. DSC-Analysen bestätigten den amorphen Charakter der Polymere und wiesen eine Glasübergangstemperatur von etwa 45 °C nach.

Tabelle 20: TGA und DSC-Daten von PLGA-1 – PLGA-3.

Polyester	N <sub>2</sub>		$T_g^c$ [°C]
	$T_{onset}^a$ [°C]	$T_d(max)^b$ [°C]	
PLGA-1	282	321	44
PLGA-2	272	325	45
PLGA-3	296	330	45

<sup>a</sup> $T_{onset}$  ist die extrapolierte *onset*-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>b</sup>Temperatur mit der maximalen Rate des thermischen Abbaus. <sup>c</sup>Die Glasübergangstemperatur wurde der zweiten Aufheizkurve bei einer Heizrate 10 K·min<sup>-1</sup> entnommen.

### 6.5.2 Blending und Verarbeitung von PLLA und PLGA

Zur Herstellung von Polymer-Blends aus PLGA und kommerziellem PLLA wurde als einfache Methode *solvent casting* (C) herangezogen, da hierbei die Filmdicke gut einstellbar ist. Unter vereinfachter Annahme der Dichte von PLLA für den resultierenden Polyester-Blend, soll die Dicke der resultierenden Filme etwa 50 µm (C-50), 100 µm (C-100) und 150 µm (C-150) betragen. Dabei wurde kommerzielles PLLA und PLGA-2 im Verhältnis 9:1 (w:w) aus einer Chloroform-Lösung langsam abdampfen gelassen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Bereits während dem langsamen Abdampfen waren inhomogene Bereiche auf den Filmen zu erkennen. Analog hergestellte Filme aus PLLA wiesen diese Domänen nicht auf. Diese Bereiche sind in Abbildung 89 mit einer blauen, gestrichelten Markierung verdeutlicht. Dabei ist auffällig, dass diese Bereiche mit steigender PLGA-Menge zunehmen. Es wird vermutet, dass aufgrund von schnellerer Trocknung des PLGA teilweise Migration und Phasenseparation auftrat, was in diesen Domänen resultiert. Dies verdeutlicht die Unmischbarkeit (phasenseparierter Blend) der beiden Polymere.

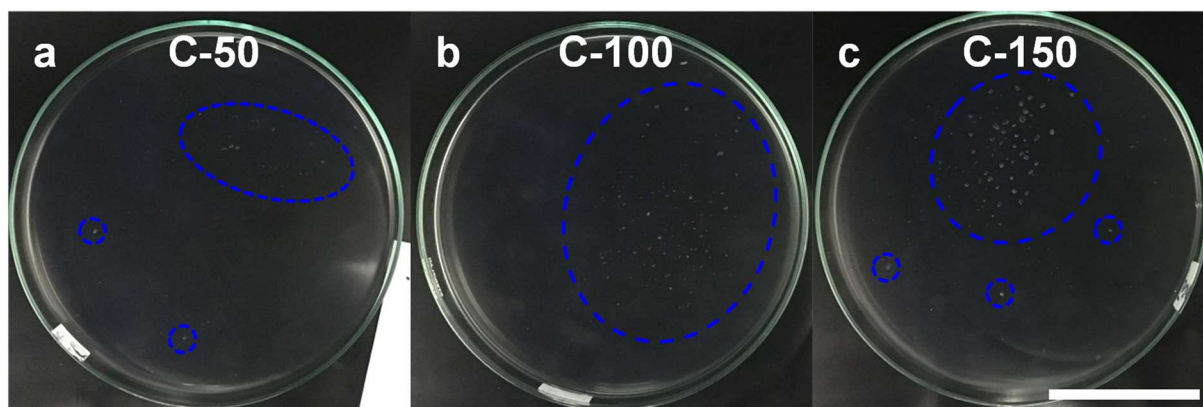


Abbildung 89: Lichtbildaufnahmen von (a) C-50, (b) C-100 und (c) C-150 nach dem *solvent casting*. Die weiße Skala gibt 5 cm an.

Um die eine Anpassung der Löslichkeitseigenschaften zu erzielen, wurden Mischungen aus Chloroform und Aceton verwendet. Abbildung 90 zeigt einen Blend-Film (B9:1-C) welcher

mit einer Mischung aus 80 Vol-% Chloroform und 20 Vol-% Aceton als Lösungsmittel hergestellt wurde. Hierbei waren die inhomogenen Domänen weiterhin zu erkennen, auch wenn sie kleiner und homogener über den Film verteilt waren.

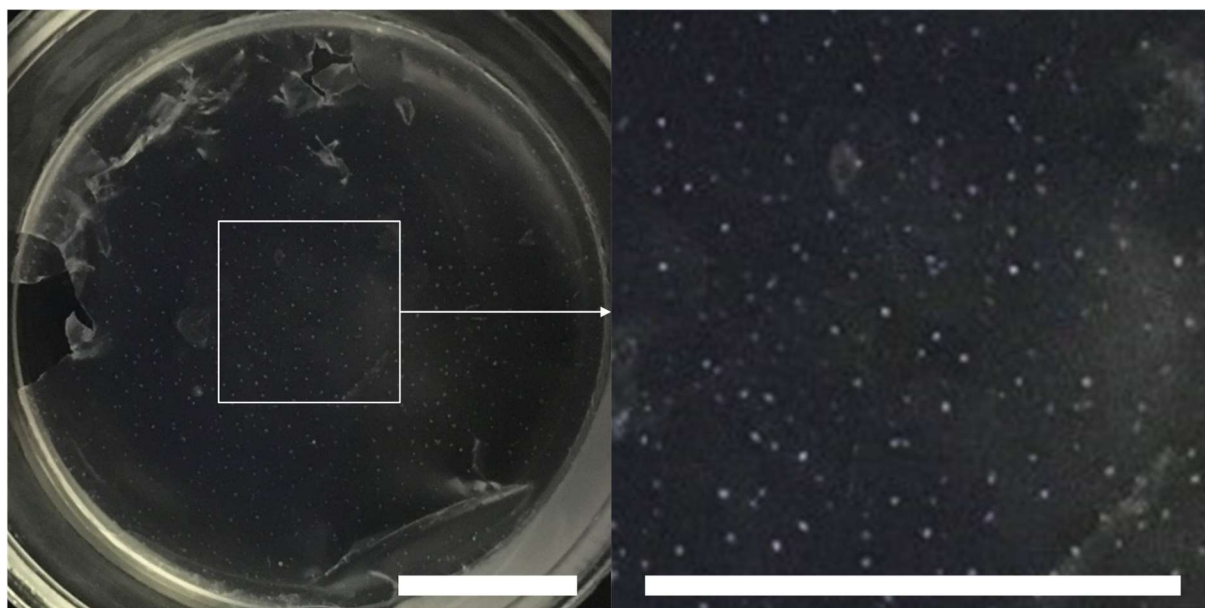


Abbildung 90: Lichtbildaufnahmen eines PLLA-PLGA-Blend-Films (9:1, w:w) hergestellt durch *solvent casting* aus einer Chloroform-Aceton-Mischung (4:1, V:V, 2.5 wt-% Polymer). Die weiße Skala gibt 1 cm an.

Der Film wurde zusätzlich per DSC untersucht. Abbildung 91 zeigt die DSC Kurven dieses Blend-Films (B9:1-C) im Vergleich zu PLLA und PLGA-2. Es waren deutlich zwei Glasübergangstemperaturen zu erkennen, welche eindeutig PLLA und PLGA zugeordnet wurden und die Phasenseparation der PLLA- und PLGA-Phasen bestätigte.

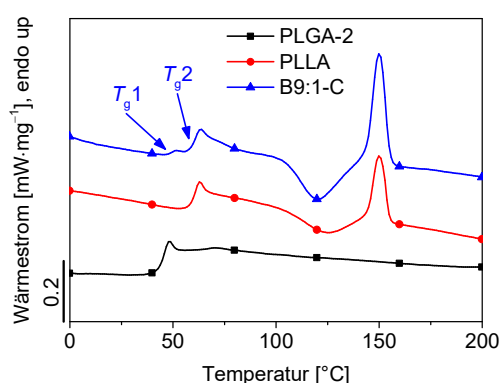


Abbildung 91: DSC-Kurven von B9:1-C im Vergleich zu PLLA und PLGA-2 (2. Aufheizkurve,  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Somit stellte sich *solvent casting* als keine geeignete Methode für die Herstellung von Polymer-Blends aus PLLA und PLGA heraus. In der Unmischbarkeit der beiden Phasen wurde jedoch gleichzeitig eine Chance gesehen. Aufgrund der schnelleren Abbaubarkeit von PLGA im Blend sollten sich somit in der PLLA-Matrix Domänen mit beschleunigtem, hydrolytischem Abbau durch freigesetzte, polare Carbonsäuregruppen bilden. Somit sollte die Diffusion von Wasser

in den Polymerbulk beschleunigt werden. Dies sollte sich auch beschleunigend auf die Fragmentierung der PLLA-Matrix auswirken und letztlich auch auf dessen biologische Abbaubarkeit durch die schnellere Erhöhung der spezifischen Oberfläche.

Eine weitere Methode für Blending stellte Schmelzcompoundierung dar. Für die Verarbeitung von PLLA sind dafür jedoch hohe Temperaturen von 180 – 230 °C nötig.<sup>324,325</sup> Aufgrund der hohen Zähigkeit treten dabei hohe Scherkräfte auf und für eine effiziente Durchmischung mit der zweiten Komponente sind teils lange Verweilzeiten nötig. Da PLGA aber eine wesentlich geringere thermische Stabilität als PLLA aufwies und sowohl Polymerabbau als auch Hydrolyse bzw. Umesterung bei solchen Temperaturen und Scherkräften wahrscheinlich sind, wird amorphes PLGA meist im Temperaturbereich von 65 – 105 °C extrudiert.<sup>326-329</sup> GRADWOHL *et al.* stellten fest, dass mit fortschreitender Extrusionszeit bei Temperaturen von 170 – 210 °C die Molmasse eines semikristallinen PLGA (L-Lactid:Glycolid, 85:15) stark abnimmt.<sup>330</sup> Daher wurde Schmelzcompoundierung nicht als Verarbeitungsmethode in Betracht gezogen.

Um lange Verweilzeiten bei hohen Temperaturen und Schärkräften zu vermeiden, wurde auf eine Kombination aus Co-Präzipitation und Formpressen zurückgegriffen. Dabei wurden PLLA zusammen mit PLGA in einem Lösungsmittel gelöst und in einem Fällungsmittel wieder ausgefällt, um eine gute Dispergierung der beiden Polymere nebeneinander zu erzeugen. Diese Mischung wurde nach Trocknung durch Formpressen zu Filmen verarbeitet.

Als Lösungsmittel wurde Chloroform und als Fällungsmittel Methanol genutzt, um gut dispergierte Mischungen aus PLLA und PLGA herzustellen. Für die Blends wurden PLLA und PLGA 9:1 (B9:1) und 8:2 (B8:2) (PLLA:PLGA, *w:w*) eingesetzt. Die resultierenden Mischungen wurden durch Formpressen, wie in Kapitel 8.7.3 beschrieben, mit Pressformen der Abmessungen 130 × 130 × 0.1 mm (100) und 130 × 130 × 0.2 mm (200) bei 230 °C zu Filmen verarbeitet. Es wurde darauf geachtet, dass das Polymer nicht über 5.5 min Kontaktzeit zu dieser Temperatur hatte und anschließend thermisch gequencht wurde. Aufgrund der langsamen Kristallisation von PLLA wurden die Filme anschließend bei 120 °C getempert, um sie schnell auf konstante Kristallinität zu bringen, damit Nachkristallisationsprozesse und damit verbundene Änderungen der Eigenschaften vermieden werden. Analog wurden ebenfalls Formkörper aus reinem PLLA (PLLA-100/200) als Referenzen hergestellt. Links in Abbildung 92 ist exemplarisch eine Lichtbildaufnahme eines B8:2-100 Films gezeigt, an welchem die Homogenität der Blend-Filme gut zu erkennen ist. Rechts in Abbildung 92 sind Lichtbildaufnahmen von Schulterstäben der Blend-Filme und einer PLLA-Referenz vor Text



dargestellt. Hierbei ist die hohe Transluzenz, besonders von B9:1-100 und B8:2-100, der Blend-Filme gut erkennbar.

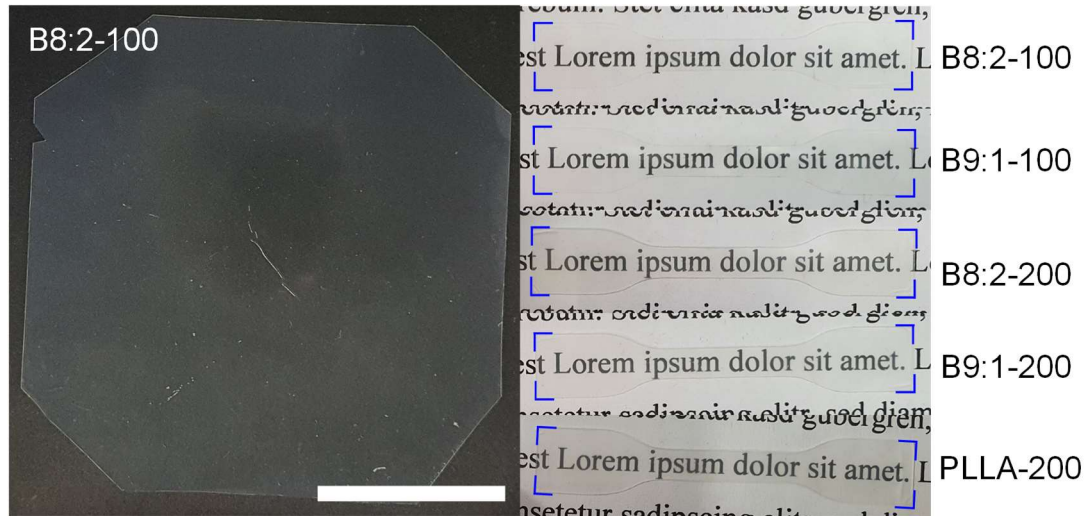


Abbildung 92: (links) Lichtbildaufnahme eines B8:2-100 Films. Die weiße Skala gibt 50 mm an. (rechts) Lichtbildaufnahmen von Schulterstäben vor Text (Schriftart: Times, Schriftgröße: 12) von B8.2-100/200, B9:1-100/200 und PLLA-200. Die blauen Winkel verdeutlichen die Ecken der Schulterstäbe (DIN 53 504 S3A).

### 6.5.3 Charakterisierung der PLLA-PLGA-Blend-Filme

Die experimentelle Zusammensetzung der Blend-Filme wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde das Poly(lactid)- $\text{CH}$ -Integral ( $I_{PLA}$ ) im Bereich 5.3 – 5.0 ppm und das Poly(glycolid)- $\text{CH}_2$ -Integral ( $I_{PGA}$ ) im Bereich 4.9 – 4.6 ppm für die Berechnung herangezogen. Es wurde vereinfacht eine Zusammensetzung von Lactid:Glycolid von 1:1 für PLGA angenommen und die Masse des Initiators vernachlässigt. Unter Berücksichtigung der Protonenzahl und, dass das PLA-Integral von PLGA der Hälfte des PGA-Integrals von PLGA entspricht, kann der Stoffmengenanteil von PLGA-Einheiten ( $X_{PLGA}$ ) mit Gleichung (20) und der Stoffmengenanteil von PLLA-Einheiten ( $X_{PLLA}$ ) mit Gleichung (21) berechnet werden.

$$X_{PLGA} = \frac{\frac{I_{PGA}}{2} \cdot 2}{\left(\frac{I_{PGA}}{2} \cdot 2\right) + \left(I_{PLA} - \frac{I_{PGA}}{2}\right)} \quad (20)$$

$$X_{PLLA} = \frac{\left(I_{PLA} - \frac{I_{PGA}}{2}\right)}{\left(\frac{I_{PGA}}{2} \cdot 2\right) + \left(I_{PLA} - \frac{I_{PGA}}{2}\right)} \quad (21)$$

Für die Berechnung der Massenanteile wurde das mittlere Molekulargewicht einer PLGA-Wiederholungseinheit ( $M_{PLGA}$ ) mit Gleichung (22) bestimmt.

$$M_{PLGA} = \frac{M_{LA} + M_{GL}}{2} = 130.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (22)$$

Hierbei ist  $M_{LA}$  die molare Masse von Lactid und  $M_{GL}$  die molare Masse von Glycolid. Die Massenanteile von PLGA ( $w_{PLGA}$ ) und PLLA ( $w_{PLLA}$ ) wurden nun nach Gleichung (23) und (24) bestimmt.

$$w_{PLGA} = \frac{X_{PLGA} \cdot M_{PLGA}}{X_{PLGA} \cdot M_{PLGA} + X_{PLLA} \cdot M_{LA}} \quad (23)$$

$$w_{PLLA} = \frac{X_{PLLA} \cdot M_{LA}}{X_{PLGA} \cdot M_{PLGA} + X_{PLLA} \cdot M_{LA}} \quad (24)$$

Die experimentell ermittelten Stoffmengen- und Gewichtsanteile der Blend-Filme sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Die Prozesskombination aus Co-Präzipitation und Formpressen lieferte Blends mit nur minimalen Unterschieden zwischen der Zusammensetzung der Vorlage und der finalen Film-Komposition.

Tabelle 21: Vorgelegte und experimentell bestimmte Stoffmengen- ( $X_i$ ) und Massenanteile ( $w_i$ ) an PLLA und PLGA von B9:1-100/200 und B8:2-100/200.

Polyester	Vorlage		Polyester-Blend <sup>a</sup>	
	$w_{PLLA}/w_{PLGA}$ [wt-%]	$X_{PLLA}/X_{PLGA}$ [mol-%]	$w_{PLLA}/w_{PLGA}$ [wt-%]	
B9:1-100	90.0/10.0	88.4/11.6	89.4/10.6	
B9:1-200	90.0/10.0	88.3/11.7	89.4/10.6	
B8:2-100	80.0/20.0	77.4/22.6	79.2/20.8	
B8:2-200	80.0/20.0	77.4/22.6	79.1/20.9	

<sup>a</sup>Berechnet über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Die PLLA-PLGA-Blend-Filme wurden vor und nach dem Tempern bezüglich ihrem Schmelzverhalten und ihrer Kristallinität untersucht. Da die Filme durch das thermische Quenchen nach dem Schmelzpressen kaum kristallisieren, wurden sie bei 120 °C getempert, um konstante Kristallinität und somit auch konstante Eigenschaften zu erreichen. In Abbildung 93 sind exemplarisch die ersten Aufheizkurven von B9:1-100, B8:2-100 und PLLA-100 als Referenz dargestellt, an welchen dieses Verhalten gut erkennbar ist.

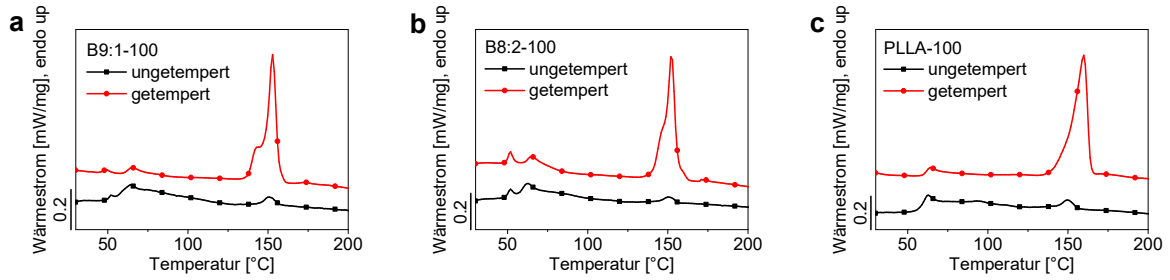


Abbildung 93: 1. Aufheizkurve vor und nach dem Tempern von (a) B9:1-100, (b) B8:2-100 und (c) PLLA-100.

Die Schmelzenthalpie jedes Filmes wurde an mindestens zwei unterschiedlichen Stellen bestimmt. Mit Gleichung (25) wurde der Kristallinitätsindex bzw. die Kristallinität [ $X_c(\text{PLLA}) \cdot 100$ ] der PLLA-Fraktion berechnet, unter Annahme einer Schmelzenthalpie von  $-93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  für einen PLLA-Kristall mit unendlicher Größe ( $\Delta H_m^\infty$ ).<sup>331,332</sup>

$$X_c(\text{PLLA}) = \frac{\Delta H_m}{w_{\text{PLLA}} \cdot \Delta H_m^\infty} \quad (25)$$

Das statistische Mittel der Schmelzenthalpien und Kristallinitäten der einzelnen Blend-Filme und PLLA als Referenzmaterial wurde in Tabelle 22 zusammengefasst. Die Werte stimmten innerhalb einer jeden Komposition innerhalb der Standardabweichung miteinander überein. Somit wurden keine Abweichungen bei unterschiedlicher Filmdicke festgestellt. Allerdings weist die PLLA-Fraktion der Blend-Filme B9:1 und B8:1 eine geringfügig niedrigere Schmelzenthalpie von etwa  $2 - 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  im Vergleich zu reinem PLLA auf.

Tabelle 22: Schmelzenthalpien, auf die Gewichtsfraktion von PLLA normierte Schmelzenthalpien und Kristallinität der PLLA-Fraktion von B9:1, B8:2 und PLLA unterschiedlicher Filmdicke.

Polyester	$\Delta H_m^a$ [ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$\Delta H_m(\text{PLLA})^b$ [ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$X_c(\text{PLLA}) \cdot 100^c$ [%]
B9:1-100	$37.4 \pm 0.3$	$41.9 \pm 0.3$	$45.0 \pm 0.3$
B9:1-200	$37.6 \pm 0.9$	$42.1 \pm 1.0$	$45.3 \pm 1.1$
B8:2-100	$33.3 \pm 1.0$	$42.1 \pm 1.2$	$45.2 \pm 1.3$
B8:2-200	$32.4 \pm 0.3$	$40.9 \pm 0.4$	$44.0 \pm 0.4$
PLLA-100	$45.8 \pm 0.5$	$45.8 \pm 0.5$	$48.2 \pm 0.6$
PLLA-200	$44.0 \pm 1.3$	$44.0 \pm 1.3$	$47.3 \pm 1.4$

<sup>a</sup>DSC(25 – 220 °C, 10  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ , 1. Aufheizkurve). <sup>b</sup>Normiert auf die Gewichtsfraktion von PLLA. <sup>c</sup>Kristallinität der PLLA-Fraktion bestimmt über Gleichung (25).

Dies spiegelt sich auch in der Kristallinität der PLLA-Fraktion der Blends wieder. Während die Blends eine Kristallinität der PLLA-Fraktion von 44.0 – 45.3 % aufwiesen und innerhalb der Standardabweichung grob miteinander übereinstimmten, wies reines PLLA eine leicht höhere Kristallinität von 47.3 – 48.2 % auf, welche auch statistisch von den Blends abwich. Dies ist in

Abbildung 94 visualisiert, wobei der blaue Bereich die Spanne zwischen Maximalwert und Minimalwert der Kristallinität der Blends unter Berücksichtigung der Standardabweichungen angibt.

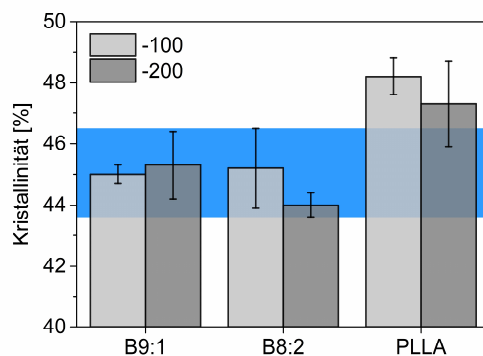


Abbildung 94: Kristallinität der PLLA-Fraktion der Blends B9:1-100/200 und B8:2-100/200, sowie der PLLA-Referenz. Der blaue Bereich markiert die Spanne zwischen Maximalwert und Minimalwert der Kristallinität der Blends unter Berücksichtigung der Standardabweichungen.

Der Einfluss des PLGA-Anteils auf die mechanischen Eigenschaften der Blends wurde mittels uniaxialer Zugversuche untersucht. Dazu wurden jeweils mindestens acht Schulterstäbe (Abbildung 92, rechts) der Kompositionen B9:1-100, B8:2-100 und PLLA-100 nach DIN 53504 S3A hergestellt und vermessen. Die zugehörigen statistischen Werte wurden in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Mechanische Eigenschaften von B9:1-100, B8:2-100 und PLLA-100.

Polyester	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
B9:1-100	$3.63 \pm 0.12$	$63 \pm 3$	$2.2 \pm 0.2$
B8:2-100	$3.7 \pm 0.2$	$60 \pm 8$	$2.0 \pm 0.3$
PLLA-100	$2.9 \pm 0.3$	$46 \pm 7$	$2.7 \pm 0.8$

Alle Proben wiesen ein sprödes Bruchverhalten auf. Generell zeigte eine Erhöhung des Gewichtsanteils an PLGA von 10 wt-% auf 20 wt-% keine nennenswerten Unterschiede auf die mechanischen Eigenschaften der Blends. Dabei lag der E-Modul der beiden Blends mit etwa 3.7 GPa fast 30 % über dem von PLLA mit  $2.9 \pm 0.3$  GPa. Ebenfalls stieg die Zugfestigkeit der Blends im Vergleich zu PLLA um mehr als 30 % auf 60 – 63 MPa an. Dies ist bemerkenswert, da in der Literatur das Blenden von PLLA mit anderen, biologisch abbaubaren Polymeren meist mit einer Verringerung des E-Modul und der Zugfestigkeit einhergeht.<sup>317,321,333</sup> Beispielsweise prozessierten SAMADI *et al.* unter fast analogen Bedingungen das gleiche PLLA-Produkt und erhielten einen sehr ähnlichen E-Modul von  $2.7 \pm 0.3$  GPa.<sup>317</sup> Bei der Herstellung von Blends

mit 10 wt-% und 20 wt-% PLGA vergleichbarer Molmasse (Lactid:Glycolid, 75:25) durch Schmelzcompoundierung mit anschließendem Formpressen wurden E-Moduli im Bereich 2.3 – 2.5 GPa erzielt. Ebenfalls verzeichneten sie eine Senkung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zu PLLA. In dieser Arbeit fiel die Bruchdehnung der Blends jedoch kaum ab. In Abbildung 95 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von B9:1-100, B8:2-100 und PLLA-100 visualisiert, wobei die blauen Bereiche die Spanne zwischen Maximalwert und Minimalwert der Blends unter Berücksichtigung der Standardabweichungen angeben. Hierbei ist die Steigerung von E-Modul und Zugfestigkeit deutlich zu erkennen. Jedoch ist der Rückgang der Bruchdehnung so gering, dass die Werte der Blends innerhalb der Fehlertoleranz mit dem von PLLA übereinstimmen.

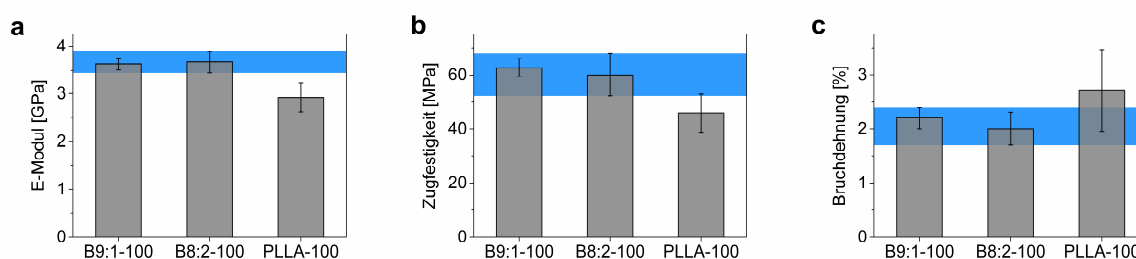


Abbildung 95: Visualisierung (a) des E-Modul, (b) der Zugfestigkeit und (c) der Bruchdehnung von B9:1-100, B8:2-100 und PLLA-100. Der blaue Bereich markiert die Spanne zwischen Maximalwert und Minimalwert der Blends unter Berücksichtigung der Standardabweichungen.

#### 6.5.4 Kompostierung der PLLA-PLGA-Blend-Filme

Die Fragmentierung der Blends B9:1-100/200 und B8:2-100/200 wurde im Vergleich zu PLLA-100/200 unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen basierend auf DIN EN ISO 20200 untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Herkunft und Aufbereitung des Komposts, sowie des Versuchsaufbaus wurde in Kapitel 8.8.4 aufgeführt. Die kontrollierte Kompostierung unter Laborbedingungen wurde bei  $58 \pm 2$  °C und 50 – 60 % Feuchtigkeit über fünf Wochen durchgeführt. Zusammen mit jeder Polyester-Probe wurde eine Cellulose-Probe als Positivreferenz und eine LDPE-Probe als Negativreferenz inkubiert. In regelmäßigen Intervallen der thermophilen Inkubation wurden visuell identifizierbare Polymerbruchstücke isoliert, gewaschen und getrocknet. Eine gravimetrische Analyse des Abbauprozesses wurde nicht durchgeführt, da bereits nach zwei Wochen ein Großteil der Probe entweder schon im Kompost oder während Entnahme bzw. Reinigung, aufgrund starker Versprödung, zu sehr kleinen, nicht vom Kompostmaterial unterscheidbaren Stücken fragmentierte. Die Fragmentierung trat für alle Blends und PLLA-Filme gleichermaßen in ähnlichem Umfang auf. Abbildung 96 zeigt exemplarisch die Fragmente von B9:1-100 nach einer, zwei und drei

Wochen thermophiler Inkubation. Bereits nach drei Wochen konnten keine Fragmente größer 5 mm identifiziert werden.

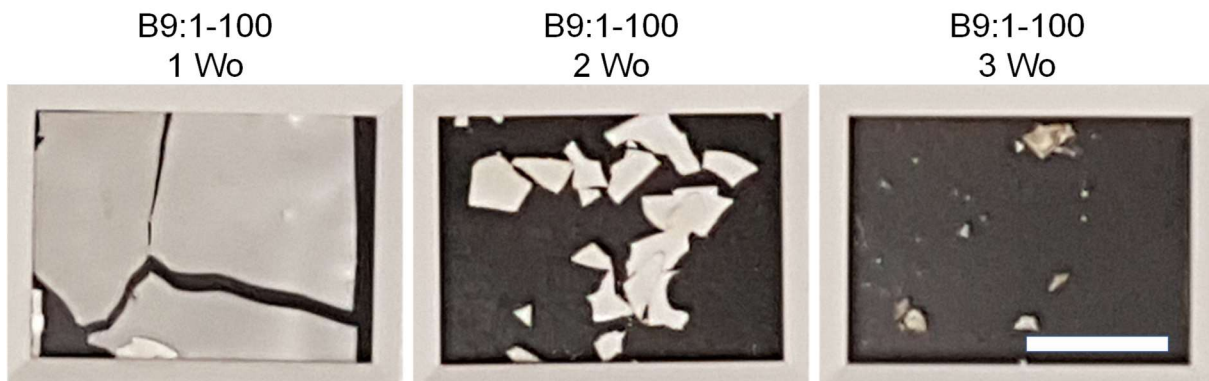


Abbildung 96: Lichtbildaufnahmen der isolierten Fragmente von B9:1-100 nach ein, zwei und drei Wochen thermophiler Inkubation in Kompost. Die weiße Skala gibt 10 mm an.

Ein ähnliches Verhalten wurde für alle Proben festgestellt. Nach vier Wochen konnten lediglich von PLLA-200 Fragmente isoliert werden. Nach fünf Wochen fragmentierte auch diese Probe zu visuell nicht mehr identifizierbaren Stücken.

Um doch eine Differenzierung zwischen den einzelnen Proben erzielen zu können, wurden alle Proben zu unterschiedlichen Zeiten der thermophilen Inkubation mittels GPC untersucht. Die Elugramme wurden in Abbildung 97 aufgeführt. Die Abnahme der Molmasse aller Proben mit fortschreitender Inkubationszeit war gut an der Verschiebung der Elugramme zu höheren Elutionsvolumen erkennbar. Dies bestätigt den durch *bulk*-Erosion dominierten Abbau von PLLA während der Kompostierung.

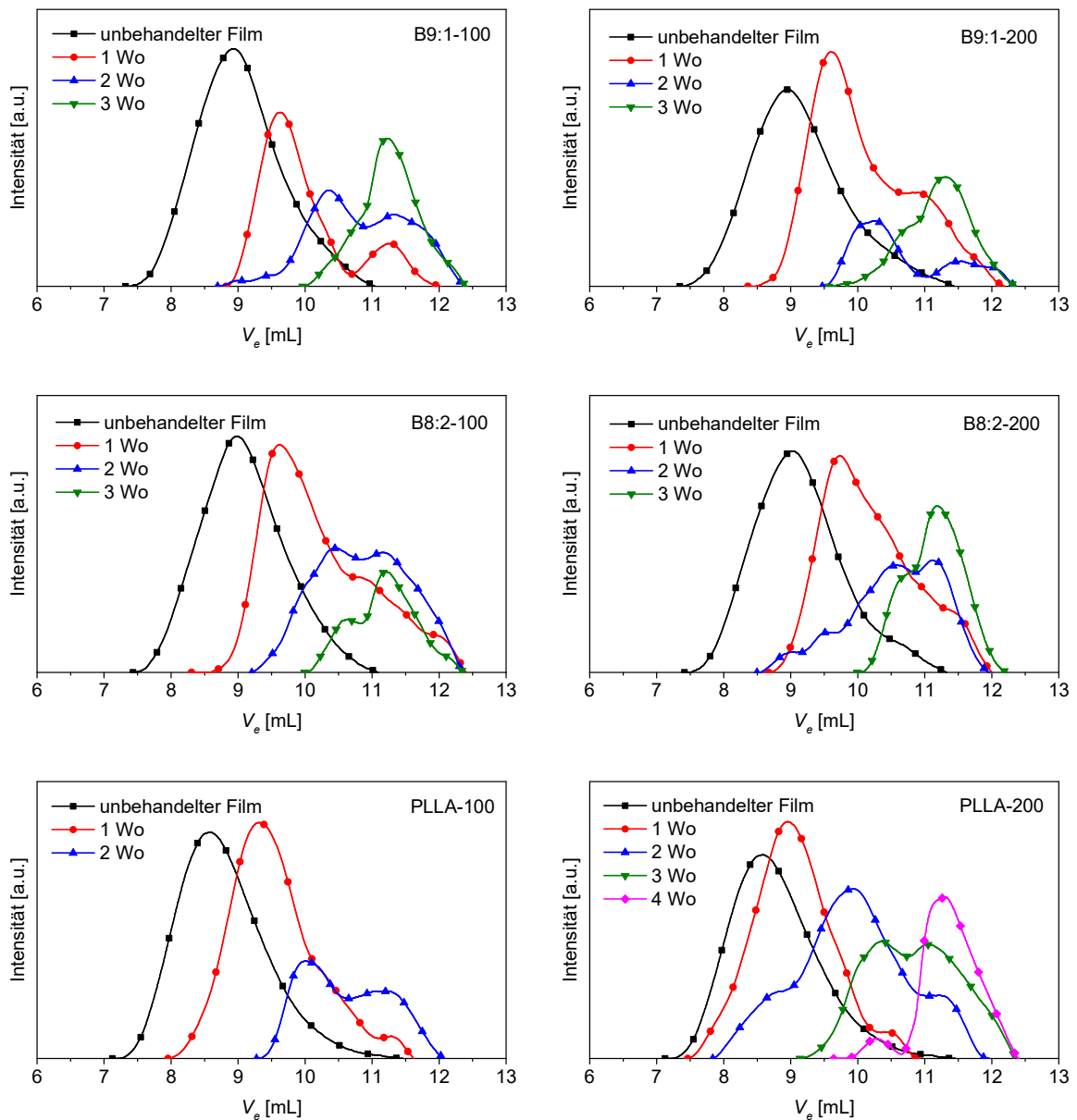


Abbildung 97: GPC Elugramme von B9:1-100/200, B8:2-100/200 und PLLA-100/200 vor, sowie zu unterschiedlichen Zeiten der thermophilen Kompostinkubation ( $\text{CHCl}_3$ , 23 °C, PS-Standard).

Der Einfluss der Blend-Zusammensetzung auf die Molmassenabnahme konnte mittels GPC gut verfolgt werden. Abbildung 98 zeigt dazu exemplarisch die Elugramme von B9:1-200, B8:2-200 und PLLA-200 vor und zu unterschiedlichen Zeiten der thermophilen Inkubation. Hierbei war deutlich zu erkennen, dass die Molekulargewichtsverteilungen der Blends B9:1-200 und B8:2-200 stärker in Richtung höherer Elutionsvolumina und somit niedrigerer Molmassen verschoben wurden als bei PLLA-200. Zusätzlich viel auf, dass die Molekulargewichtsverteilungen von B9:1-200 und B8:2-200 zu gleichen Zeiten der thermophilen Inkubation sehr ähnlich waren. Daraus kann geschlossen werden, dass die zusätzlichen 10 wt-% PLGA in B8:2-200 keine zusätzliche Molekulargewichtsverringering bewirkte.

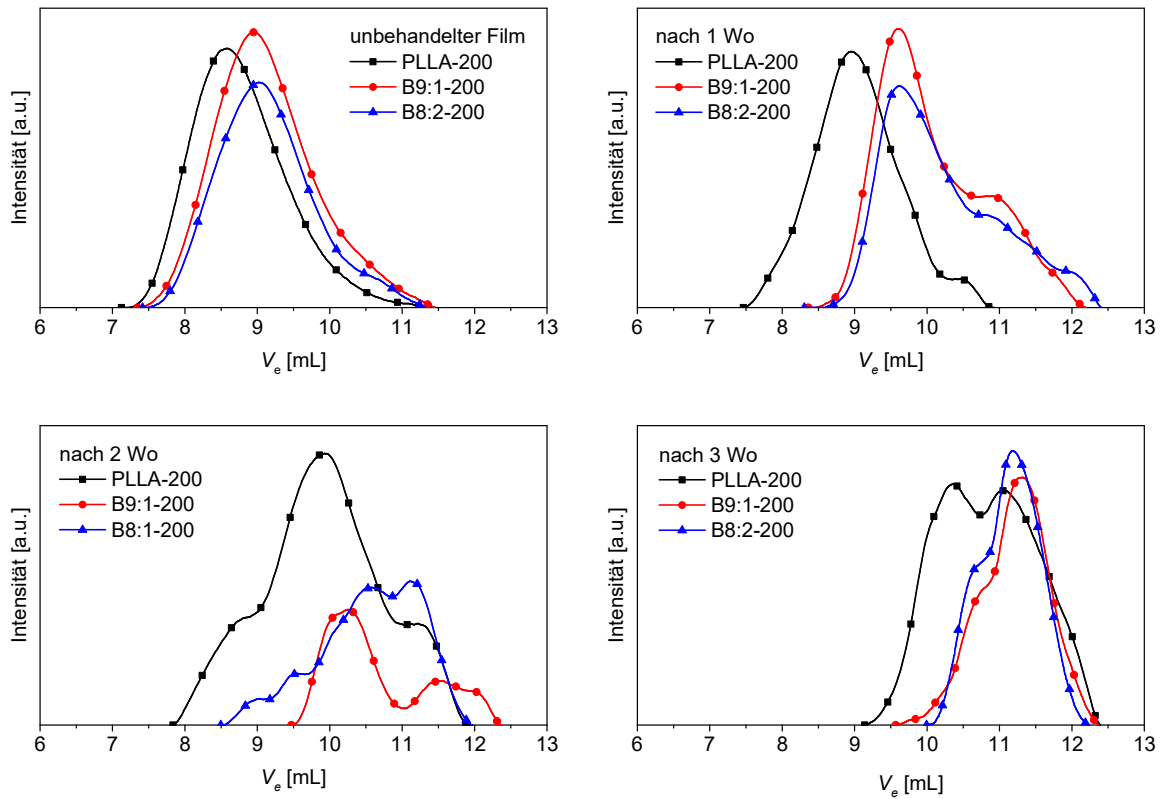


Abbildung 98: GPC Elugramme von B9:1-200, B8:2-200 und PLLA-200 vor, sowie nach einer, zwei und drei Wochen thermophiler Kompostinkubation ( $\text{CHCl}_3$ , 23 °C, PS-Standard).

Der Einfluss der Filmdicke auf die Molmassenabnahme wurde ebenfalls untersucht. Abbildung 99 zeigt dazu exemplarisch die Elugramme von B8:2-100 und B8:2-200 zu unterschiedlichen Zeiten der thermophilen Inkubation in Kompost. Auch hier wurde eine sehr ähnliche Molekulargewichtsverteilung bei gleichen Inkubationszeiten gemessen. Es wurden somit keine signifikanten Unterschiede in der Molekulargewichtsreduktion zwischen unterschiedlich dicken Filmen der gleichen Komposition festgestellt.



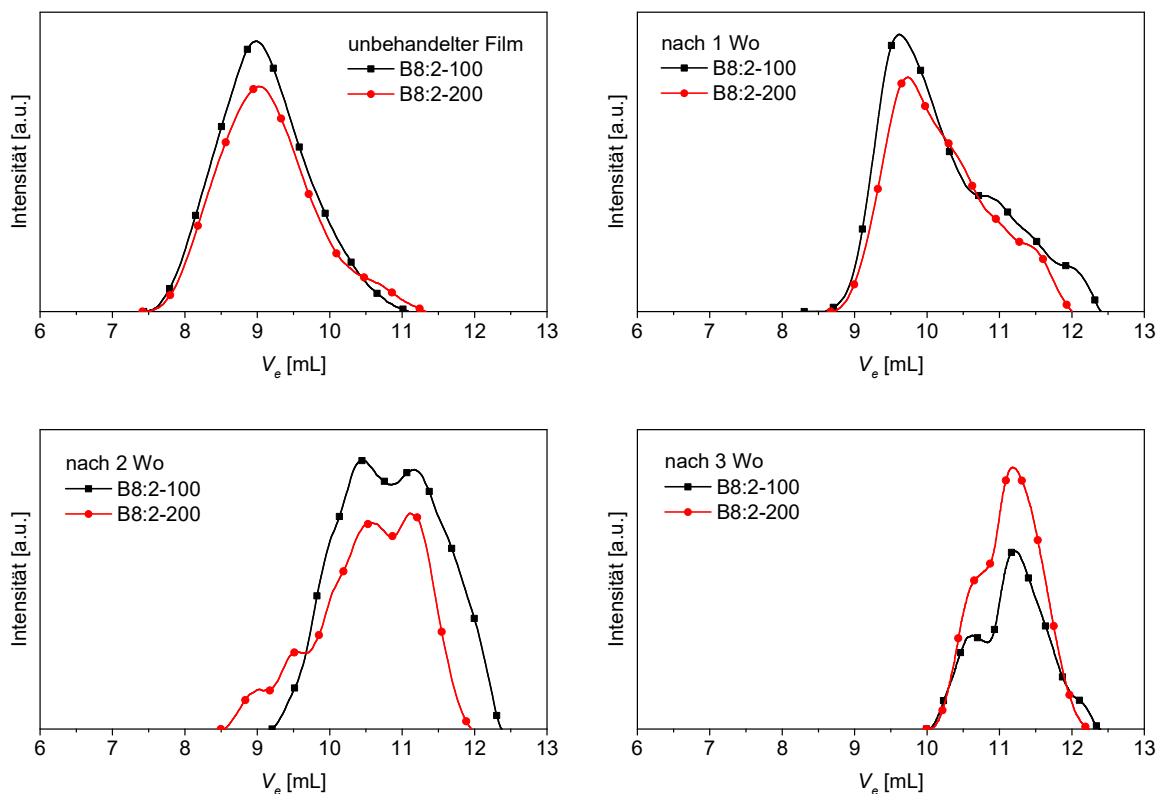


Abbildung 99: GPC Elugramme von B8:2-100 und B8:2-200 vor, sowie nach einer, zwei und drei Wochen thermophiler Kompostinkubation ( $\text{CHCl}_3$ , 23 °C, PS-Standard).

### 6.5.5 Fazit

Poly(DL-lactid-*co*-glycolid) wurde in einer industrienahen, skalierbaren *bulk*-Polymerisation mit definiertem Lactid- und Glycolid-Gehalt hergestellt. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Verarbeitungsmethoden bezüglich ihrer Eignung zur Herstellung von PLLA-PLGA-Blend-Filmen untersucht. Die Herstellung solcher Filme mittels *solvent casting* stellte sich nicht als zielführend heraus und lieferte inhomogene Filme. Zielführend war eine Kombination aus Copräzipitation und Formpressen. Bei diesem materialschonenden Prozess konnten lange Verweilzeiten bei hohen Temperaturen, sowie hohe Scherkräfte vermieden werden. So konnten homogene PLLA-PLGA-Blend-Filme mit einem PLGA-Anteil von 10 wt-% bzw. 20 wt-% erhalten werden. Bemerkenswerterweise wiesen diese Blends einen um etwa 30 % höheren E-Modul und Zugfestigkeit im Vergleich zu analog prozessiertem PLLA auf. Bei kontrollierter Kompostierung zeigte sich bei den Blends eine höhere Molekulargewichtsreduktion als bei den PLLA-Referenzen, was erste bestätigende Rückschlüsse auf die Hypothese einer beschleunigten Fragmentierung durch das Einbringen von PLGA in eine PLLA-Matrix zulässt. Das makroskopische Fragmentierungsverhalten verlief schnell, konnte allerdings nicht befriedigend durch Gravimetrie untersucht werden, um die Bestätigung der Hypothese zu untermauern.

Für zukünftige Untersuchungen wird daher eine größere Einzelprobenfläche (beispielsweise  $100 \times 100$  mm laterale Dimensionen) und kürzere Probenentnahmeintervalle (beispielsweise alle 3 – 5 Tage) empfohlen, um die Entwicklung der Fragmentierung im Einklang mit DIN EN ISO 20200 genauer gravimetrisch untersuchen zu können. Darüber hinaus wird eine genaue Analyse der Blend-Morphologie empfohlen, um die verstärkende Wirkung von PLGA auf die mechanischen Eigenschaften der Blends zu verstehen und daraus ebenfalls detailliertere Rückschlüsse auf den Fragmentierungsmechanismus ziehen zu können. Des Weiteren wird auch eine beschleunigte Abbaubarkeit in anderen relevanten Umweltkompartimenten (Böden, limnische und maritime Systeme) erwartet, in welchen Hydrolyse eine tragende Rolle spielt. Alles in Allem bieten die hier hergestellten PLLA-PLGA-Blends großes Potenzial ebenbürtige, bioabbaubare Alternativen zu konventionellen, nicht biologisch abbaubaren Verpackungsmaterialien darzustellen.

## 7 Ausblick

Diese Arbeit bildet die Grundlage für den Aufbau eines synthetischen Baukastensystems, mit welchem zukünftig biologisch abbaubare Polyester mit einem maßgeschneiderten Eigenschaftsprofil spezifisch für die gewünschte Anwendung hergestellt werden können. Um dies zu ermöglichen, können ausgehend von den zielführenden Monomerstrukturen dieser Arbeit eine Vielzahl vielversprechender rigider und flexibler Bausteine abgeleitet und getestet werden, um so eine Monomerbibliothek aufzubauen und immer detaillierte Informationen zu den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der resultierenden Polymere zu erhalten. Mit einer solchen Bibliothek könnten zukünftig Eigenschaftsprofile neuer Strukturen vorhergesagt und gezielt bioabbaubare Polyester mit maßgeschneiderten Materialeigenschaften entworfen werden.

Gerade das so identifizierte Copolymer PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S weist für die Anwendung als flexibles Verpackungsmaterial vielversprechende thermische und mechanische Eigenschaften bei gleichzeitiger, schneller Abbaubarkeit unter umweltrelevanten Bedingungen auf. Eine Weiterentwicklung dieses Materials in Bezug auf Verarbeitung und eine genauere Untersuchung des biologischen Abbauverhaltens in verschiedenen Umweltkompartimenten bietet großes Potential, ein nachhaltiges Verpackungsmaterial zu erhalten, welches zukünftig zur Reduzierung und Vermeidung von persistentem Mikroplastik maßgeblich beitragen kann.

Bei den Nanokomposit-beschichteten Substraten sind die Grenzflächeneigenschaften zwischen dem Polyestersubstrat und der GlyChitHec-Beschichtung noch weitgehend unerforscht. Eine detaillierte Analyse der Grenzfläche eröffnet grundlegendes Verständnis dafür, die Adhäsion zum Substrat zu verbessern und somit potentiell die mechanischen Eigenschaften, die Gasbarriere und die biologische Abbaubarkeit zu modifizieren. Dieses Verständnis ist essenziell für eine sichere Nutzung in potentiellen Endanwendungen.

Ebenfalls sind weitere Untersuchungen des biochemischen Recyclings der unbeschichteten und beschichteten Polyester, mit dem Ziel einen geschlossenen Recyclingkreislauf zu erhalten, absolut empfehlenswert. Dies sollte eine genaue Analyse der Degradationsprodukte des enzymatischen Abbaus beinhalten, sowie eine Prozessentwicklung zu deren effizienter Isolierung.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu Polystyrol ist das amorphe PMA von großem Interesse als bioabbaubares Äquivalent. Dabei bietet sowohl die Synthese, als auch die Modifizierung noch großes Entwicklungspotential. Die Testung weiterer Polymerisationsmethoden, Katalysatoren und Comonomere sind nur ein Schritt, PMA mit

hohen Molmassen und modifizierter Architektur zu erhalten, welches auch verarbeitbar ist. Ebenfalls bietet telecheles PMA die Möglichkeit für weitere Molekulargewichtserhöhung durch den Einsatz von Kettenverlängerern. Es kann auch als Makromonomer oder -Initiator dienen, um (Multi-)Blockcopolymeren mit amorphem Polyesterblock mit hohem  $T_g$  und der Fähigkeit zur Hydrolyse zugänglich zu machen. Diese Plattform ist für Polyesterurethane mit neuen Polymer-Architekturen besonders geeignet. Auch die Erprobung von PMA zur Herstellung von Polymerschäumen oder als biologisch abbaubare Blendkomponente bietet Raum für weitere Forschung. Weiterhin ist PMA mit definierter Struktur auch mit niedrigem Molekulargewicht für medizinische Anwendungen, beispielsweise für kontrollierte Wirkstofffreisetzung, von großem Interesse.

Amorphes PLGA erzeugt bei dem Blenden mit semikristallinem PLLA nicht mischbare Blends. Das Beimischen von amorphem PLGA erhöhte dabei den E-Modul, verglichen mit reinem PLLA. Eine genaue Analyse der Blend-Morphologie ist von Interesse, um die verstärkende Wirkung von PLGA auf die mechanischen Eigenschaften der Blends zu verstehen. Daraus ergeben sich wichtige Informationen für ein besseres Verständnis des Fragmentierungsverhaltens und letztlich des biologischen Abbaus. Ebenfalls wird ein beschleunigter Abbau auch in anderen relevanten Umweltkompartimenten erwartet, in welchen Hydrolyse eine tragende Rolle spielt. Aktuell spielen Blends von biologisch abbaubaren Polymeren für großtechnische Anwendungen im Verpackungsbereich nur eine geringe Rolle. Das hier vorgestellte Konzept kann daher einfach auf weitere Materialien übertragen werden, um bestehende biologisch abbaubare Polymere zukünftig noch weiter zu verbessern und die Eigenschaften präzise an die gestellten Anforderungen anzupassen.

## 8 Experimentalteil

### 8.1 Liste verwendeter, kommerzieller Chemikalien und Polymere

Stoffname	Reinheit	Lieferant
Aceton	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
Adipinsäure	99.5 %	Carl Roth
Argon	99.999 %	Riessner Gase
1,4-Benzoldimethanol	>99 %	TCI Deutschland
Bernsteinsäure	>99 %	TCI Deutschland
BioPBS FZ91PM (PBS)		Mitsubishi Chemical
BioPBS FD92PM (PBSA)		Mitsubishi Chemical
4,4'-Biphenyldimethanol	>98 %	TCI Deutschland
Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon	>97 %	TCI Deutschland
1,4-Butandiol	≥99 %	Sigma-Aldrich
Calciumhydrid	≥95 %	Merck
Celanex 2402 MT (PBT)		Celanese
Chloroform	99 %	VWR
Chloroform- <i>d</i> <sub>1</sub>	99.8 %	Deutero
Chlortrimethylsilan	≥98 %	Sigma-Aldrich
1,1-Cyclohexandiessigsäure	>98 %	TCI Deutschland
1,4-Cyclohexandimethanol ( <i>cis/trans</i> )	>99 %	TCI Deutschland
Dichlordimethylsilan	≥98 %	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
Diethylether	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
3,3-Dimethyl-1-butanol	97 %	Alfa Aesar
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	99.5 %	Fischer Scientific
Dimethylsulfoxid	99.9 %	Fischer Scientific
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> <sub>6</sub>	99.8 %	Deutero
Dinatriumhydrogenphosphat	99 %	Grüssing
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	≥99 %	Sigma-Aldrich
1-Dodecanol	>99 %	TCI Deutschland
Esterase EL-01 (EC 3.1.1.3)		ASA Spezialenzyme
Ethanol	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
Ethylacetat	techn.	verschiedene lokale Lieferanten

<b>Stoffname</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Lieferant</b>
Glycolid	>98 %	TCI Deutschland
Hexafluorisopropanol	99 %	Fluorochem
Ingeo Biopolymer 4043D (PLLA)		NatureWorks
DL-Lactid	>98 %	TCI Deutschland
L-Lactid	>98 %	TCI Deutschland
Magnesiumsulfat	99 %	Grüssing
DL-Mandelsäure	>99 %	TCI Deutschland
Methanol	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
Natriumazid	99 %	Alfa Aesar
Natriumchlorid	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
Natriumhydrogencarbonat	≥99.7 %	Fischer Scientific
Natriumhydroxid	>98 %	Merck
Polyphosphorsäure	>83 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sigma-Aldrich
Salzsäure	37 %	VWR Chemicals
4- <i>tert</i> -Butyl-benzylalkohol	99 %	Alfa Aesar
Tetrachlormethan	≥99.9 %	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	≥99 %	Fischer Scientific
Titantetrabutan-1-olat	>99 %	Alfa Aesar
Toluol	techn.	verschiedene lokale Lieferanten
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	≥98.5 %	Sigma-Aldrich
<i>trans</i> -Stilben	96 %	Sigma-Aldrich
1,2,4-Trichlorbenzol	≥99 %	Sigma-Aldrich
Tris-(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-phosphit		Sigma-Aldrich
Xylol (Isomerengemisch)	≥99 %	Grüssing
Zinn(II)-2-ethylhexanoat	96 %	Alfa Aesar

## 8.2 Aufreinigung von Chemikalien

Wurde nichts Weiteres beschrieben, wurden die Chemikalien verwendet wie erhalten. Für Synthese wurden stets aufgereinigte Chemikalien verwendet. Für Aufarbeitung wurden die Chemikalien verwendet wie erhalten.

**Adipinsäure** wurde erst aus dest. Wasser, dann aus Aceton umkristallisiert und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**1,4-Benzoldimethanol** wurde im Vakuum bei 105 – 115 °C resublimiert.

**4,4'-Biphenyldimethanol** wurde im Vakuum bei 170 – 180 °C resublimiert.

**Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon** wurde aus Aceton umkristallisiert und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**1,4-Butandiol** wurde 24 h über Calciumhydrid gerührt und im Vakuum fraktioniert destilliert ( $T_{b,vac.} = 70 - 80$  °C).

**1,4-Cyclohexandimethanol** wurde 24 h über Calciumhydrid bei 60 °C gerührt und im Vakuum fraktioniert destilliert ( $T_{b,vac.} = 85 - 106$  °C).

**Dichlormethan** wurde über aktiviertem, basischen Aluminiumoxid filtriert.

**Diethylether** wurde bei vermindertem Druck von Stabilisator befreit.

**2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol** wurde im Vakuum bei 60 – 65 °C resublimiert.

**1-Dodecanol** wurde 24 h über Calciumhydrid gerührt und im Vakuum fraktioniert destilliert ( $T_{b,vac.} \approx 100$  °C).

**Ethylacetat** wurde bei vermindertem Druck von höher siedenden Substanzen befreit.

**Glycolid** wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**DL-Lactid** wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und im Vakuum bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**L-Lactid** wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und im Vakuum bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Tetrahydrofuran** wurde 3 d über Calciumhydrid sowie 3 d über Kalium refluxiert und jeweils destilliert.

**Titantetrabutan-1-olat** wurde durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast.

**Toluol** wurde über *sec*-Butyllithium refluxiert und destilliert. Entgastes *trans*-Stilben (3 Tropfen) wurde hinzugefügt, die Lösung mit *sec*-Butyllithium bis zum Farbumschlag (orange) antitriert und im Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  mbar) umkondensiert.

**Zinn(II)-2-ethylhexanoat** wurde im Vakuum fraktioniert destilliert ( $T_{b,vac.} = 146 - 153$  °C). Als Vorfraktion wurde 2-Ethylhexansäure ( $T_{b,vac.} = 50 - 60$  °C) aufgefangen.



## 8.3 Methoden

### ***Direct insertion probe* Massenspektrometrie (DIP-MS)**

Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 8500 (Thermo Fischer Scientific) im Massenbereich 33 – 2000 g·mol<sup>-1</sup> mit Elektronenionisation und Direktinjektion aufgenommen.

### **Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)**

Schmelz- und Kristallisationsverhalten sowie Glasübergang wurden an einer DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) untersucht. Ca. 5 mg Probe wurde in 30/40 µL Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel (Thepro) eingewogen. Die Probe wurde im jeweils angegebenen Temperaturbereich mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K·min<sup>-1</sup> unter Stickstoff 5.3 mit einer Flussrate von 20 mL·min<sup>-1</sup> gemessen. Das Programm Proteus Analysis Version 8.0 wurde zur Auswertung verwendet.

### **Elementaranalyse (EA)**

Die elementare Zusammensetzung (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel) von Stoffen wurde mit einem CHNS Elementaranalysator vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Deutschland) bestimmt.

### **Formpressen**

Polymerfilme wurden an einer hydraulischen Laborpresse 25-12-2HC (Carver, Wabash, USA) hergestellt. Dazu wurden die Polymere über Nacht bei 40 °C im Vakuum getrocknet und zwischen zwei, mit Nowoflon PFA-Folie oder Glasfaser-verstärkter PTFE-Folie bedeckten Stahlplatten, mit einer 130 mm × 130 mm × 0.1 mm bzw. 130 mm × 130 mm × 0.2 mm Kupfer-Pressform, in der Hitze oberhalb des Schmelzpunkts zu Filmen verarbeitet. Im Anschluss wurden die Filme in einer wassergekühlten LaboPress P150H Handhebelpresse (Vogt Maschinenbau, Berlin, Deutschland) bei einer Presskraft von etwa 13 kN auf Raumtemperatur abgekühlt. Die genauen Temperatur- und Druck-Programme sind in Kapitel 8.7 für die einzelnen Polymere aufgeführt.

### **FTIR-Spektroskopie**

Die Spektren wurden an einem Spectrum Two Spektrometer (PerkinElmer), ausgerüstet mit einer UATR-Einheit (Diamant), KBr Optik und einem DTGS MIR Detektor, aufgenommen. Die Spektren wurden im Bereich 4000 – 450 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und einer Akkumulation von vier Scans gemessen. Das Programm Spectrum 10 wurde zur Datenauswertung verwendet. Die Intensitäten der Absorptionen wurden in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterteilt.

## **Gelpermeationschromathographie (GPC)**

Molmassen und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels GPC gemessen. Die jeweils verwendete Anlage ist bei den präsentierten Daten angegeben. Die Probenvorbereitung war für die unterschiedlichen Anlagen gleich. Das Polymer wurde in  $\text{CHCl}_3$  (HPLC Qualität) oder mit Kaliumtrifluoracetat (8 mg/mL) versetztem Hexafluorisopropanol (HPLC Qualität), welches zusätzlich mit Toluol (HPLC Qualität) als internem Standard versetzt wurde, in einer Konzentration von  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  gelöst und die Lösung mit einem  $0.22 \mu\text{m}$  PTFE-Filter vor der Injektion filtriert. Das Programm PSS WinGPC Unity wurde zur Datenauswertung verwendet.

### Chloroform-GPC

Das Instrument 1260 Infinity (Agilent Technologies) war mit einer SDV  $5 \mu\text{m}$  Vorsäule, einer SDV linear XL  $5 \mu\text{m}$  Hauptsäule (PSS, Mainz, Deutschland) und einem Brechungsindexdetektor (RI, Agilent Technologies) ausgerüstet. Der Autosampler injizierte  $20 \mu\text{L}$  der Probenlösung.  $\text{CHCl}_3$  wurde als Laufmittel mit einer Flussrate von  $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet. Polystyrol (PSS Kalibrierkit, PSS, Mainz, Deutschland) wurde als Kalibrationsstandard im Bereich von 630 Da bis 2580000 Da verwendet.

### Hexafluorisopropanol-GPC

Das Instrument 1200 Infinity (Agilent Technologies/Gynotek) war mit einer PFG  $7 \mu\text{m}$  Vorsäule, einer PFG  $7 \mu\text{m}$   $300 \text{ \AA}$  Hauptsäule (PSS, Mainz, Deutschland) und einem Brechungsindexdetektor (RI, SE-61, Gynotek) ausgerüstet. Der Autosampler injizierte  $20 \mu\text{L}$  der Probenlösung. Mit Kaliumtrifluoracetat (8 mg/mL) versetztes HFIP wurde als Laufmittel mit einer Flussrate von  $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet. Poly(methylmethacrylat) (PSS Kalibrierkit, Mainz, Deutschland) wurde als Kalibrationsstandard im Bereich von 720 Da bis 189000 Da verwendet.

## **Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)**

$^1\text{H}$  (300.00 MHz) und  $^{13}\text{C}$  (75.00 MHz) NMR Spektren wurden an einem Ultrashield-300 Spektrometer (Bruker) aufgenommen. Der undeuterte Lösungsmittelpeak von Chloroform- $d_1$  und Dimethylsulfoxid- $d_6$ , wurde als interner Standard nach FULMER *et al.*<sup>334</sup> verwendet. ACD/NMR Processor Academic Edition, Version 12.01 wurde zur Auswertung der Spektren verwendet.

## **Klimakammer**

Kompostierungsversuche wurden in einer Konstantklimakammer HPP 110 (Memmert, Schwabach, Deutschland), ausgerüstet mit einer Drucklufttrocknung, durchgeführt.

### **MALDI-ToF-Massenspektrometrie**

MALDI-ToF-Massenspektrometrie wurde an einem Reflex III Massenspektrometer (Bruker) durchgeführt. Dabei wurden Matrix {*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril, DCTB}, Probe und Silbertriflat als Ionisationsquelle im Verhältnis 20:5:1 (*w:w:w*) mit der *dried droplet* Methode<sup>335</sup> (10 mg·mL<sup>-1</sup>, THF) auf das Target aufgetragen und das Lösungsmittel abdampfen gelassen. Die Ionisation erfolgte durch Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation (N<sub>2</sub>-Laser,  $\lambda = 337$  nm) und die Massenbestimmung über Flugzeit-Detektion im Linearmodus mit einem HIMAS-Detektor. Das Programm Bruker Daltonics flexAnalysis wurde zur Datenauswertung verwendet.

### **Sauerstoff-Permeationsmessung**

Die Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) von unbeschichteten Polymerfilmen wurde an einem Mocon OX-TRAN 2/21 (Minneapolis, USA) mit einem unteren Detektionslimit von 0.05 cm<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> gemessen. Die OTR von GlyChitHec-beschichteten Polymerfilmen wurde an einem Mocon OX-TRAN 2/21 XL (Minneapolis, USA) mit einem unteren Detektionslimit von 0.0005 cm<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> gemessen. Die Messungen erfolgten bei 23 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit. Als Trägergas wurde eine Gasmischung bestehend aus 98 % Stickstoff und 2 % Wasserstoff eingesetzt. Als Permeat diente Sauerstoff (Linde Sauerstoff 3.5). Die Dicke der Filme wurde mit einer hochgenauen (0 – 25 mm) digitalen Mikrometerschraube (Mitutoyo, Neuss, Germany) mit einer Auflösung von 0.0001 mm bestimmt.

### **pH-Titration**

Phosphat-Puffer-Lösung wurde durch pH-Titration von wässriger Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung (0.1 mol·L<sup>-1</sup>, Milli-Q Wasser) gegen konzentrierte Salzsäure hergestellt. Der pH-Wert wurde dabei mit einem SevenCompact pH-Meter S220 (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland), ausgerüstet mit einer InLine Expert pH-Elektrode, bei Raumtemperatur auf pH 7.40 eingestellt. Die Elektrode wurde vor Verwendung mit drei Standard-Puffer-Lösungen kalibriert.

### **Polarisationsmikroskopie**

Für die Sphärolithanalyse wurde ein Nikon Diaphot 300 Polarisationsmikroskop verwendet. Es wurden Proben der unbehandelten Polymerfilme bei Raumtemperatur unter polarisierter Lichteinstrahlung einer Halogenlampe (100 W, 12 V, 2100 Lumen) analysiert und Aufnahmen mit einer Nikon DS-Ri2 Kamera erstellt. Die Bearbeitung der Bilder erfolgte mit dem Programm NIS-Elements der Firma Nikon.

**Rasterelektronenmikroskopie (SEM)**

SEM Aufnahmen wurden an einem Zeiss LEO 1530 (Schottky-Feldemissionskathode; Inlens- und SE 2 Detektion) bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV erzeugt. Die Proben wurden vor der Messung an einem HR208 Sputter Coater (Cressington, Dortmund, Deutschland) ausgerüstet mit einer MTM20 Schichtdickenkontrolleinheit (Cressington) mit Platin (1.3 nm) bedampft.

**Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Thermogravimetrische Messungen wurden an einer TG 209 F1 Libra (Netzsch) durchgeführt. Dabei wurde 5 – 10 mg Probe in einem 40  $\mu\text{L}$  Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel (Thepro) eingewogen und im Temperaturbereich 25 – 600  $^{\circ}\text{C}$  bzw. in einem 85  $\mu\text{L}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel (Thepro) eingewogen und im Temperaturbereich 25 – 1100  $^{\circ}\text{C}$  vermessen. Es wurde eine Heizrate von 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet. Messungen wurden unter Stickstoff 5.3 oder synthetischer Luft ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ , 20/80,  $V/V$ ) mit einer Flussrate von 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Das Programm Proteus Analysis Version 8.0 wurde zur Datenauswertung verwendet.

**Wasser-Kontaktwinkel Messungen**

Der Wasser-Kontaktwinkel wurde an einem ADVANCE v1.3.1 Drop Shape Analyzer (Krüss, Hamburg, Deutschland) mit Milli-Q Wasser (4  $\mu\text{L}$  pro Tropfen) bestimmt. Die Winkel wurden nach 30 s, nachdem der Tropfen auf der Oberfläche abgesetzt wurde, bei 23  $^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Als Ergebnis wurde der statistische Mittelwert des linken und rechten Kontaktwinkels an drei unterschiedlichen Positionen auf der Filmoberfläche angegeben.

**Wasseraufbereitungssystem**

Ultrapures Wasser (Milli-Q Wasser) wurde mit einem Milli-Q Direct 8 Wasseraufbereitungssystem (Merck, Deutschland) mit einem Widerstand des Produktwassers von 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  bei 25  $^{\circ}\text{C}$  und einem TOC  $\leq 1$  ppm erhalten.

**Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXD)**

WAXD wurde an einem D8 ADVANCE Diffraktometer (Bruker) gemessen. Die Messungen wurden mit  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.154$  nm) bei 40 kV and 40 mA im Transmissionsmodus durchgeführt. Polymerfilme wurden bis zu einer Dicke von 0.5 – 0.7 mm übereinandergelegt und im  $2\theta$ -Bereich von 5 $^{\circ}$  – 45 $^{\circ}$  (0.025  $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur vermessen. Das Programm DIFFRAC.EVA V4.0 wurde zur Auswertung verwendet. Röntgenbeugung der GlyChitHec-Beschichtungen wurden an einem Empyrean Diffraktometer (PANalytical B.V., Niederlande) gemessen. Die Messung wurde mit Nickel-gelilterter  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung

( $\lambda = 0.154187 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Vor der Messung wurden die Filme für eine Woche bei Raumtemperatur equilibriert.

### **Zug-Dehnungs-Messungen**

Uniaxiale Zug-Dehnungs-Versuche wurden an einer BT1-FR 0.5TND14 Material-Prüfmaschine (Zwick/Roell) bei  $23 \pm 2 \text{ °C}$  durchgeführt. Prüfkörper wurden mit einer pneumatischen Stanze (Coesfeld, Dortmund, Germany) nach DIN 53 504 S3A aus Filmen hergestellt. Die Dicke eines jeden Prüfkörpers wurde mit einer Series 293 (0 – 25 mm) digitalen Mikrometerschraube (Mitutoyo, Neuss, Germany) an drei Punkten im Steg bestimmt und der Mittelwert als finale Dicke verwendet. Die Prüfkörper wurden mindestens 24 h vor der Messung bei  $23 \pm 2 \text{ °C}$  konditioniert. Die Zuggeschwindigkeit betrug  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  und der Vorzug entsprach einem Wert von  $0.1 \% - 0.01 \%$  der Maximalkraft. Der E-Modul wurde aus der Steigung im linearen Bereich ermittelt. Alle Serien bestanden aus mindestens 5 Einzelmessungen, wobei sich die Ergebnisse aus dem arithmetischen Mittel der Einzelmessungen zusammensetzen. Das Programm testXpert II wurde zur Auswertung verwendet.

## 8.4 Generelle Arbeitsweise

Alle synthetischen Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre ( $\sim 0.05$  bar Überdruck), in vorher unter Vakuum ( $< 5 \cdot 10^{-2}$  mbar) ausgeheizten Glasgeräten, unter Verwendung von Standard-SCHLENK-Technik durchgeführt.<sup>336</sup>

**Silanisierung der Polymerisationsgefäße:** Die Polymerisationsgefäße wurden mit Dichlordimethylsilan oder Chlortrimethylsilan (2 – 5 mL) für 5 min gewaschen. Die Gefäße wurden entleert, zweimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und mindestens 1 h bei 80 °C getrocknet.

### Polykondensationsaufbau:

Die Polykondensationen im kleinen Maßstab ( $< 12$  g) wurden in einem Schenkrohr, bestückt mit einem magnetischen Rührer und einer Kondensationsbrücke, durchgeführt. Der Auslass der Kondensationsbrücke wurde mit dem Argon-Vakuum-Wechselrechen (SCHLENK-line) verbunden.

Die Polykondensationen im großen Maßstab ( $> 35$  g) wurden in einem Dreihalskolben, bestückt mit einem mechanischen Rührer, einer Kondensationsbrücke und einem Stopfen, durchgeführt. Der Auslass der Kondensationsbrücke wurde mit der SCHLENK-line verbunden (Abbildung 100).

Zum Heizen der Reaktionsmischungen wurde eine eutektische Salzschnmelze aus Natriumnitrat (7 wt-%), Natriumnitrit (40 wt-%) und Kaliumnitrat (53 wt-%) verwendet.<sup>337</sup>

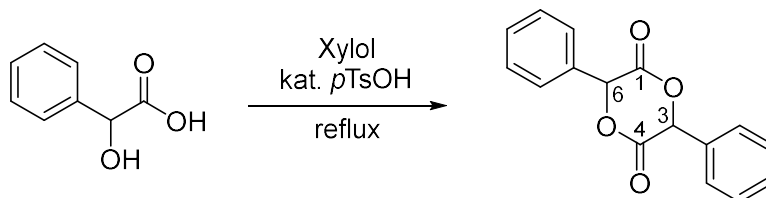


Abbildung 100: Lichtbildaufnahme des Polykondensationsaufbaus der Reaktionen in großem Maßstab ( $> 35$  g).

## 8.5 Synthese

### 8.5.1 Synthese von *meso*-Mandelid

Beispielsynthese



DL-Mandelsäure (15,00 g, 98.57 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (509.2 mg, 2.957 mmol, 3 mol-%) wurden in Xylol (1.5 L) gelöst. Die Lösung wurde 3 d an einem Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Mandelid (0.05:1; *meso:rac*) wurde als farbloser Feststoff (Ausbeute: 3.82 g, 29 %) erhalten. Das Filtrat wurde mit wässr. ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 × 100 mL) und wässr. ges. NaCl-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Mandelid (1:0.08; *meso:rac*) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde in Xylol (750 mL) gelöst und 5 min auf 120 °C erhitzt. Die Lösung wurde bei vermindertem Druck eingengt, bis Feststoff ausfiel, auf 0 °C gekühlt und kalt filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Mandelid (1:0.01; *meso:rac*) wurde als blassgelber Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde aus Ethylacetat umkristallisiert. Der Feststoff wurde filtriert, mit kaltem Ethylacetat (3 × 20 mL) gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Mandelid (1:0.01; *meso:rac*) wurde als farbloser Feststoff (0.93 g, 7 %) erhalten.

$T_m = 138\text{ °C}$

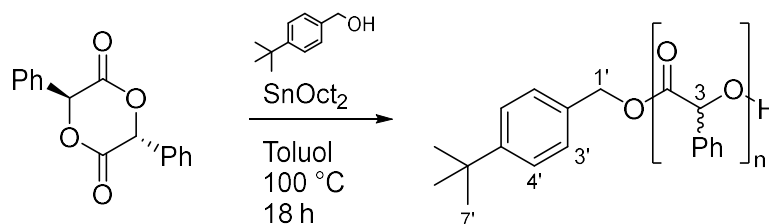
**DIP-MS** (m/z): EI [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: 268.07, gefunden 268.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)** δ = 7.40–7.62 (m, 10 H, Ar-*H*), 6.61 (s, 2 H, *rac*-3-CH, *rac*-6-CH), 6.46 (s, 2 H, *meso*-3-CH, *meso*-6-CH) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>219,249</sup>

## 8.5.2 Synthese von Poly(mandelid) (PMA)

## PMA-1



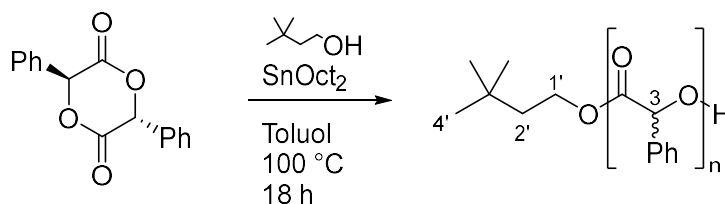
Eine Lösung aus Mandelid (400 mg, 1.49 mmol), Toluol (1.3 mL), SnOct<sub>2</sub>-Lösung (0.08 mL, 7.5 μmol Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.5 mol-% bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) und 4-*tert*-Butylbenzylalkohol-Lösung (0.15 mL, 14.9 μmol 4-*tert*-Butylbenzylalkohol, 1.0 mol-% bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) wurden zum Entgasen 3 *fpt*-Zyklen unterzogen. Die Lösung wurde unter Rühren 18 h auf 100 °C erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (1.5 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert. Die Lösung wurde in kaltem Methanol gefällt, filtriert und im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der weiße Feststoff (179 mg, 45 %) wurde in Dichlormethan (1 mL) gelöst, filtriert (PTFE, 0.2 μm), in kaltem Methanol gefällt, filtriert und im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Umsatz = 95 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 6.82–7.57 (m, 5 H, Ph-*H*), 6.03–6.30 (m, 1 H, 3-*CH*), 5.20–5.30 (m, *OH*), 1.21–1.25 (m, 7'-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

Verunreinigt durch δ = 7.49 (Mandelid), 5.76 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.46 (*meso*-Mandelid) ppm.

## PMA-2



Eine Lösung aus Mandelid (400 mg, 1.49 mmol), Toluol (1.3 mL), SnOct<sub>2</sub>-Lösung (0.08 mL, 7.5 μmol Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.5 mol-% bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) und 3,3-Dimethyl-1-butanol-Lösung (0.15 mL, 14.9 μmol 3,3-Dimethyl-1-butanol, 1.0 mol-% bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) wurden zum Entgasen 3 *fpt*-Zyklen unterzogen. Die Lösung wurde unter Rühren 18 h auf 100 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand



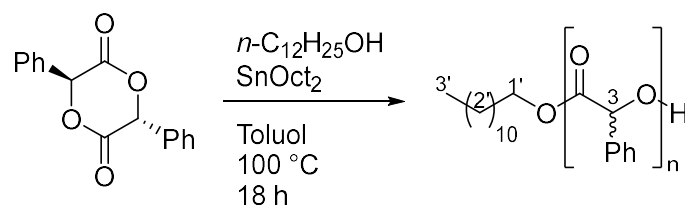
in Dichlormethan (1 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET, 0.4  $\mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in kaltem Methanol gefällt, filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ) und im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der weiße Feststoff (271 mg, 68 %) wurde in Dichlormethan gelöst, filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ), in kaltem Methanol gefällt und im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Umsatz = 95 %.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )**  $\delta$  = 6.82–7.57 (m, 5 H, Ph-*H*), 6.03–6.30 (m, 1 H, 3-*CH*), 5.20–5.30 (m, *OH*), 3.98–4.06 (m, 1'-*CH*<sub>2</sub>), 1.20–1.35 (m, 2'-*CH*<sub>2</sub>), 0.71–0.80 (m, 4'-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

Verunreinigt durch  $\delta$  = 7.49 (Mandelid), 5.76 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.61 (*rac*-Mandelid) ppm.

### PMA-3



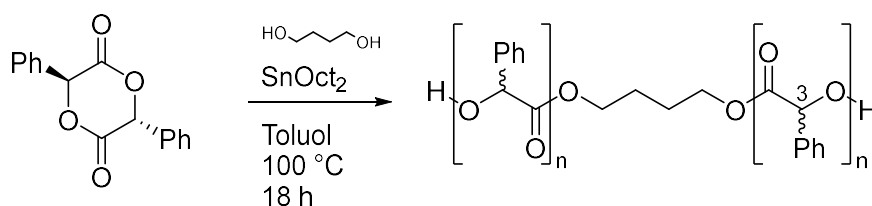
Eine Lösung aus Mandelid (400 mg, 1.49 mmol), Toluol (1.3 mL), 1-Dodecanol-Lösung (0.15 mL, 14.9  $\mu\text{mol}$  1-Dodecanol, 1.0 mol-% bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) und  $\text{SnOct}_2$ -Lösung (0.08 mL, 3  $\mu\text{mol}$  Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.2 mol-% bezüglich Mandelid, 0.04 M in Toluol) wurden zum Entgasen 3 *fpt*-Zyklen unterzogen. Die Lösung wurde unter Rühren 18 h auf 100 °C erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (1.5 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET, 0.4  $\mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in kaltem Methanol (40 mL) gefällt, filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ) und im Vacuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff (0.275 mg, 69 %) erhalten.

$t_{\text{RK1}}$  = 16 h, Umsatz = 96 %;  $t_{\text{RK2}}$  = 18 h, Umsatz = 97 %.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )**  $\delta$  = 6.80–7.60 (m, 5 H, Ph-*H*), 6.03–6.30 (m, 1 H, 3-*CH*), 0.97–1.43 (m, 2'-*CH*<sub>2</sub>), 0.84 (m, 3'-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

Verunreinigt durch  $\delta$  = 7.49 (Mandelid), 6.45 (*meso*-Mandelid) ppm.

## PMA-4



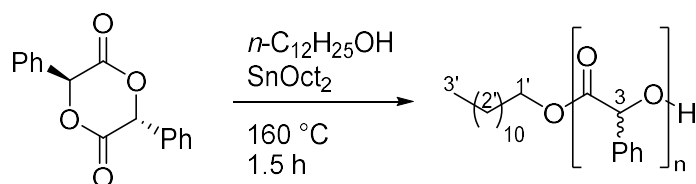
Eine Lösung aus Mandelid (400 mg, 1.49 mmol), Toluol (1.3 mL), 1,4-Butandiol-Lösung (0.08 mL, 8.0  $\mu\text{mol}$  1,4-Butandiol, 1.1 mol-% OH-Gruppen bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) und  $\text{SnOct}_2$ -Lösung (0.08 mL, 3.2  $\mu\text{mol}$  Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.2 mol-% bezüglich Mandelid, 0.04 M in Toluol) wurden zum Entgasen 3 *fpt*-Zyklen unterzogen. Die Lösung wurde unter Rühren 18 h auf 100 °C erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (1.5 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET, 0.4  $\mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in kaltem Methanol (40 mL) gefällt, filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ) und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff (0.294 mg, 74 %) erhalten.

Umsatz: 94 %

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 6.98–7.60 (m, 5 H, Ph-*H*), 6.08–6.26 (m, 1 H, 3-*CH*) ppm.

Verunreinigt durch  $\delta$  = 7.49 (Mandelid), 6.61 (*rac*-Mandelid), 6.45 (*meso*-Mandelid) ppm.

## PMA-5



Zu Mandelid (1.3416 g, 5.001 mmol) wurde 1-Dodecanol-Lösung (0.20 mL, 20  $\mu\text{mol}$  1-Dodecanol, 0.004 mol-% bezüglich Mandelid, 0.1 M in Toluol) und  $\text{SnOct}_2$ -Lösung (0.10 mL, 4  $\mu\text{mol}$  Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.0008 mol-% bezüglich Mandelid, 0.04 M in Toluol) zugegeben und Toluol bei Raumtemp. im Vakuum entfernt. Das Gemisch wurde unter Rühren 1.5 h auf 160 °C erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (6 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ). Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ). Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand in Dichlormethan (2.0 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET, 0.4  $\mu\text{m}$ ).

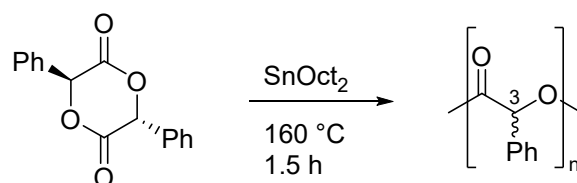
Die Lösung wurde in kaltem Methanol (40 mL) gefällt, der Feststoff filtriert (PTFE,  $\text{\O} = 0.2 \mu\text{m}$ ) und im Vakuum bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff (717 mg, 53 %) erhalten (enthält Spuren von *meso*-Mandelid). Der Feststoff wurde in Dichlormethan (2.0 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET,  $1.2 \mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in Methanol (60 mL) gefällt, der Feststoff filtriert (PTFE,  $0.2 \mu\text{m}$ ) und im Vacuum bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff (603 mg, 45 %) erhalten.

$t = 0.5 \text{ h}$ , Umsatz = 78 %;  $t = 1.0 \text{ h}$ , Umsatz = 84 %;  $t = 1.5 \text{ h}$ , Umsatz = 86 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 6.97\text{--}7.58$  (m, 5 H, Ph-*H*),  $6.03\text{--}6.29$  (m, 1 H, 3-*CH*),  $0.97\text{--}1.30$  (m, 2'-*CH*<sub>2</sub>) ppm.

Verunreinigt durch  $\delta = 7.49$  (Mandelid),  $6.45$  (*meso*-Mandelid) ppm.

### PMA-6



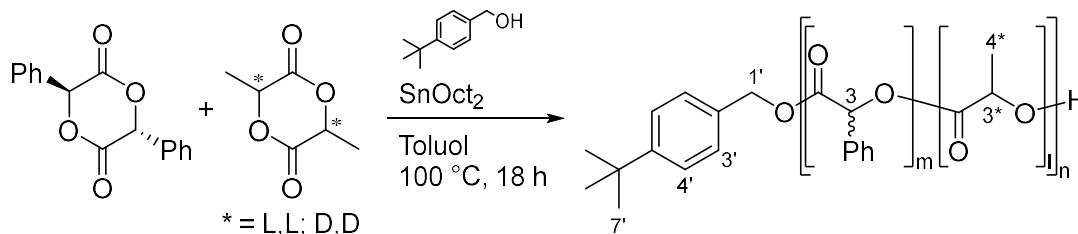
Zu Mandelid (1.3416 g, 5.001 mmol) wurde  $\text{SnOct}_2$ -Lösung (0.10 mL, 4  $\mu\text{mol}$  Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.0008 mol-% bezüglich Mandelid, 0.04 M in Toluol) zugegeben und Toluol bei Raumtemp. im Vakuum entfernt. Das Gemisch wurde unter Rühren 1.5 h auf  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (6 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (PTFE,  $0.2 \mu\text{m}$ ). Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (3 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (PTFE,  $0.2 \mu\text{m}$ ). Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand in Dichlormethan (2.0 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET,  $0.4 \mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in kaltem Methanol (40 mL) gefällt, der Feststoff filtriert (PTFE,  $\text{\O} = 0.2 \mu\text{m}$ ) und im Vakuum bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff (662 mg, 49 %) erhalten (enthält Spuren von *meso*-Mandelid). Der Rückstand in Dichlormethan (2.0 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET,  $1.2 \mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in Methanol (80 mL) gefällt, der Feststoff filtriert (PTFE,  $0.2 \mu\text{m}$ ) und im Vakuum bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid) wurde als farbloser Feststoff (536 mg, 40 %) erhalten.

$t = 0.5 \text{ h}$ , Umsatz = 43 %;  $t = 1.0 \text{ h}$ , Umsatz = 60 %;  $t = 1.5 \text{ h}$ , Umsatz = 67 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 6.97\text{--}7.58$  (m, 5 H, Ph-*H*), 6.05–6.29 (m, 1 H, 3-*CH*) ppm.

Verunreinigt durch  $\delta = 7.49$  (Mandelid), 6.61 (*rac*-Mandelid), 6.45 (*meso*-Mandelid) ppm.

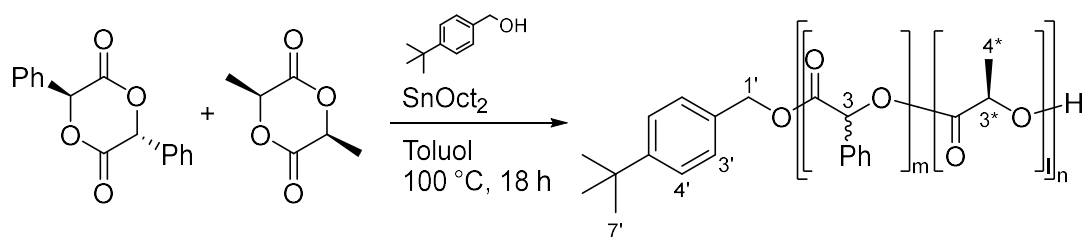
### 8.5.3 Synthese von Poly(mandelid-*co*-DL-lactid)



Eine Lösung aus Mandelid (200 mg, 0.75 mmol), DL-Lactid (107.8 mg, 0.75 mmol), Toluol (1.3 mL),  $\text{SnOct}_2$ -Lösung (0.08 mL, 7.5  $\mu\text{mol}$  Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.5 mol-% bezüglich Monomer, 0.1 M in Toluol) und 4-*tert*-Butylbenzylalkohol-Lösung (0.15 mL, 14.9  $\mu\text{mol}$  4-*tert*-Butylbenzylalkohol, 1.0 mol-% gegenüber Monomer, 0.1 M in Toluol) wurden zum Entgasen 3 *fpt*-Zyklen unterzogen. Die Lösung wurde unter Rühren 18 h auf 100 °C erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (1.5 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid filtriert (Spritzenfilter, PET, 0.4  $\mu\text{m}$ ). Die Lösung wurde in kaltem Methanol gefällt, filtriert (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ ) und im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid-*co*-DL-lactid) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Umsatz = 96 %; Umsatz(Mandelid) = quant.; Umsatz(DL-Lactid) = 92 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta = 7.00\text{--}7.60$  (m, 5 H, Ph-*H*), 6.00–6.35 (m, 1 H, 2-*CH*), 4.89–5.35 (m, 1 H, 3\*-*CH*), 0.80–1.60 (m, 3 H, 4\*-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

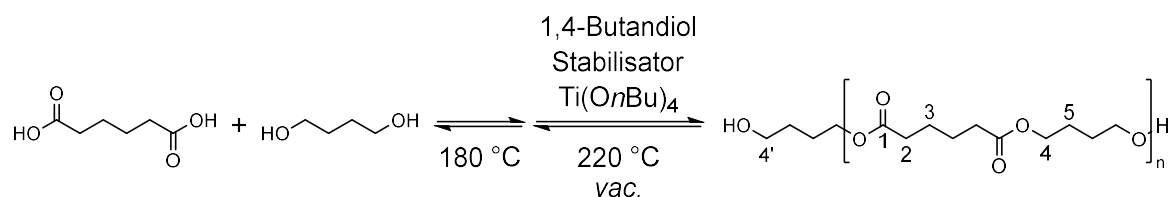
8.5.4 Synthese von Poly(mandelid-*co*-L-lactid)

Eine Lösung aus Mandelid (200 mg, 0.75 mmol), L-Lactid (107.8 mg, 0.75 mmol), Toluol (1.3 mL), SnOct<sub>2</sub>-Lösung (0.08 mL, 7.5 µmol Zinn(II)-2-ethylhexanoat, 0.5 mol-% bezüglich Monomer, 0.1 M in Toluol) und 4-*tert*-Butylbenzylalkohol-Lösung (0.15 mL, 14.9 µmol 4-*tert*-Butylbenzylalkohol, 1.0 mol-% bezüglich Monomer, 0.1 M in Toluol) wurden zum Entgasen 3 *fpt*-Zyklen unterzogen. Die Lösung wurde unter Rühren 18 h auf 100 °C erhitzt und auf Raumtemp. abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (1.5 mL) aufgenommen und unlösliches *rac*-Mandelid (Spritzenfilter, PET, 0.4 µm) filtriert. Die Lösung wurde in kaltem Methanol gefällt, filtriert (PTFE, 0.2 µm) und im Vakuum bei Raumtemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(mandelid-*co*-L-lactid) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Umsatz = 90 %; Umsatz(Mandelid) = 98 %; Umsatz(L-Lactid) = 81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 7.02–7.60 (m, 5 H, Ph-*H*), 6.00–6.35 (m, 1 H, 3-*CH*), 4.89–5.35 (m, 3\*-*CH*), 85–1.55 (m, 4\*-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

## 8.5.5 Synthese von Poly(butylendipat) unter Variation des Stabilisators



Adipinsäure (4.3842 g, 30.000 mmol) und 1,4-Butandiol (3.18 mL, 3.24 g, 36.0 mmol, 1.2 eq.) wurden unter Rühren für 4 h bei 180 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. Stabilisator (Mengen s. Tabelle 24) und Titan-tetrabutanolat (10.2 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol) in 1,4-Butandiol (0.27 mL, 0.27 g, 3.0 mmol, 0.1 eq.) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 220 °C im Vakuum für 40 h gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Rückstand in Tetrahydrofuran gelöst und in Ethanol gefällt (1:10; *V:V*). Der Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeuten wurden in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Stabilisortyp, eingesetzte Stoffmenge an Stabilisator, eingesetzte Masse an Stabilisator und Ausbeute der Polykondensationen von Adipinsäure und 1,4-Butandiol.

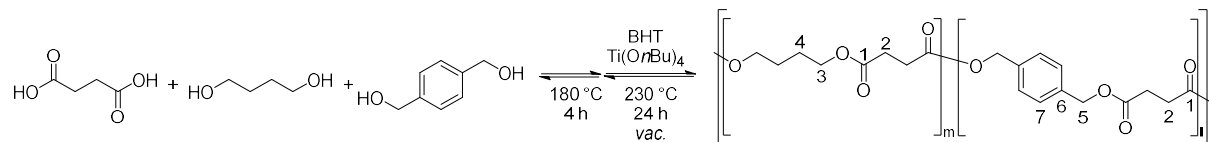
Polyester	Stabilisator	$n(\text{Stabilisator})$	$m(\text{Stabilisator})$	Ausbeute [g   %]
		[mmol]	[mg]	
PBA-1	-	-	-	4.22   60
PBA-2	BHT	0.30 <sup>a</sup>	66.1	4.72   67
PBA-3	A168	0.30 <sup>a</sup>	194.1	5.12   72
PBA-4	BHT:A168 <sup>b</sup>	0.30 <sup>a</sup>	128.1	4.74   67

<sup>a</sup>entspricht 1 mol.-% bezüglich Adipinsäure. <sup>b</sup>1:1 (*n:n*).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.00–4.16 (m, 4 H, 4-CH<sub>2</sub>), 3.66 (t, *J* = 6.2 Hz, 4'-CH<sub>2</sub>), 2.23–2.39 (m, 4 H, 2-CH<sub>2</sub>), 1.55–1.76 (m, 8 H, 3-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>) ppm.

### 8.5.6 Synthesen von Poly(1,4-butylensuccinat-*co*-1,4-benzoldimethylensuccinat) (PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S) und Poly(1,4-benzoldimethylensuccinat) (PBDMS) im kleinen Maßstab

#### PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S-S

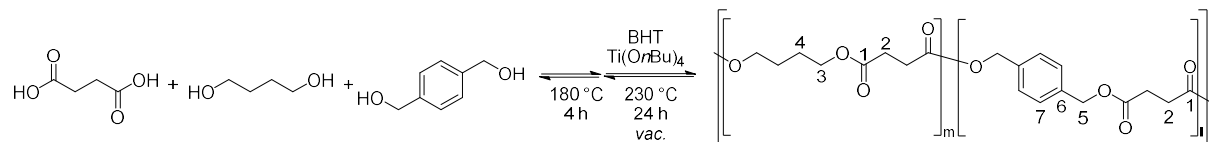


Bernsteinsäure (3,5429 g, 30.002 mmol), 1,4-Butandiol (2.54 mL, 2.59 g, 28.8 mmol, 0.96 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (0.8291 g, 5.999 mmol, 0.2 eq.) wurden unter Rühren für 4 h auf 180 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (66.1 mg, 0.3 mmol, 1 mol-%) und eine Lösung aus Titantrabutanolat (10,3 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol, 0.1 mol-%,) in 1,4-Butandiol (0.26 mL, 0.27 g, 0.1 eq.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (40 mL) gelöst und in Methanol (400 mL) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-*co*-1,4-benzoldimethylensuccinat) wurde als farbloser Feststoff (2.62 g, 48 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.30–7.36 (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH'', 8'-CH, 8''-CH), 5.08–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.04–4.18 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.48 (t, *J* = 6.0 Hz, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.57–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.62–1.76 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 172.3 (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.6 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

#### PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S-S



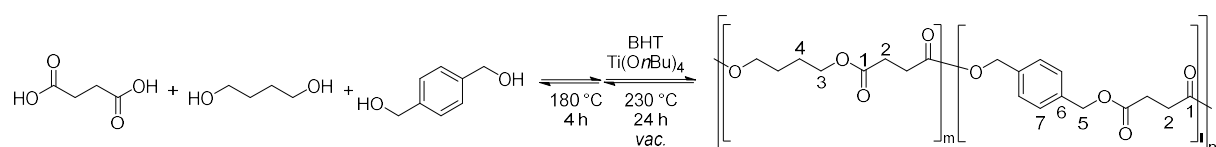
Bernsteinsäure (3,5428 g, 29.999 mmol), 1,4-Butandiol (1.91 mL, 1.95 g, 21.6 mmol, 0.48 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (1.6580 g, 11.999 mmol, 0.60 eq.) wurden unter Rühren für 4 h auf 180 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (66.1 mg, 0.3 mmol, 1 mol-%) und eine Lösung aus Titantrabutanolat (10,3 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol, 0.1 mol-%) in 1,4-Butandiol (0.26 mL, 0.27 g, 0.1 eq.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und in Methanol (500 mL) gefällt.

Der farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylensuccinat) wurde als farbloser Feststoff (3.11 g, 54 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.29–7.36 (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH'', 8'-CH, 8''-CH), 5.05–5.15 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.02–4.18 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.48 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.57–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.61–1.76 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 172.3 (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.6 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

### PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S-S

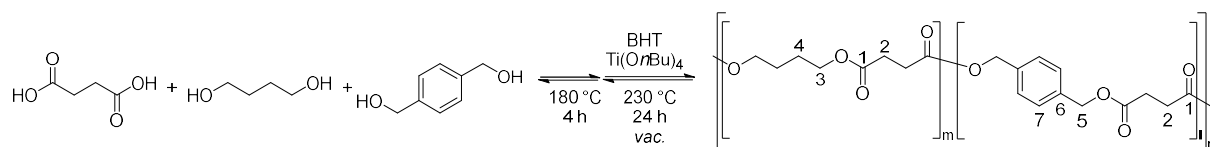


Bernsteinsäure (3,5427 g, 29.999 mmol), 1,4-Butandiol (1.27 mL, 1.30 g, 14.4 mmol, 0.48 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (2.4870 g, 18.001 mmol, 0.60 eq.) wurden unter Rühren für 4 h auf 180 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (66.1 mg, 0.3 mmol, 1 mol-%), 1,4-Benzoldimethanol (0.2487 g, 1.80 mmol, 0.06 eq.) und eine Lösung aus Titantrabutanolat (10,3 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol, 0.1 mol-%) in 1,4-Butandiol (0.11 mL, 0.11 g, 0.04 eq.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (45 mL) gelöst und in Methanol (450 mL) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylensuccinat) wurde als farbloser Feststoff (2.82 g, 47 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.28–7.38 (m, 7-CH, 7'-CH, 7''-CH<sub>2</sub>, 8'-CH, 8''-CH<sub>2</sub>), 5.06–5.15 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.02–4.18 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.47 (t, J = 6.0 Hz, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.57–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.61–1.76 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 172.3 (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.6 (7-C), 128.3 (7-C), 66.2 (5-C), 64.3 (3-C), 29.1 (2-C), 25.3 (4-C) ppm.

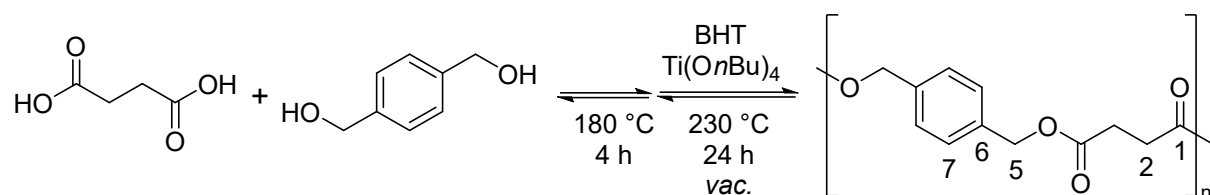


**PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S-S**

Bernsteinsäure (3,5426 g, 29.999 mmol), 1,4-Butandiol (0.64 mL, 0.65 g, 7.24 mmol, 0.24 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (3.3158 g, 24.000 mmol, 0.80 eq.) wurden unter Rühren für 4 h auf 180 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (66.1 mg, 0.3 mmol, 1 mol-%) und eine Lösung aus Titantrabutanolat (10,3 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol, 0.1 mol-%) in 1,4-Butandiol (0.26 mL, 0.27 g, 0.1 eq.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (40 mL) gelöst und in Methanol (400 mL) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (4.20 g, 67 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.28–7.38 (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH''), 8'-CH, 8'-CH), 5.06–5.15 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.03–4.17 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.47 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.58–2.74 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.61–1.76 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 172.3 (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.6 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

**PBDMS-S**

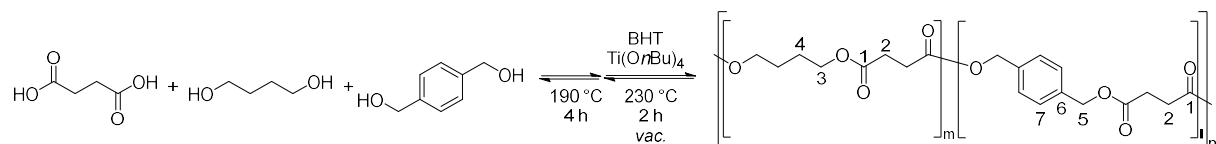
Bernsteinsäure (3,5427 g, 29.999 mmol) und 1,4-Benzoldimethanol (4.1450 g, 30.001 mmol, 1.00 eq.) wurden unter Rühren für 4 h auf 180 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (66.1 mg, 0.3 mmol, 1 mol-%), 1,4-Benzoldimethanol (0.4146 g, 3.000 mmol, 0.10 eq.) und Titantrabutanolat (10,3 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (40 mL) gelöst und in Methanol (400 mL) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (4.36 g, 66 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 7.28–7.38 (m, 7-CH, 7'-CH, 8'-CH), 5.05–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 2.63–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.6 (7-C), 128.3 (7-C), 66.2 (5-C), 29.1 (2-C) ppm.

### 8.5.7 Synthese von Poly(1,4-butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) (PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S) und Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) (PBDMS) im großen Maßstab

#### PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S

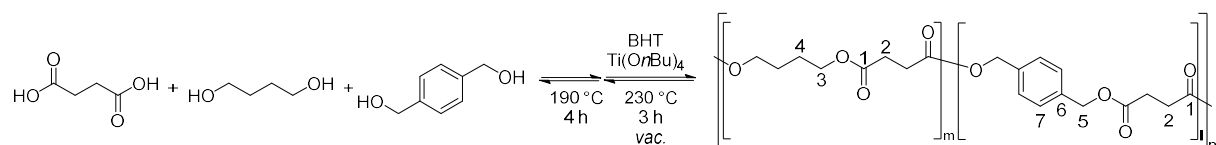


Bernsteinsäure (17.7135 g, 150.00 mmol), 1,4-Butandiol (12.75 mL, 12.97 g, 143.9 mmol, 0.96 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (4.1448 g, 30.000 mmol, 0.2 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.5 mg, 1.500 mmol, 1 mol-%) und Titantrabutanolat (0.05 mL, 49,9 mg, 0,15 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst und in Methanol (2.6 L) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (2 × 400 mL) gewaschen und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (23.09 g, 85 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.28–7.36 (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH''; 8'-CH, 8''-CH), 5.08–5.13 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.03–4.16 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.47 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.59–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.61–1.76 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 172.3 (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.5 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

#### PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S



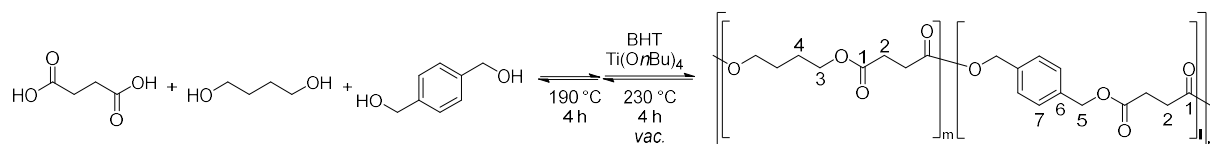
Bernsteinsäure (17.7135 g, 150.000 mmol), 1,4-Butandiol (9.54 mL, 9.73 g, 108 mmol, 0,72 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (8.2897 g, 60 mmol, 0.40 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.4 mg, 1.500 mmol, 1 mol-%) und Titantrabutanolat (0.05 mL, 50 mg, 0,15 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (180 mL) gelöst und in Methanol (2.6 L) gefällt.

Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (800 mL) gewaschen und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylensuccinat) wurde als farbloser Feststoff (25.31 g, 82 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 7.30\text{--}7.36$  (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH''), 8'-CH, 8''-CH), 5.07–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.05–4.15 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.48 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.58–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.63–1.75 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 172.3$  (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.5 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

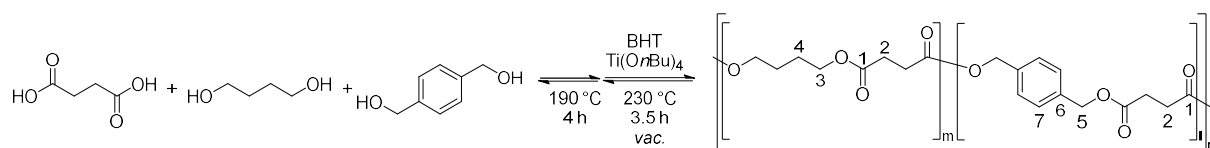
### PB<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S



Bernsteinsäure (17.7136 g, 150.000 mmol), 1,4-Butandiol (7.95 mL, 8.11 g, 90.0 mmol, 0,60 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (10.3621 g, 75.0000 mmol, 0,50 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.7 mg, 1.501 mmol, 1 mol-%) und Titantetrabutanolat (0.05 mL, 50 mg, 0,15 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 4 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (180 mL) gelöst und in Methanol (2.8 L) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (400 mL) gewaschen und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylensuccinat) wurde als farbloser Feststoff (26.37 g, 84 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 7.27\text{--}7.38$  (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH''), 8'-CH, 8''-CH), 5.04–5.15 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.02–4.18 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.48 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.56–2.74 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.62–1.77 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

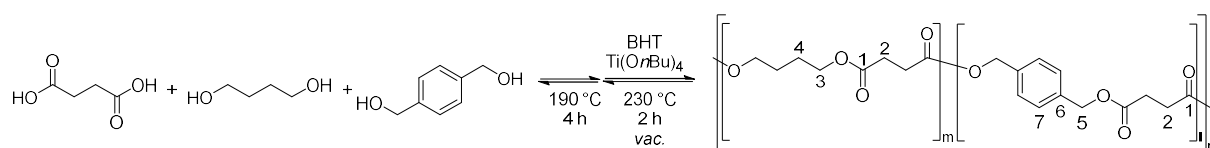
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 172.3$  (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.5 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

**PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S**

Bernsteinsäure (17.7136 g, 150.000 mmol), 1,4-Butandiol (6.36 mL, 6.49 g, 72.0 mmol, 0,48 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (12.4345 g, 90.0000 mmol, 0,60 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.6 mg, 1.500 mmol, 1 mol-%) und Titantrabutan-1-olat (0.05 mL, 49,9 mg, 0,15 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 3.5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst und in Methanol (2.6 L) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (400 mL) gewaschen und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (27.77 g, 86 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.28–7.38 (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH'', 8'-CH, 8''-CH), 5.05–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.02–4.16 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.48 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.56–2.74 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.61–1.78 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 172.3 (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.5 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

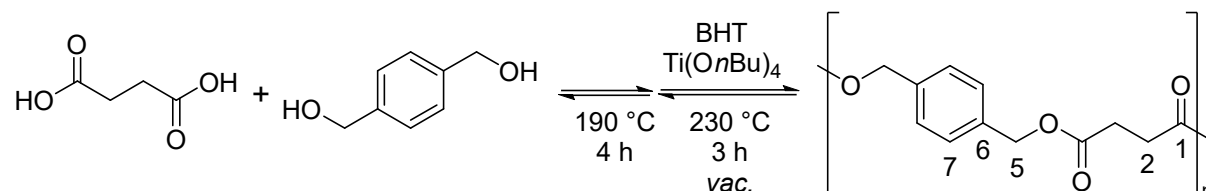
**PB<sub>20</sub>BDM<sub>80</sub>S**

Bernsteinsäure (17.7135 g, 150.000 mmol), 1,4-Butandiol (2,90 mL, 2.95 g, 32.7 mmol, 0,22 eq.) und 1,4-Benzoldimethanol (18.2371 g, 132.000 mmol, 0,88 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.4 mg, 1.500 mmol, 1 mol-%) und Titantrabutan-1-olat (0.05 mL, 50 mg, 0,15 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst und in Methanol (2.6 L) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (600 mL) gewaschen und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butylensuccinat-co-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (30.10 g, 90 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta = 7.30\text{--}7.36$  (m, 7-CH, 7'-CH, 7-CH'', 8'-CH, 8''-CH), 5.06–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 10''-CH<sub>2</sub>), 4.05–4.14 (m, 3-CH<sub>2</sub>), 3.48 (t, 3''-CH<sub>2</sub>), 2.59–2.72 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 1.63–1.73 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta = 172.3$  (1-C), 172.2 (1-C), 172.1 (1-C), 172.0 (1-C), 135.9 (6-C), 128.5 (7-C), 128.2 (7-C), 66.1 (5-C), 64.2 (3-C), 29.1 (2-C), 29.0 (2-C), 25.2 (4-C) ppm.

### PBDMS

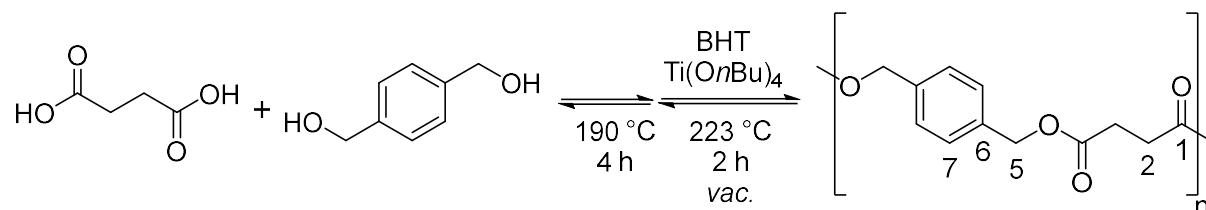


Bernsteinsäure (17.7135 g, 150.000 mmol) und 1,4-Benzoldimethanol (23.2109 g, 168.000 mmol, 1.12 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.5 mg, 1.500 mmol, 1 mol-%) und Titantrabutan-1-olat (0.05 mL, 50 mg, 0,15 mmol, 0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 230 °C für 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (180 mL) gelöst und in Methanol (2.6 L) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (400 mL) gewaschen und im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (31.50 g, 95 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta = 7.28\text{--}7.38$  (m, 7-CH, 7'-CH, 8'-CH), 5.05–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 2.63–2.74 (m, 2-CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta = 172.0$  (1-C), 135.9 (6-C), 128.6 (7-C), 128.2 (7-C), 66.2 (5-C), 29.1 (2-C) ppm.

### PBDMS-2



Bernsteinsäure (17.7135 g, 150.000 mmol) und 1,4-Benzoldimethanol (22.7964 g, 165.000 mmol, 1.1 eq.) wurden unter mechanischem Rühren (240 rpm) für 4 h auf 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (330.5 mg, 1.500 mmol, 1 mol-%) und Titantrabutan-1-olat (0.05 mL, 51 mg, 0,15 mmol,

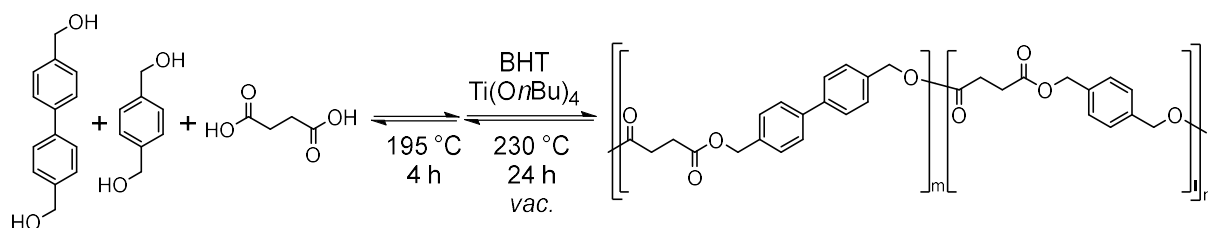
0.1 mol-%) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 223 °C für 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst und in Methanol (2.6 L) gefällt. Der farblose Feststoff wurde filtriert, mit Methanol (2 × 400 mL) gewaschen und im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (27.21 g, 82 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.28–7.38 (m, 7-CH, 7'-CH, 8'-CH), 5.05–5.14 (m, 5-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 10'-CH<sub>2</sub>), 2.63–2.74 (m, 2-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 172.1 (1-C), 135.9 (6-C), 128.7 (7-C), 128.2 (7-C), 66.2 (5-C), 29.1 (2-C) ppm.

### 8.5.8 Synthese von Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-*co*-1,4-benzoldimethylensuccinat) (PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S) und Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat) (PBPS)

#### PBP<sub>25</sub>BDM<sub>75</sub>S

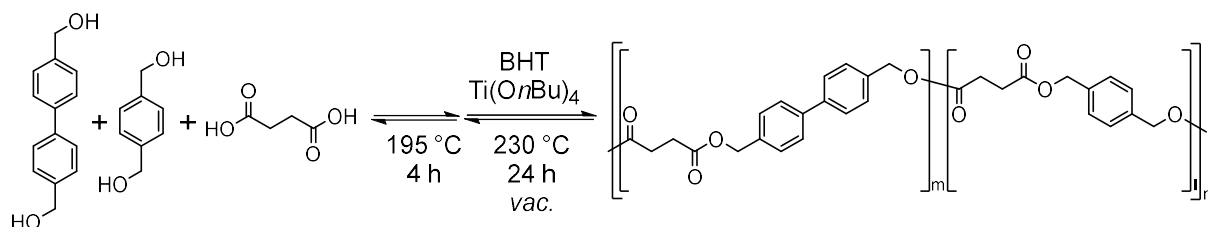


Bernsteinsäure (3.5427 g, 30.000 mmol), 1,4-Benzoldimethanol (3.1086 g, 22.500 mmol, 0.75 eq.) und 4,4'-Biphenyldimethanol (1.6070 g, 7.5000 mmol, 0.25 eq.) wurden für 4 h unter Rühren auf 195 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (66.11 mg, 0.3000 mmol, 1 mol-%), Titantetrabutanolat (10.3 µL, 0.030 mmol, 0.1 mol-%) und 1,4-Benzoldimethanol (0.0691 g, 0.5000 mmol, 0.025 eq.) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 24 h gerührt. Der Rückstand wurde in Hexafluorisopropanol (70 mL) über 24 h gelöst, gefiltert und unter Rühren in Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-*co*-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (0.30 g, 4 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.28–7.62 (m, ArBP-CH, ArBDM-CH), 5.13–5.18 (m, 3-CH<sub>2</sub>, 3'-CH<sub>2</sub>, 3''-CH<sub>2</sub>), 5.06–5.13 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4'-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 5''-CH<sub>2</sub>, 6''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 6'-CH<sub>2</sub>), 2.65–2.75 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.39 (s), 2.32 (s) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 172.2, 172.1, 140.7, 138.4, 135.9, 135.2, 135.0, 128.8, 128.5, 128.3, 128.0, 127.9, 127.3, 127.2, 71.8, 66.4, 66.3, 66.2, 29.2, 29.3 ppm.

#### PBP<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S



Bernsteinsäure (2.3618 g, 20.000 mmol), 1,4-Benzoldimethanol (1.3816 g, 10.000 mmol, 0.5 eq.) und 4,4'-Biphenyldimethanol (2.1426 g, 10.000 mmol, 0.5 eq.) wurden für 4 h unter Rühren auf 195 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (44.06 mg, 0.2000 mmol, 1 mol-%), Titantetrabutanolat (6.9 µL, 0.02 mmol, 0.1 mol-%) und 1,4-Benzoldimethanol (0.1382 g, 1.0 mmol, 0.05 eq.) wurden

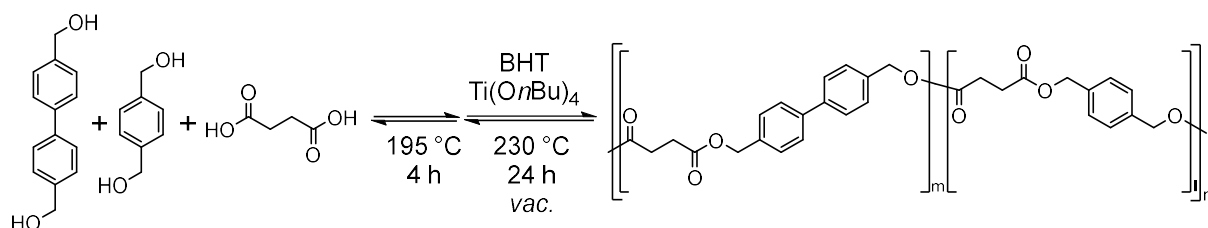


hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 24 h gerührt. Der Rückstand wurde in Hexafluorisopropanol (30 mL) über 24 h gelöst und in Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-*co*-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (3.19 g, 62 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 7.28–7.60 (m, Ar<sub>BP</sub>-CH, Ar<sub>BDM</sub>-CH), 5.14–5.17 (m, 3-CH<sub>2</sub>, 3'-CH<sub>2</sub>, 3''-CH<sub>2</sub>), 5.06–5.13 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4'-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 5''-CH<sub>2</sub>, 6''-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 6'-CH<sub>2</sub>), 2.65–2.74 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.39 (s), 2.32 (s) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 172.1, 172.0, 140.6, 135.9, 135.2, 135.0, 134.8, 129.3, 129.0, 128.7, 128.4, 128.2, 127.8, 127.6, 126.8, 126.7, 66.3, 66.2, 29.2, 29.1 ppm.

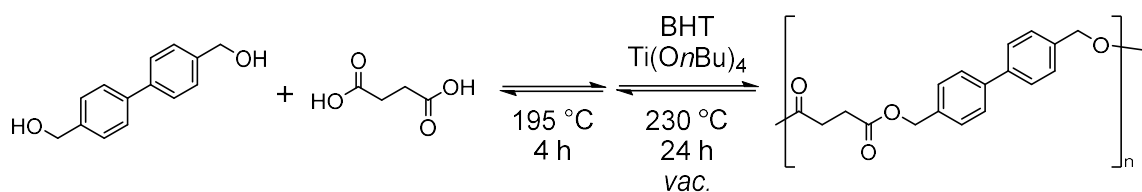
### PBP<sub>75</sub>BDM<sub>25</sub>S



Bernsteinsäure (2.3618 g, 20.000 mmol), 1,4-Benzoldimethanol (0.6908 g, 5.0000 mmol, 0.25 eq) und 4,4'-Biphenyldimethanol (3.2139 g, 15.000 mmol, 0.75 eq.) wurden für 4 h unter Rühren auf 195 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (44.06 mg, 0.2000 mmol, 1 mol-%), Titan-tetrabutanolat (6.9  $\mu$ L, 0.02 mmol, 0.1 mol-%) und 1,4-Benzoldimethanol (0.0691 g, 0.5000 mmol, 0.025 eq.) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 24 h gerührt. Der Rückstand wurde in Hexafluorisopropanol (30 mL) über 24 h gelöst, gefiltert und in Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-*co*-1,4-benzoldimethylsuccinat) wurde als farbloser Feststoff (4.15 g, 75 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 7.29–7.64 (m, Ar<sub>BP</sub>-CH, Ar<sub>BDM</sub>-CH), 5.13–5.20 (m, 3-CH<sub>2</sub>, 3'-CH<sub>2</sub>, 3''-CH<sub>2</sub>), 5.07–5.13 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 4'-CH<sub>2</sub>, 4''-CH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 5''-CH<sub>2</sub>, 6''-CH<sub>2</sub>), 4.53 (s, 6'-CH<sub>2</sub>), 2.65–2.76 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.39 (s), 2.32 (s) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 172.2, 172.1, 140.9, 140.6, 140.0, 137.6, 135.9, 135.0, 134.8, 130.4, 129.6, 128.8, 128.4, 128.3, 128.0, 127.7, 127.6, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 71.9, 66.4, 66.3, 66.2, 29.2, 29.1 ppm.

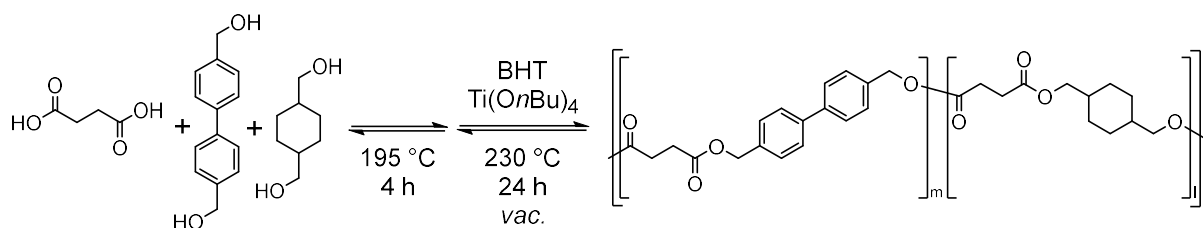
**PBPS**

Bernsteinsäure (2.3618 g, 20.000 mmol) und 4,4'-Biphenyldimethanol (4.2852 g, 20.000 mmol, 1.1 eq.) wurden für 4 h unter Rühren auf 195 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (44.06 mg, 0.2000 mmol, 1 mol-%), Titan-tetrabutanolat (6.9 µL, 0.02 mmol, 0.1 mol-%) und 4,4'-Biphenyldimethanol (0.4285 g, 2.000 mmol, 0.1 eq.) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 24 h gerührt. Der Rückstand wurde in Hexafluorisopropanol (30 mL) über 24 h gelöst und in Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat) wurde als leicht gelblicher Feststoff (4.02 g, 68 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, HFIP, CDCl<sub>3</sub> Koaxialrohr)** δ = 7.29–7.82 (m, Ar-CH), 5.12–5.22 (m, 3-CH<sub>2</sub>, 3'-CH<sub>2</sub>), 2.77–2.85 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.39–2.43 (m) ppm.

Intensive Lösungsmittelsignale bei δ = 4.10–4.82 (HFIP) überdecken möglicherweise Signale.

### 8.5.9 Synthese von Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-co-1,4-cyclohexandimethylsuccinat) (PBP<sub>95</sub>Cy<sub>5</sub>S)

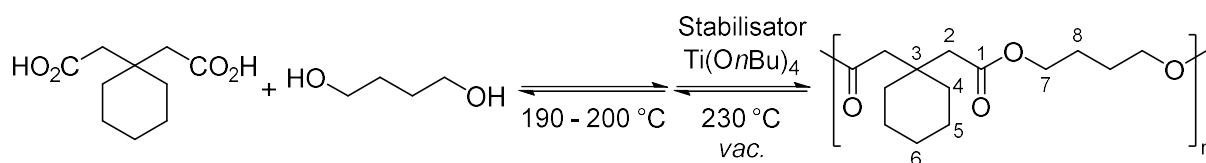


Bernsteinsäure (1.4171 g, 12.000 mmol), 4,4'-Biphenyldimethanol (2.4426 g, 11.400 mmol, 0.95 eq.) und 1,4-Cyclohexandimethanol (0.0865 g, 0.6 mmol, 0.05 eq.) wurden für 4 h unter Rühren auf 195 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (26.44 mg, 0.1200 mmol, 1 mol-%), Titantetrabutylat (4.2 µL, 0.01 mmol, 0.1 mol-%) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 24 h gerührt. Der Rückstand wurde in Hexafluorisopropanol (30 mL) über 24 h gelöst, gefiltert und in Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(4,4'-biphenyldimethylsuccinat-co-1,4-benzoldimethylen-succinat) wurde als farbloser Feststoff (0.50 g, 16%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, HFIP, CDCl<sub>3</sub> Koaxialrohr)**  $\delta$  = 9.84–9.90 (m, CO<sub>2</sub>H), 7.28–7.76 (m, Ar-CH), 5.09–5.27 (m, 3-CH<sub>2</sub>, 3'-CH<sub>2</sub>), 2.72–2.89 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.39–2.45 (m), 0.95–1.95 (CY-H) ppm.

Intensive Lösungsmittelsignale bei  $\delta$  = 4.10–4.94 (HFIP) überdecken möglicherweise Signale.

### 8.5.10 Synthese von Poly(butyl-1,1-cyclohexandiacetat)



In einem Schlenkrohr wurden 1,1-Cyclohexandiessigsäure (6.0069 g, 30.000 mmol) und 1,4-Butandiol (Mengen s. Tabelle 25) für 4 Stunden unter Rühren bei 190 – 200 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. Polyphosphorsäure (11.4 µL, 0.3 mmol „P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“, 0.01 eq.) und Titanterbutat-1-olat (10.3 µL, 10.2 mg, 0.03 mmol, 10<sup>-3</sup> eq.) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 40 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, in Tetrahydrofuran gelöst und in Ethanol gefällt (1:10, *V:V*). Der Rückstand wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(butyl-1,1-cyclohexandiacetat) wurde als farblose bis leicht bräunliche hochviskose Flüssigkeit erhalten.

Tabelle 25: Volumen, Masse, Stoffmenge und Äquivalente des verwendeten 1,4-Butandiol, sowie Ausbeute an Polymer.

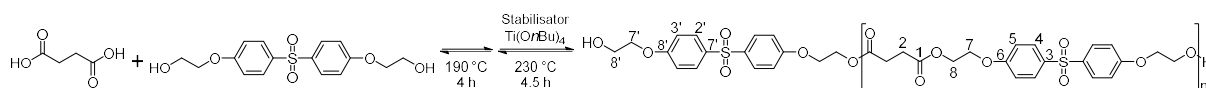
Code	<i>V</i> [mL]	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	Äquivalente	Ausbeute [g   %]
P(B-CHDAA)-1	2.71	2.76	30.1	1.0	n.b.
P(B-CHDAA)-2	3.18	3.24	36.0	1.2	5.07   65

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.00–4.12 (m, 4 H, 7-CH<sub>2</sub>), 2.48–2.56 (m, 4 H, 2-CH<sub>2</sub>), 1.60–1.76 (m, 4 H, 8-CH<sub>2</sub>), 1.35–1.55 (m, 10 H, 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>, 6-CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 172.0 (1-C), 63.5 (7-C), 41.3 (3-C), 35.7 (4-C), 35.3 (2-C), 25.8 (6-C), 25.4 (8-C), 21.5 (5-C) ppm.

Signale 2-C und 4-C sind gegebenenfalls vertauschbar.

### 8.5.11 Synthese von Poly(((sulfonylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)-succinat)



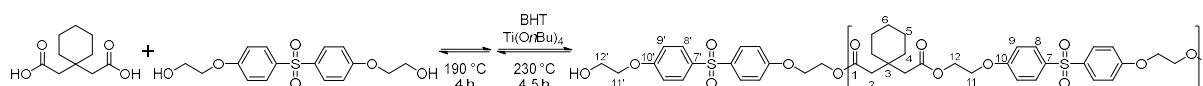
In einem Schlenkrohr wurden Bernsteinsäure (2.3618 g, 20.000 mmol) und Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon (6.7677 g, 20.000 mmol) für 4 Stunden unter Rühren bei 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (44.2 mg, 0.20 mmol, 1 mol-%) und Titanterbutat-1-olat (6.8 µL, 6.7 mg, 0.02 mmol, 0.1 mol-%) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum

für 4.5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, in Dichlormethan (40 mL) gelöst und in Ethanol gefällt (1:10, *V:V*). Der Rückstand wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(((sulfonylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)-succinat) wurde als farbloser Feststoff (5.77 g, 68 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.72\text{--}7.87$  (m, 4-CH, 4'-CH), 6.84–6.99 (m, 5-CH, 5'-CH), 4.27–4.51 (m, 8-CH<sub>2</sub>), 4.10–4.27 (m, 7-CH<sub>2</sub>), 4.03–4.10 (m, 7'-CH<sub>2</sub>), 3.89–3.96 (m, 8'-CH<sub>2</sub>), 2.56–2.68 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.22 (br. S, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 172.1$  (1-C), 162.3 (6'-C), 162.0 (6-C), 134.3 (3-C), 134.0 (3'-C), 129.6 (4-C), 115.0 (5-C), 69.7 (7'-C), 66.2 (7-C), 62.6 (8-C), 61.0 (8'-C), 28.9 (2-C) ppm.

### 8.5.12 Synthese von Poly(((sulfonylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)-1,1-cyclohexandiacetat)

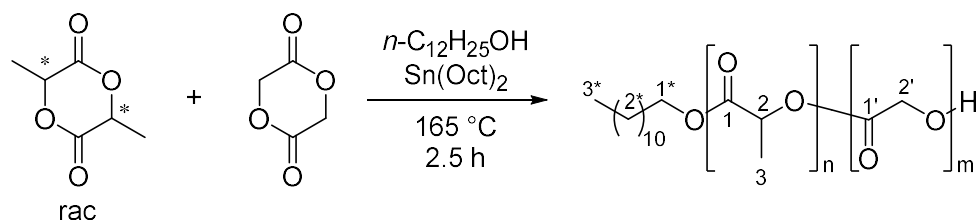


In einem Schlenkrohr wurden 1,1-Cyclohexandiessigsäure (4.0046 g, 20.000 mmol) und Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon (6.7677 g, 20.000 mmol) für 4 Stunden unter Rühren bei 190 °C erhitzt. Das während der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wurde abdestilliert. BHT (44.2 mg, 0.20 mmol, 1 mol-%) und Titantetrabutanol (6.8  $\mu$ L, 6.7 mg, 0.02 mmol, 0.1 mol-%) wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 230 °C im Vakuum für 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, in Dichlormethan (35 mL) gelöst und in Ethanol gefällt (1:20, *V:V*). Der Rückstand wurde im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(((sulfonylbis(4,1-phenylen))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)-1,1-cyclohexandiacetat) wurde als farbloser Feststoff (7.29 g, 73 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.73\text{--}7.88$  (m, 8-CH), 7.66–7.73 (d, 8'-CH), 7.78–7.00 (m, 9-CH, 9'-CH), 4.24–4.44 (m, 12-CH<sub>2</sub>), 3.99–4.24 (m, 11-CH<sub>2</sub>, 11'-CH<sub>2</sub>), 3.86–3.99 (m, 12'-CH<sub>2</sub>), 2.43–2.62 (m, 2-CH<sub>2</sub>), 2.37 (m, OH), 1.08–1.68 (m, 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>, 6-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 171.8$  (1-C), 162.4 (10'-C), 162.0 (10-C), 134.2 (7-C), 129.6 (8-C), 115.0 (9-C), 69.7 (11'-C), 66.3 (11-C), 61.9 (12-C), 61.1 (12'-C), 41.1 (3-C), 35.7 (4-C), 35.5 (2-C), 25.7 (6-C), 21.4 (5-C) ppm.

Signale 2-C und 4-C sind gegebenenfalls vertauschbar.

8.5.13 Synthese von Poly(DL-lactid-*co*-glycolid) (PLGA)

DL-Lactid, Glycolid, 1-Dodecanol, Zinn(II)-2-ethylhexanoat wurden unter Rühren auf 165 °C erhitzt. Massen, Volumina, Stoffmengen und Reaktionszeiten sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, in Chloroform gelöst, über Glaswolle filtriert, in kaltem Cyclohexan gefällt, filtriert und 48 h im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und in Methanol gefällt. Der Feststoff wurde im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Poly(DL-lactid-*co*-glycolid) wurde als farbloser Feststoff (Ausbeute siehe Tabelle 26) erhalten.

Tabelle 26: Eingesetzte Massen, Volumina und Stoffmengen der Ausgangsmaterialien, Reaktionszeiten, Umsätze und Ausbeuten der Synthesen von PLGA.

Polymer	DL-Lactid	Glycolid	1-Dodecanol	SnOct <sub>2</sub>	t [h]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	Ausbeute [g   %]
PLGA-1	2.501 g 17.35 mmol	2.013 g 17.35 mmol	20 µL 90 µmol	15 µL 45 µmol	2.5	>98	3.73   83
PLGA-2	3.501 g 24.29 mmol	2.818 g 24.29 mmol	15 µL 68 µmol	10 µL 32 µmol	2.5	>98	5.03   80
PLGA-3	30,810 g 213.77 mmol	24,812 g 213.77 mmol	0.25 mL 1.11 mmol	0.18 mL 0.56 mmol	2.0	n.b.	40.18   72

<sup>a</sup>Bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach 1 h.

PLGA-1:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.10–5.31 (m, 1 H, 2-CH), 4.74–5.00 (m, 2 H, 2'-CH<sub>2</sub>), 1.30–1.74 (m, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.20–1.30 (m, 2\*-CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, 3\*-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 169.3 (1-C), 169.1 (1-C), 166.8 (1'-C), 166.7 (1'-C), 68.8 (2-C), 60.8 (2'-C), 16.6 (3-C) ppm.

PLGA-2:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.10–5.31 (m, 1 H, 2-CH), 4.74–5.00 (m, 2 H, 2'-CH<sub>2</sub>), 1.30–1.74 (m, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.20–1.30 (m, 2\*-CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, 3\*-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 169.3 (1-C), 169.1 (1-C), 166.8 (1'-C), 166.7 (1'-C), 68.8 (2-C), 60.8 (2'-C), 16.6 (3-C) ppm.

PLGA-3:

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 5.10–5.31 (m, 1 H, 2-CH), 4.64–4.97 (m, 2 H, 2'-CH<sub>2</sub>), 1.45–1.70 (m, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.23–1.27 (m, 2\*-CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3\*-CH<sub>3</sub>) ppm.

## 8.6 Nanokomposit-Beschichtung von Polyestersubstraten

Natriumfluorohectorit (Hec,  $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) wurde über eine Synthese aus der Schmelze nach bekannter Methode in der Anorganischen Chemie I (Universität Bayreuth) hergestellt.<sup>338</sup> Hec wies eine Kationenaustauschkapazität von  $1.27 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Der Beschichtungsprozess wurde in Kooperation mit der Anorganischen Chemie I von Renee L. Timmins durchgeführt.

Hec (1 g, 1 wt-%) wurde in doppelt-destilliertem Wasser (99 g) delaminiert und in einem Überkopfschüttler über 2 d gemischt. Glycolisiertes Chitosan (GlyChit, 1 wt-%, Polymerisationsgrad  $\geq 400$ , 73 % deacetyliert) wurde in doppelt-destilliertem Wasser in einem Überkopfschüttler gemischt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Die Hec- und GlyChit-Lösung wurden in einem 1:1 Verhältnis (w:w) gemischt. Der Feststoffanteil wurde durch Zugabe von doppelt-destilliertem Wasser auf 0.7 wt-% eingestellt und über Nacht gemischt. Die Suspension wurde mit einem SpeedMixer (Hauschild GmbH & Co. KG) durch Mischen unter Vakuum (5 min, 100 mbar) entgast. Die Suspension wurde in einem vollautomatisierten Sprühbeschichtungsprozess mit einer SATA 4000 LAB HVLP 1.0 mm Lackierpistole (SATA GmbH & Co. KG) in 80 Sprühzyklen, gefolgt von 2 min Trocknung unter einer Heizlampe bei  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  nach jedem Zyklus, auf das Substrat aufgebracht.

## 8.7 Verarbeitung der Polyester

### 8.7.1 Herstellung von $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$ -, PBDMS-, PBSA-, PBS- und PBT-Filmen.

Die Polymere wurde aus Granulat durch Formpressen unter Verwendung der in Tabelle 27 aufgeführten Parameter zu Filmen verarbeitet. Nach dem Heißpressen wurden die Filme in einer Kaltpresse ( $\sim 13 \text{ kN}$ ) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$ - und PBDMS-Filme wurden vor dem Tempern für 1 – 5 d bei Raumtemperatur gelagert. Die Filme wurden in einem Ofen mit Mantelheizung über Nacht getempert und über 6 – 8 h auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Temperatur wurde mit einer Thermometersonde (Genauigkeit  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eingestellt.



Tabelle 27: Formpressparameter der Herstellung von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S-, PBDMS-, PBSA-, PBS- und PBT-Filme.

Polyester	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> <sub>Schmelzen</sub> <sup>a</sup> [min]	<i>t</i> <sub>Pressen</sub> <sup>b</sup> [min]
PB <sub>x</sub> BDM <sub>y</sub> S	130 – 180	1.0	2.0
PBDMS	180	1.0	2.0
PBS	180	1.0	2.0
PBSA	180	1.0	2.0
PBT	270	3.0	3.0

<sup>a</sup>Plattenkontakt zum Polymer ohne das Anlegen von Druck. <sup>b</sup>Pressen bei einem Druck von 5 Tonnen.

### 8.7.2 Herstellung von PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S- und PBPS-Filmen.

Die Polymere nach Aufarbeitung wurde durch Formpressen unter Verwendung der in Tabelle 28 aufgeführten Parameter zu Filmen verarbeitet. Nach dem Heißpressen wurden die Filme in einer Kaltpresse auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 28: Formpressparameter der Herstellung von PB<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S- und PBPS-Filme.

Polyester	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> <sub>Schmelzen</sub> <sup>a</sup> [min]	<i>t</i> <sub>Pressen</sub> <sup>b</sup> [min]
PB <sub>50</sub> BDM <sub>50</sub> S	170	3.0	3.0
PBPS	230	3.0	3.0

<sup>a</sup>Plattenkontakt zum Polymer ohne das Anlegen von Druck. <sup>b</sup>Pressen bei einem Druck von 5 Tonnen.

### 8.7.3 Herstellung von PLLA-PLGA-Blend-Filmen

Die Herstellung von PLLA-PLGA-Blend-Filmen erfolgte zum einen über *solvent casting* und zum anderen über eine Kombination aus Co-Präzipitation und Formpressen.

#### Solvent casting

PLLA (Ingeo Biopolymer 4043D) und PLGA-2 wurden im Verhältnis 9:1 (*w:w*) in Chloroform gelöst (2.5 wt-% Polymer). Diese Lösung wurde zum Abdampfen in silanisierte Petrischalen gegossen, welche zusätzlich mit Aluminiumfolie und einer umgedrehten Kristallisierschale abgedeckt wurden. Dabei wurde die Gesamtmasse an eingesetztem Polymer ( $m_{\text{Polymer}}$ ), unter vereinfachter Annahme der Dichte von PLLA für die resultierenden Blends, so mit Gleichung (26) berechnet, dass die resultierenden Filme nach dem Verdampfen etwa eine Dicke von 50, 100 und 150  $\mu\text{m}$  aufwiesen.

$$m_{\text{Polymer}} = \pi \cdot r^2 \cdot d \cdot \rho_{\text{PLLA}} \quad (26)$$

Dabei ist  $r$  der Radius der Petrischale,  $d$  die angepeilte Dicke des resultierenden Films und  $\rho_{\text{PLLA}} = 1.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ist die Dichte von PLLA. Nach 24 h wurde die Aluminiumfolie entfernt

und nach 72 h wurden die Filme im Vakuum bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. PLLA-Referenzfilme (PLLA-C-50/100/150) wurden nach der gleichen Methode hergestellt.

In einem analogen Verfahren wurden Blend-Filme hergestellt, wobei Chloroform durch eine Mischung aus Chloroform und Aceton im Verhältnis 80:20, 75:25 und 70:30 (*V:V*) ersetzt wurde.

### Co-Präzipitation und Formpressen

PLLA (Ingeo Biopolymer 4043D) und PLGA-2 wurden im Verhältnis 9:1 und 8:2 (*w:w*) in Chloroform gelöst (5 wt-% Polymer), in Methanol gefällt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet (Ausbeute 93 – 94 %). Das erhaltene Blendmaterial wurde durch Formpressen unter Verwendung der in Tabelle 29 aufgeführten Parameter zu Filmen verarbeitet. Nach dem Heißpressen wurden die Filme in einer Kaltpresse (~13 kN) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. PLLA-Filme wurden als Referenzmaterial direkt aus dem Granulat durch Formpressen erhalten. Die erhaltenen Filme wurden bei 120 °C für 24 h getempert und langsam abkühlen gelassen ( $< 20 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Tabelle 29: Formpressparameter der Herstellung von PLLA-PLGA-Blend-Filmen und PLLA-Filmen, sowie Filmdicke.

<b>Polyester</b>	<b><i>m</i><sub>Polymer</sub></b> <b>[g]</b>	<b>Formmaße</b> <b>[mm<sup>3</sup>]</b>	<b><i>T</i></b> <b>[°C]</b>	<b><i>t</i><sub>Schmelzen</sub><sup>a</sup></b> <b>[min]</b>	<b><i>t</i><sub>Pressen</sub><sup>b</sup></b> <b>[min]</b>	<b><math>\bar{d}</math><sup>c</sup></b> <b>[μm]</b>
B9:1-100	2.2	130×130×0.1	230	2.0	3.0	118 ± 8
B9:1-200	4.4	130×130×0.2	230	2.5	3.0	219 ± 12
B8:2-100	2.2	130×130×0.1	230	2.0	3.0	117 ± 12
B8:2-200	4.4	130×130×0.2	230	2.0	3.0	214 ± 12
PLLA-100	2.2	130×130×0.1	230	3.0	3.0	128 ± 9
PLLA-200	4.4	130×130×0.2	230	3.0	3.0	246 ± 18

<sup>a</sup>Plattenkontakt zum Polymer ohne das Anlegen von Druck. <sup>b</sup>Pressen bei einem Druck von 5 Tonnen. <sup>c</sup>Statistischer Mittelwert bestehend aus 9 Messungen von unterschiedlichen Bereichen der Filme mit Standardabweichung.

## 8.8 Abbaubarkeitsversuche der Polyester

### 8.8.1 Basische Hydrolyse-Assay

Für die basische Hydrolyse wurden schmelzgepresste Filme von  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBS, PBSA und PBT verwendet. Die Filme wurden auf  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  zurechtgeschnitten, in eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung ( $5\text{ mL}$ ,  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , deionisiertes Wasser) eingebracht und von Luftblasen befreit. Alle Proben wurden in einem KS 3000 control Inkubator (IKA) bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  und  $60\text{ rpm}$  inkubiert. Es wurden zu unterschiedlichen Zeiten Proben im Triplikate entnommen. Jede Probe wurde mit deionisiertem Wasser ( $3 \times 2\text{ mL}$ ) und Methanol ( $2\text{ mL}$ ) für je  $10\text{ min}$  gewaschen und anschließend im Vakuum bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wurde bei Proben Desintegration festgestellt, wurde die Lösung vorsichtig auf  $1\text{ mL}$  dekantiert, in ein tariertes Zentrifugengefäß ( $2\text{ mL}$ ) überführt und zentrifugiert ( $10000\text{ rpm}$ ,  $5\text{ min}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Überstand wurde abdekantiert, gefolgt von waschen mit deionisiertem Wasser ( $3 \times 1\text{ mL}$ ) und Methanol ( $1\text{ mL}$ ) für  $5\text{ min}$ , mit zentrifugieren ( $10000\text{ rpm}$ ,  $5\text{ min}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) und dekantieren nach jedem dieser Schritte. Die Proben wurden im Vakuum bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Proben wurden durch Gravimetrie, GPC, SEM und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.

### 8.8.2 Enzymatische Hydrolyse-Assay

Für die enzymatische Hydrolyse wurden schmelzgepresste Filme von  $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBS, PBSA und PBT, sowie von GlyChitHec-beschichtetem  $PB_{60}BDM_{40}S$  und PBSA verwendet. Die Filme wurden auf  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  zurechtgeschnitten, in Phosphat-Puffer-Lösung ( $4\text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7.40$ ,  $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) eingebracht, welche Esterase EL-01 und Natriumazid ( $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) enthielt und von Luftblasen befreit. Alle Proben wurden in einem KS 3000 control Inkubator (IKA) bei  $37\text{ }^\circ\text{C}$  und  $60\text{ rpm}$  inkubiert. Es wurden zu unterschiedlichen Zeiten Proben im Triplikate entnommen. Jede Probe wurde mit Methanol ( $1\text{ mL}$ ), Milli-Q Wasser ( $2 \times 1\text{ mL}$ ) und Methanol ( $1\text{ mL}$ ) für je  $5\text{ min}$  gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wurde bei Proben Desintegration festgestellt, wurde die Lösung vorsichtig auf  $1\text{ mL}$  dekantiert, in ein tariertes Zentrifugengefäß ( $2\text{ mL}$ ) überführt und zentrifugiert ( $10000\text{ rpm}$ ,  $5\text{ min}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Überstand wurde abdekantiert, gefolgt von waschen mit Methanol ( $1\text{ mL}$ ), Milli-Q Wasser ( $2 \times 1\text{ mL}$ ) und Methanol ( $1\text{ mL}$ ) für  $5\text{ min}$ , mit zentrifugieren ( $10000\text{ rpm}$ ,  $5\text{ min}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) und dekantieren nach jedem dieser Schritte. Die Proben wurden im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Proben wurden durch Gravimetrie, GPC, SEM und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Zusätzlich wurden Blindproben ohne Enzymzugabe unter denselben Bedingungen behandelt.

### 8.8.3 Kompostierung von $PB_xBDM_yS$ , PBDMS, PBS und PBSA

Der Kompost wurde von der Kompostieranlage Veolia Umweltservice Süd GmbH & Co. KG in Pegnitz (Deutschland) erhalten. Der erhaltene Kompost besteht aus etwa 50 Vol-% Bioabfall und 50 Vol-% Grünabfälle des Monats Juli, welche als Strukturmaterial dienen. Dieser wurde in offener Mietenkompostierung unter aeroben Bedingungen kompostiert. Die Mieten wurden mindestens einmal wöchentlich umgesetzt und gewässert. Nach etwa sechs Wochen wurde die Intensivrotte (Hygienisierung) eingeleitet. Die Kerntemperatur des Komposts ab Beginn der Intensivrotte wurde in Abbildung 101a aufgeführt. Eine schematische Darstellung eines Mietenquerschnitts mit Markierung des Entnahmebereichs der hier verwendeten Kompostprobe wurde ebenfalls aufgeführt. Zwei Monate nach Beginn der Hygienisierungsphase wurde die hier verwendete Kompostprobe aus dem Kern entnommen, mit einem 10 mm- und 4 mm-Sieb von Grobmaterial befreit (Abbildung 101b) und analysiert (Tabelle 30). Vor Start des Kompostierungsexperiments wurde deionisiertes Wasser zugemischt, um die gesamte Trockensubstanz auf 50 wt-% einzustellen.

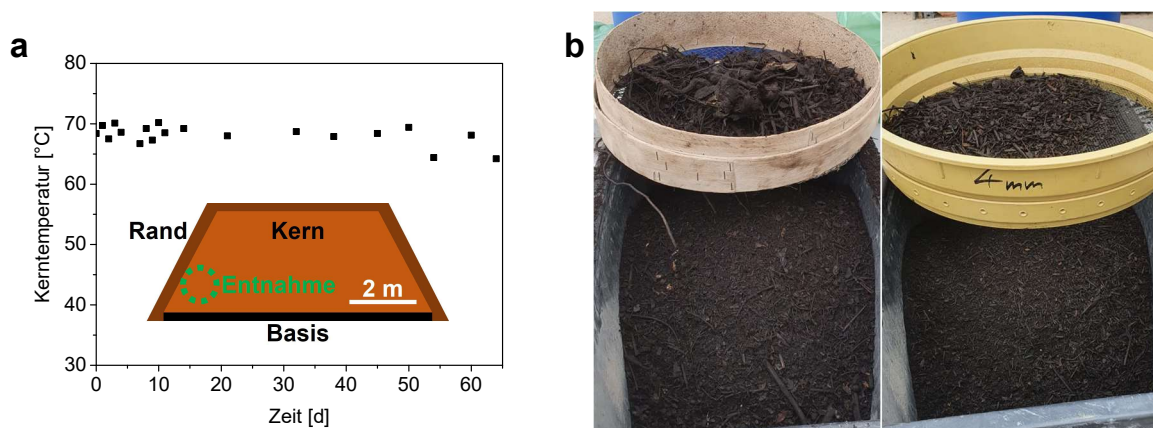


Abbildung 101: (a) Kerntemperatur-Profil der aeroben Mietenkompostierung freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der Kompostieranlage Pegnitz (Deutschland). (b) Gesiebtes Kompostmaterial (links) <10 mm und (rechts) <4 mm. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

Tabelle 30: Analyseergebnisse des Kompostmaterials &lt;4 mm.

	<b>Compost</b>
<b>pH<sup>a</sup></b>	7.4 ± 0.2
<b>Trockensubstanz<sup>b</sup> [wt-%]</b>	58.3 ± 0.2
<b>Glührückstand<sup>c</sup> [wt-%]</b>	32.6 ± 0.2
<b>C/N-Verhältnis<sup>d</sup></b>	10.4 ± 0.7
<b>gesamter C-Gehalt<sup>d</sup> [%]</b>	16 ± 2
<b>gesamter N-Gehalt<sup>d</sup> [%]</b>	1.6 ± 0.4

<sup>a</sup>Kompost (100 g) und deionisiertes Wasser 1:5 (w:w) wurden gemischt. Der pH-Wert wurde mit pH-Indikator-Teststreifen im Triplikate gemessen. Der Fehler bezieht sich auf die Genauigkeit der Teststreifen. <sup>b</sup>Die gesamte Trockensubstanz wurde aus der Gewichts-differenz zwischen einer bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe und der ursprünglichen Probe (~100 g) bestimmt. Der statistische Mittelwert von fünf Proben wurde als Ergebnis angegeben. <sup>c</sup>Der Glührückstand wurde aus der Gewichts-differenz zwischen einer bei 550 °C bis zur Gewichtskonstanz kalzinierten Probe und der ursprünglichen Probe (~100 g) bestimmt. Der statistische Mittelwert von fünf Proben wurde als Ergebnis angegeben. <sup>d</sup>Das C/N-Verhältnis, sowie der absolute C- und N-Gehalt wurde per Elementaranalyse bestimmt. Der statistische Mittelwert von fünf Proben wurde als Ergebnis angegeben.

Die kontrollierte Kompostierung wurde unter aeroben Bedingungen basierend auf DIN EN ISO 20200 durchgeführt. Dazu wurden unbeschichtete und GlyChitHec-beschichtete PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S, PBS und PBSA Filme verwendet. Die Filme wurden auf 19 mm × 25 mm (~100 mg) zugeschnitten und in 18 mm × 24 mm Rahmen eingespannt. Jeder Film wurde in Kompost (~160 g, 50 wt-% Trockensubstanz) zusammen mit einem LDPE-Film (50 µm Dicke) und einem Cellulose-Filterpapier (110 µm Dicke) der gleichen Größe als Referenz inkubiert. Der Aufbau jedes Probengefäßes wurde in Abbildung 102 dargestellt. Die Proben wurden in einer Konstantklimakammer HPP 110 (Mettler) bei 58 ± 0.5 °C und 70 ± 2 % RH des Innenraums für acht Wochen platziert. Zweimal pro Woche wurde deionisiertes Wasser den Boxen hinzugefügt, um die Trockensubstanz des Komposts auf 50 ± 5 % zu halten. In regelmäßigen Intervallen wurden Proben entnommen. Diese wurden mit Methanol, deionisiertem Wasser und nochmals mit Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Proben wurden durch GPC, SEM, DSC und optische Bildgebung analysiert. Zusätzlich wurden Kompost-Blindproben ohne inkubierte Polymer oder Referenzproben unter denselben Bedingungen behandelt.

Die Cellulose-positiv-Referenzen zeigten ähnliche Abbaueichen in jedem Probenentnahmeintervall, was ein Nachweis der Aktivität jeder Probenbox darstellte (Abbildung 103). Die LDPE-negativ-Referenz wies in allen Fällen keine sichtbaren Abbauspuren auf (Abbildung 103).

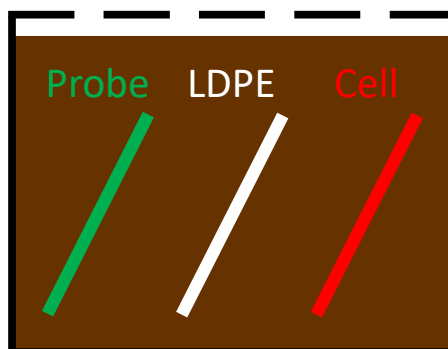


Abbildung 102: Schematische Darstellung einer Kompost-Box der Kompostierungsversuche. Die Rahmen mit der Polyester-Probe, der LDPE-negativ-Referenz und der Cellulose-positiv-Referenz (Cell) wurden im Kompost (braun) wie gezeigt platziert. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

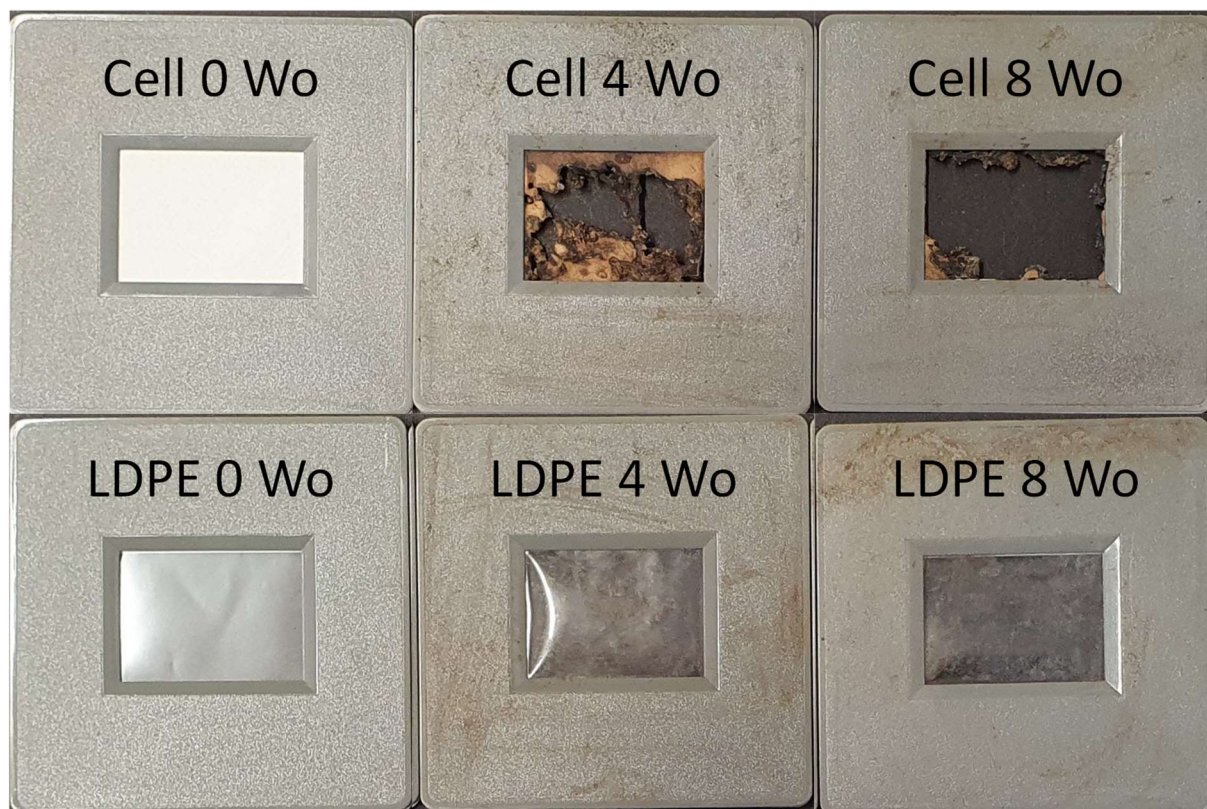


Abbildung 103: Cellulose- (Cell) und LDPE-Referenz im unbehandelten Zustand und nach 4 bzw. 8 Wochen thermophiler Inkubation in Kompost. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

### Kompost-Extraktion

Nach der Entnahme der Probenfragmente nach 8 Wochen thermophiler Kompostinkubation wurde die Kompostprobe mit einer Chloroform-Methanol-Lösung (9:1,  $V:V$ , 100 mL,  $2 \times 80$  mL) für jeweils mehr als 1 h extrahiert, jeweils gefolgt von Filtration des Überstands. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektroskopie untersucht. Die Kompostproben wurden zusätzlich mit Methanol (100 mL,  $2 \times 80$  mL) für jeweils mehr als 1 h extrahiert, jeweils gefolgt von Filtration des Überstands. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Kompost-Blindproben wurden analog behandelt.

#### 8.8.4 Kompostierung der PLLA-PLGA-Blends und PLLA

Der Kompost wurde von der Kompostieranlage Buchstein (Mistelbach, Deutschland), Veolia Umweltservice Bayreuth GmbH & Co. KG, erhalten. Der Kompost besteht aus Bio- und Grünabfällen aus der Kalenderwoche 48 (2018). Die Intensivrotte (Hygienisierung) wurde mit dem Thöni Verfahren durchgeführt (Materialeintrag 03.12.2018) und die Nachrotte fand in offener Mietenkompostierung unter aeroben Bedingungen statt (am 03.01.2019 aufgesetzt). Die Mieten wurden einmal wöchentlich umgesetzt und gewässert. Die Kerntemperatur des Komposts während der offenen Mietenkompostierung, nach der Homogenisierungsphase, wurde in Abbildung 104 aufgeführt. Eine schematische Darstellung eines Mietenquerschnitts mit Markierung des Entnahmebereichs der hier verwendeten Kompostprobe wurde ebenfalls aufgeführt.

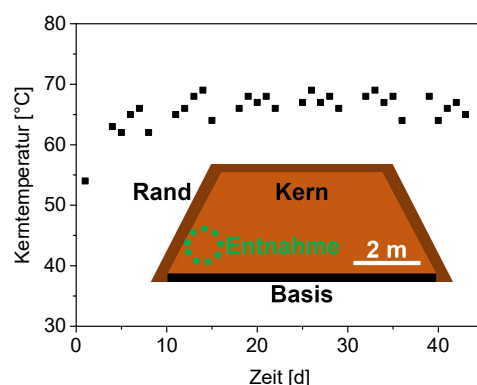


Abbildung 104: Kerntemperatur-Profil der aeroben Mietenkompostierung nach der einmonatigen Homogenisierung im Thöni-Verfahren freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der Kompostieranlage Buchstein Mistelbach (Deutschland).

Mehr als 10 Wochen nach Eintrag des Kompostmaterials in das Hygienisierungsverfahren wurde die hier verwendete Kompostprobe aus dem Kern entnommen und mit einem 10 mm- und 4 mm-Sieb von Grobmaterial befreit.

Die kontrollierte Kompostierung von B9:1-#, B8:2-# und PLLA-# wurde unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden jeweils zwei Proben derselben Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Schichtdicke (#: -100 bzw. -200), auf  $19 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  zugeschnitten und in  $18 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$  Rahmen eingespannt. Zusammen mit einem LDPE-Film ( $50 \text{ }\mu\text{m}$  Dicke) und einem Cellulose-Filterpapier ( $110 \text{ }\mu\text{m}$  Dicke) der gleichen Größe als Referenz wurden die

Proben, wie in Abbildung 105 gezeigt, in Kompost (~160 g, 50 – 60 % Feuchtigkeit) platziert. Die Proben-Boxen wurden in einem UT 6060 Ofen (Heraeus) bei 60 °C für vier Wochen inkubiert. Die Proben wurden alle drei bis vier Tage mit Wasser (ca. 40 mL) befeuchtet, um einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 50 – 60 % zu gewährleisten. In regelmäßigen Intervallen wurden Proben entnommen. Diese wurden mit Ethanol, Wasser und nochmals mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Die Proben wurden durch GPC und optische Bildgebung analysiert. Die Cellulose-positiv-Referenzen zeigten ähnliche Abbaueichen in jedem Probenentnahmeintervall, was ein Nachweis der Aktivität jeder Probenbox darstellte. Die LDPE-negativ-Referenz wies in allen Fällen keine sichtbaren Abbauspure auf.

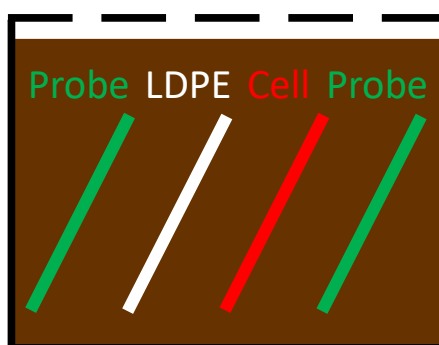


Abbildung 105: Schematische Darstellung einer Kompost-Box der Kompostierungsversuche der PLLA-PLGA-Blends und PLLA. Die Rahmen mit der Polyester-Probe, der LDPE-negativ-Referenz und der Cellulose-positiv-Referenz (Cell) wurde im Kompost (braun) wie gezeigt platziert.



## 9 Anhang

### 9.1 Einfluss verschiedener thermischer Stabilisatoren in *bulk*-Polykondensationsreaktionen auf das Molekulargewicht

Schmelzpolykondensationen von Diolen und Disäuren werden meist bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt (meist  $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>119,125</sup> Daher ist die Zugabe von Hitzestabilisatoren essentiell, um thermischen und thermooxidativen Abbau der Polyester zu vermeiden. Diese unterdrücken thermisch induzierte Radikalreaktionen (primäre Antioxidans) oder zersetzen gebildete Hydroperoxide (sekundäre Antioxidans).<sup>339–341</sup> Hierfür werden meist sterisch gehinderte Phenole, Phosphate, Phosphite, Thioether oder eine Kombination daraus verwendet.<sup>342–344</sup> Der Einfluss des Stabilisators auf das Molekulargewicht soll in diesem Kapitel untersucht werden, da das Molekulargewicht maßgeblich die mechanischen Eigenschaften von Polyestern beeinflusst. Dazu wurde als Modellreaktion eine zweistufige Reaktion, bestehend aus Vorkondensation bei etwa Atmosphärendruck, gefolgt von einer Polykondensation unter Vakuum, von Adipinsäure und 1,4-Butandiol zu Poly(1,4-butylenadipat) (PBA) durchgeführt, unter Variation des Stabilisators (Abbildung 106). Die Reaktion wurde unter Zugabe der gängigen Stabilisatoren 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) und Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (A168), sowie einer 1:1 (*n:n*) Mischung beider, durchgeführt und mit dem Ergebnis einer Polykondensation ohne Stabilisatoreinsatz verglichen. Die eingesetzte Stabilisatormenge betrug 1 mol-% bezüglich der Adipinsäure. Die Verwendung von polyfunktionellen, sterisch gehinderten Phenolen wurde zur Stabilisierung der Schmelzpolykondensation, aufgrund von potentieller Umesterung, nicht in Betracht gezogen. Für eine genaue Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polymere soll der Stabilisator während der Aufarbeitung (Fällung) wieder aus dem Polymer entfernt werden. TGA-Messungen unter synthetischer Luft zeigten, dass der Stabilisator keinen Einfluss auf die thermische Stabilität des resultierenden Polymers hatte (Tabelle 31).

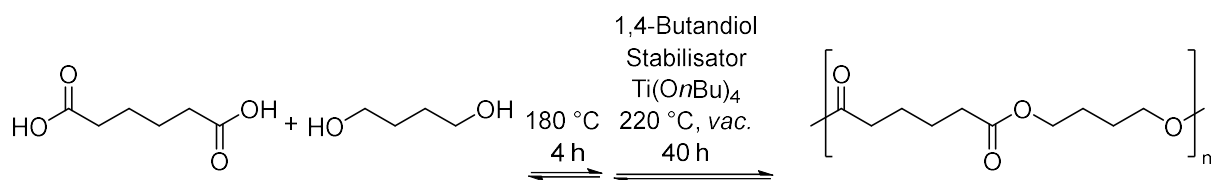


Abbildung 106: Reaktionsschema der Polykondensation von Adipinsäure und 1,4-Butandiol zu PBA.

Die erzielten Molekulargewichte wurden in Tabelle 31 zusammengefasst. Das PBA-1 der unstabilisierten Reaktion wies nach Aufarbeitung noch eine leichte gelbbraunliche Färbung und eine zahlenmittlere Molmasse von 25900 auf, während das PBA der Reaktionen mit Stabilisatorzugabe als farbloser Feststoff mit einer zahlenmittleren Molmasse von

30600 – 47000 erhalten wurde. Beim anteiligem oder vollständigem Ersetzen von BHT durch A168 wurde ein geringeres Molekulargewicht erzielt, im Vergleich zu reinem PBT.

Tabelle 31: Molmassen der verschieden stabilisierten PBA und thermische Stabilität gemessen unter synthetischer Luft via TGA.

<b>Polyester</b>	<b>Stabilisator<sup>a</sup></b>	<b><math>T_{\text{onset}}^{\text{b}}</math> [°C]</b>	<b><math>\bar{M}_n^{\text{c}}</math></b>	<b><math>\bar{M}_w^{\text{c}}</math></b>	<b><math>D^{\text{c}}</math></b>
PBA-1	-	389	25900	44800	1.7
PBA-2	BHT	388	47000	109600	2.3
PBA-3	A168	388	30600	57500	1.9
PBA-4	BHT:A168 <sup>d</sup>	n.b.	34000	79500	2.3

<sup>a</sup>1 mol.-% bezüglich Adipinsäure. <sup>b</sup> $T_{\text{onset}}$  ist die extrapolierte *onset*-Temperatur nach ISO 11358-1. <sup>c</sup>GPC(CHCl<sub>3</sub>, 23 °C, PS-Standard). <sup>d</sup>1:1 (*n:n*).

Das höchste Molekulargewicht wurde dabei unter Zugabe des Stabilisator BHT erhalten. Dieser stellte sich somit als effektiver Stabilisator für Schmelzkondensationsreaktionen bei hohen Temperaturen über lange Zeiträume heraus.

## 9.2 Anhang zu Kapitel 6.2

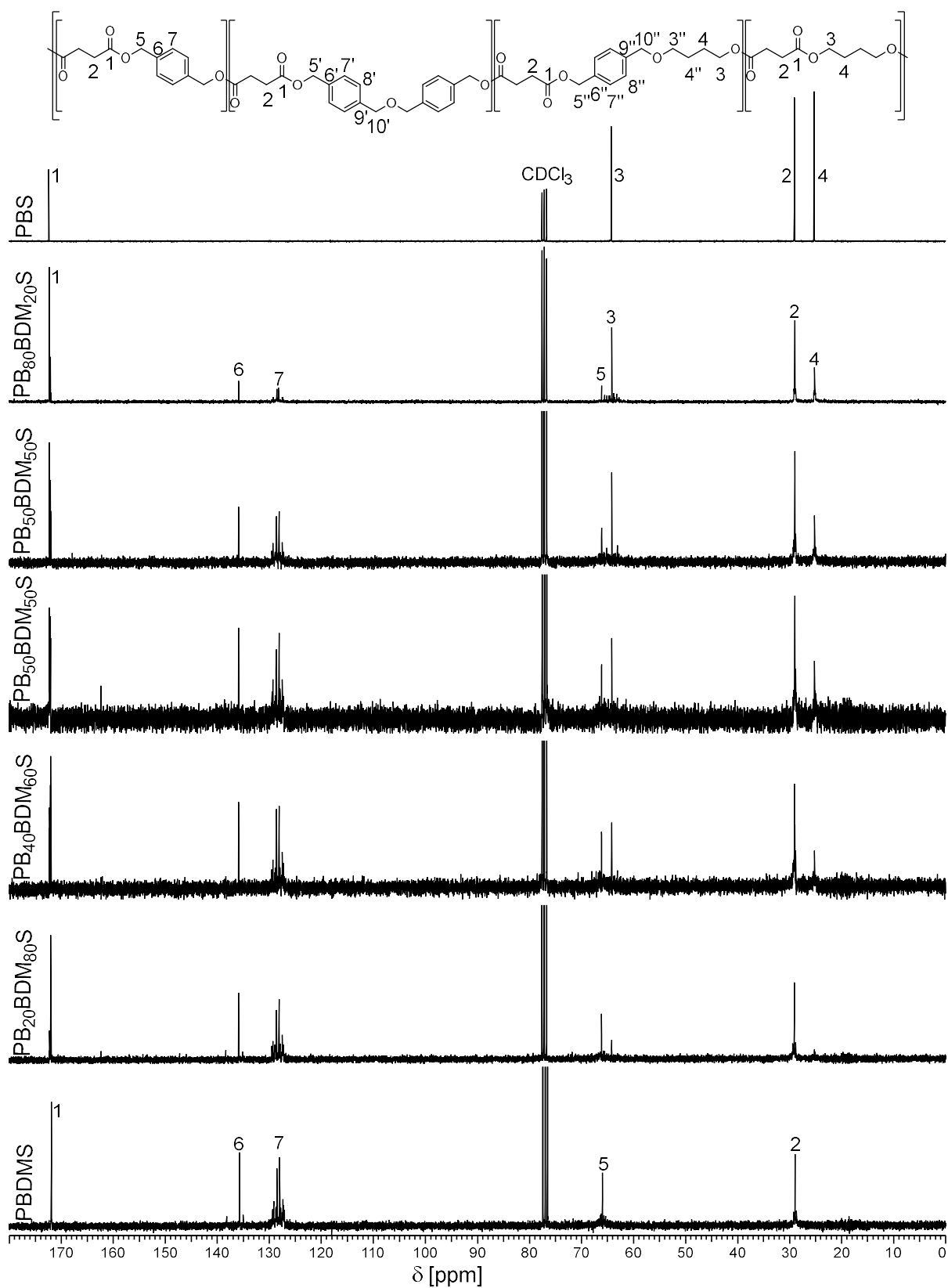
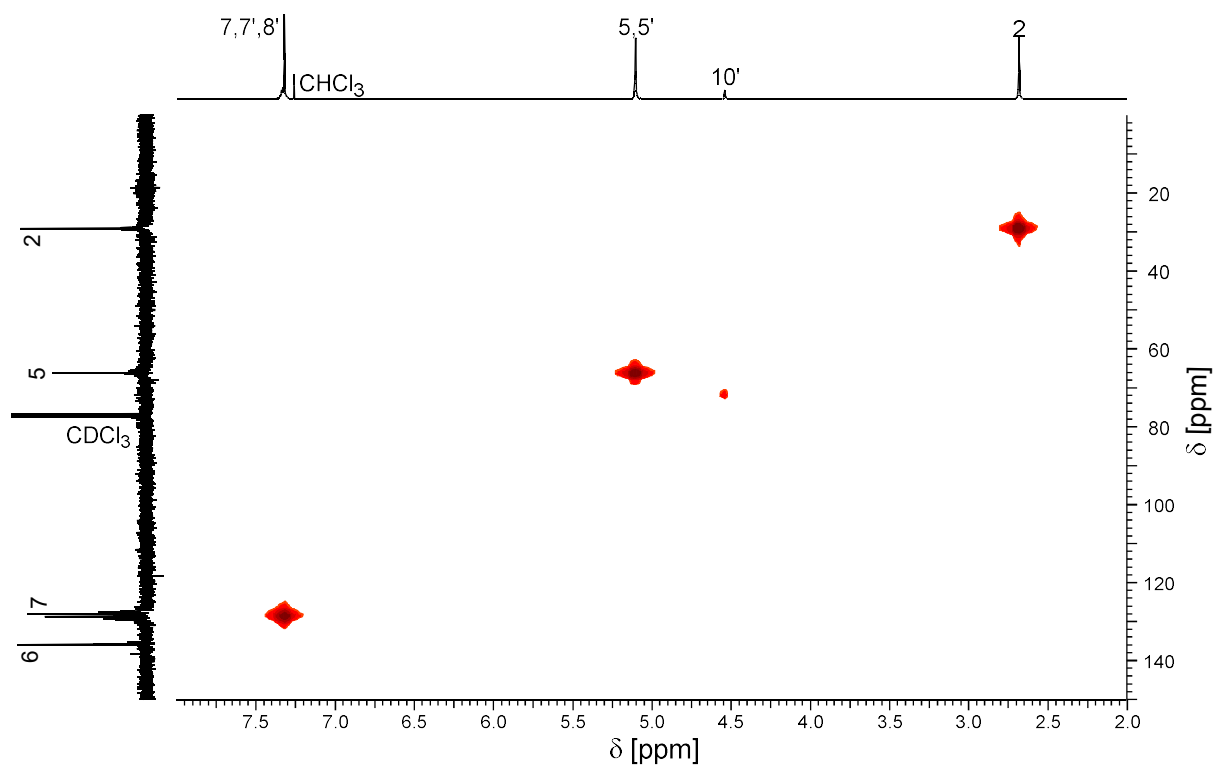
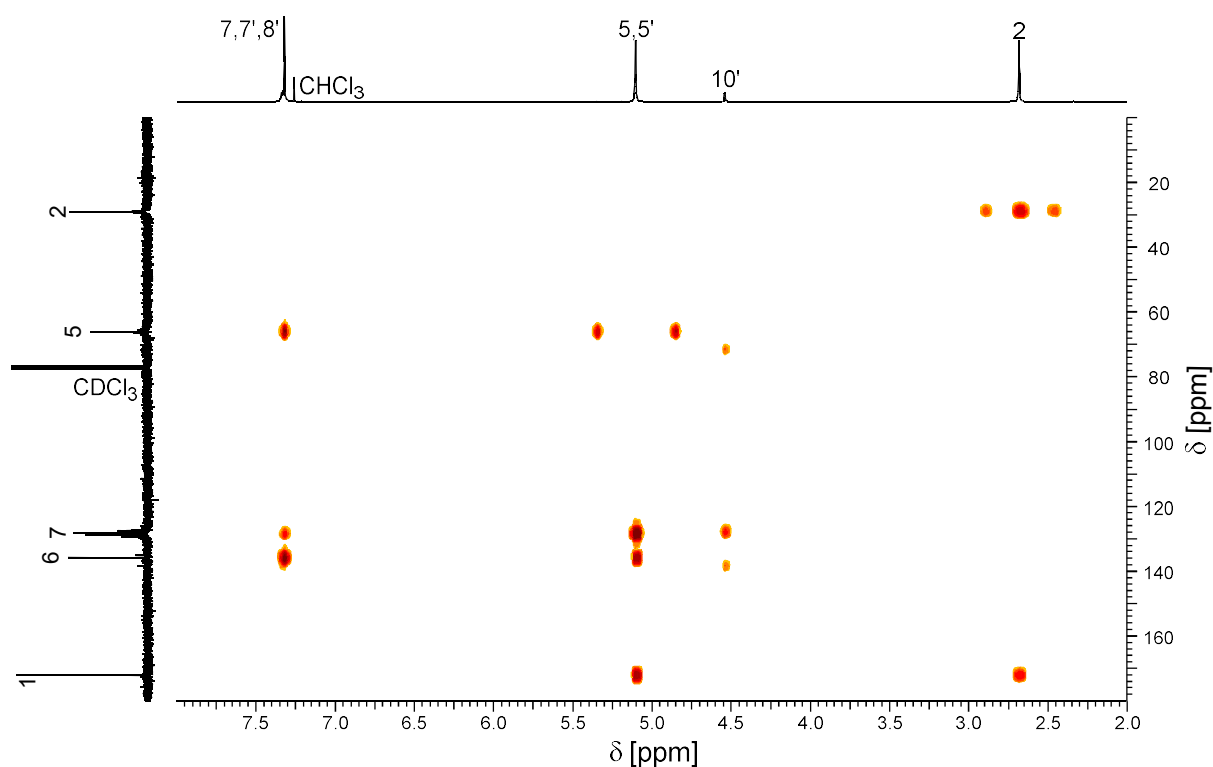
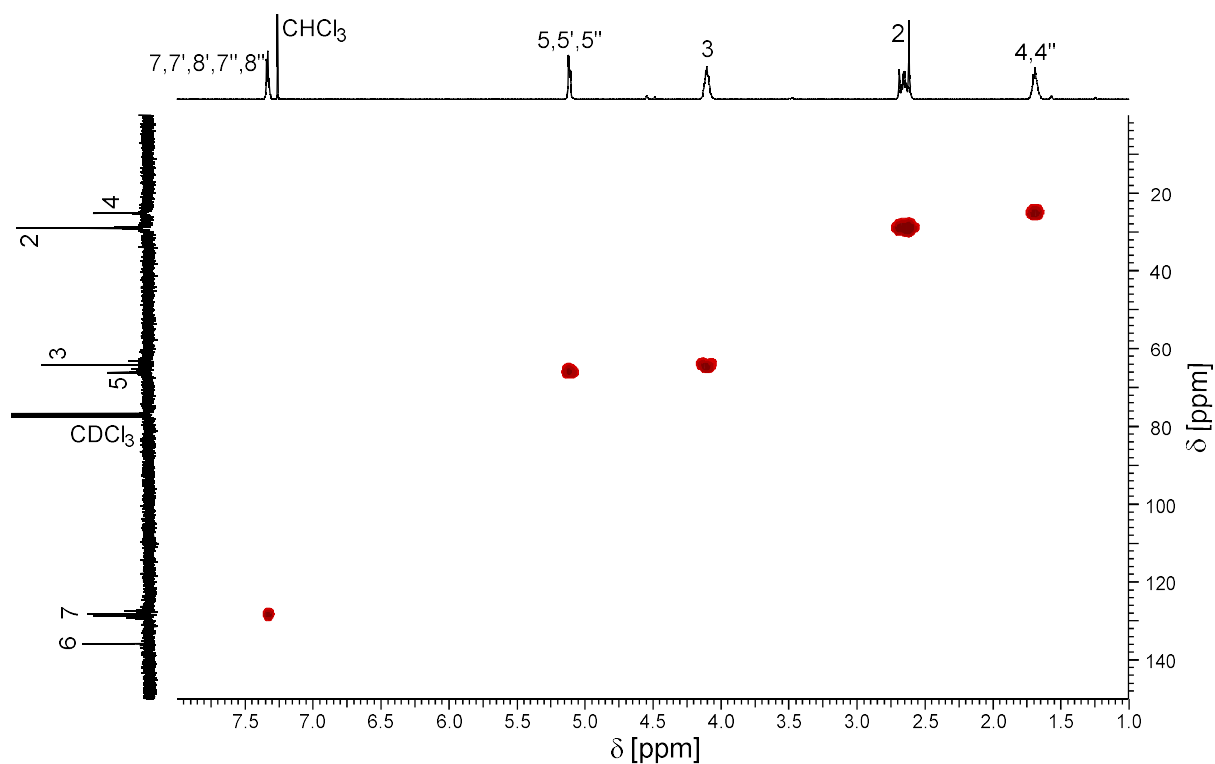
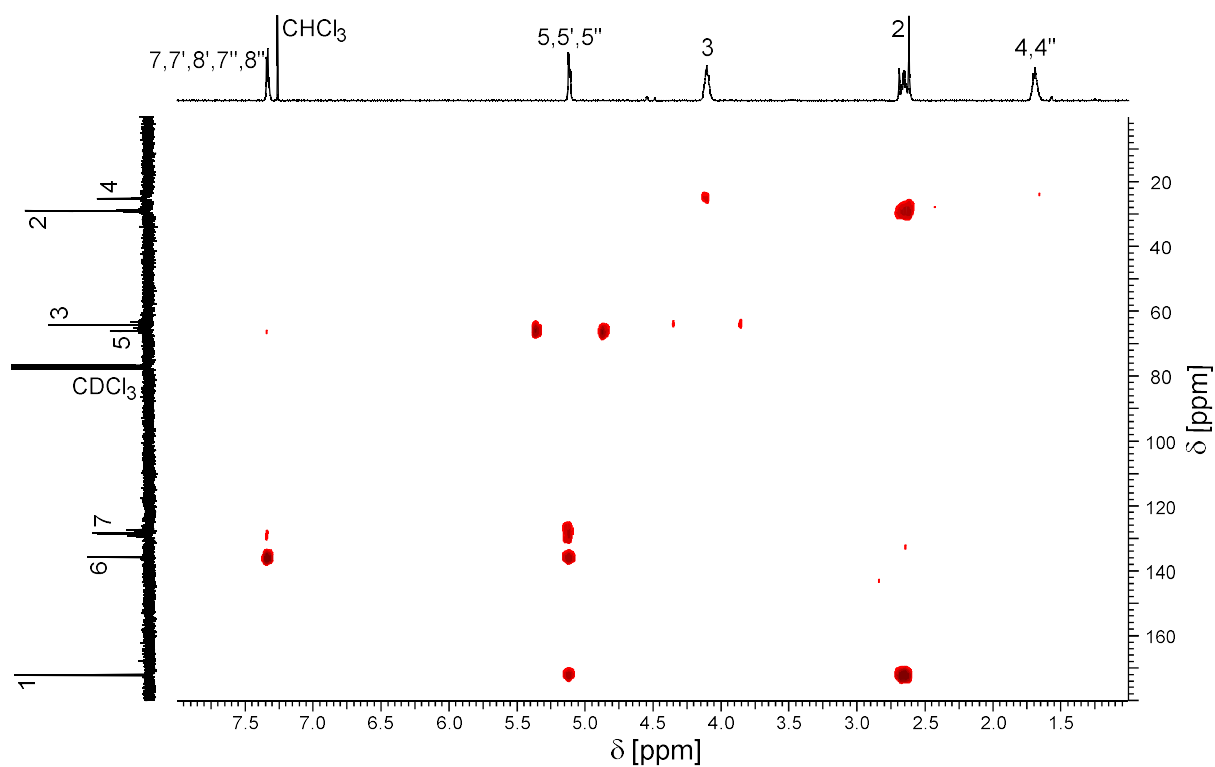


Abbildung 107:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von PBS,  $\text{PB}_x\text{BDM}_y\text{S}$  und PBDMS. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

Abbildung 108:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von PBDMS. Nummerierung nach Abbildung 107.Abbildung 109:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von PBDMS. Nummerierung nach Abbildung 107.

Abbildung 110:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $\text{PB}_{50}\text{BDM}_{50}\text{S}$ . Nummerierung nach Abbildung 107.Abbildung 111:  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $\text{PB}_{50}\text{BDM}_{50}\text{S}$ . Nummerierung nach Abbildung 107.

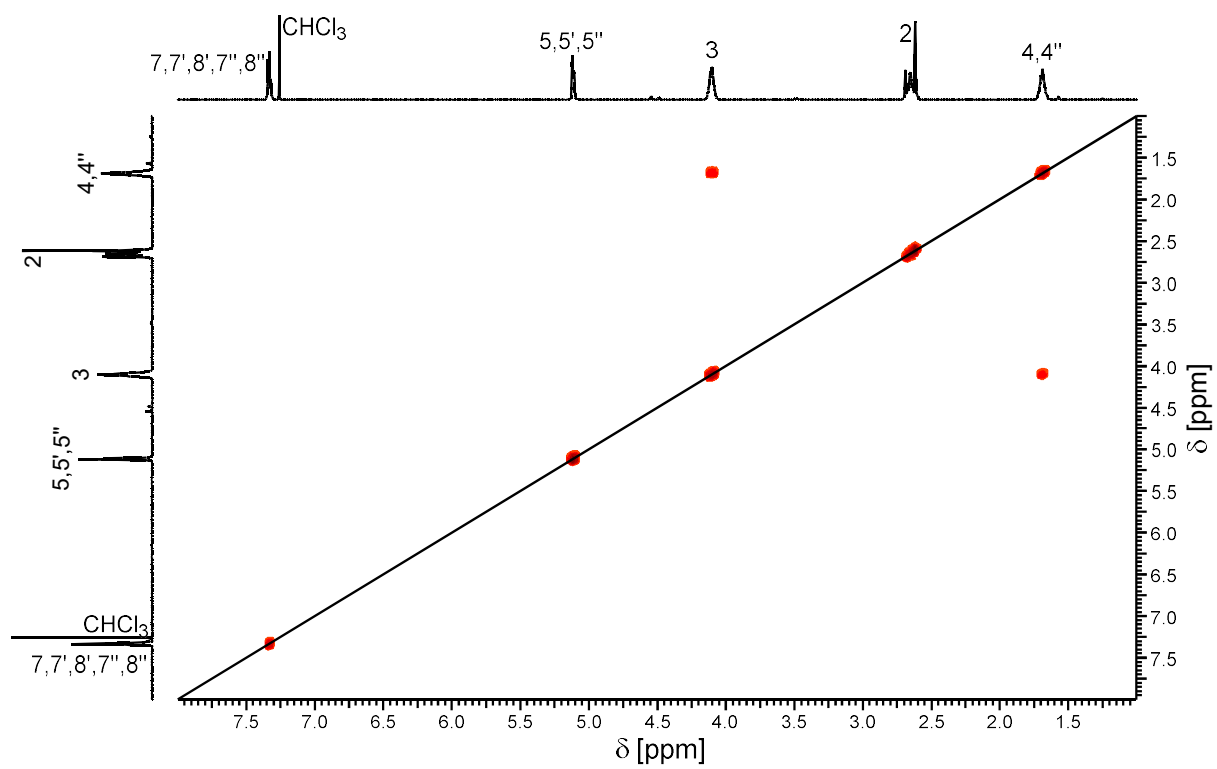


Abbildung 112:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $\text{PB}_{50}\text{BDM}_{50}\text{S}$ . Nummerierung nach Abbildung 107.

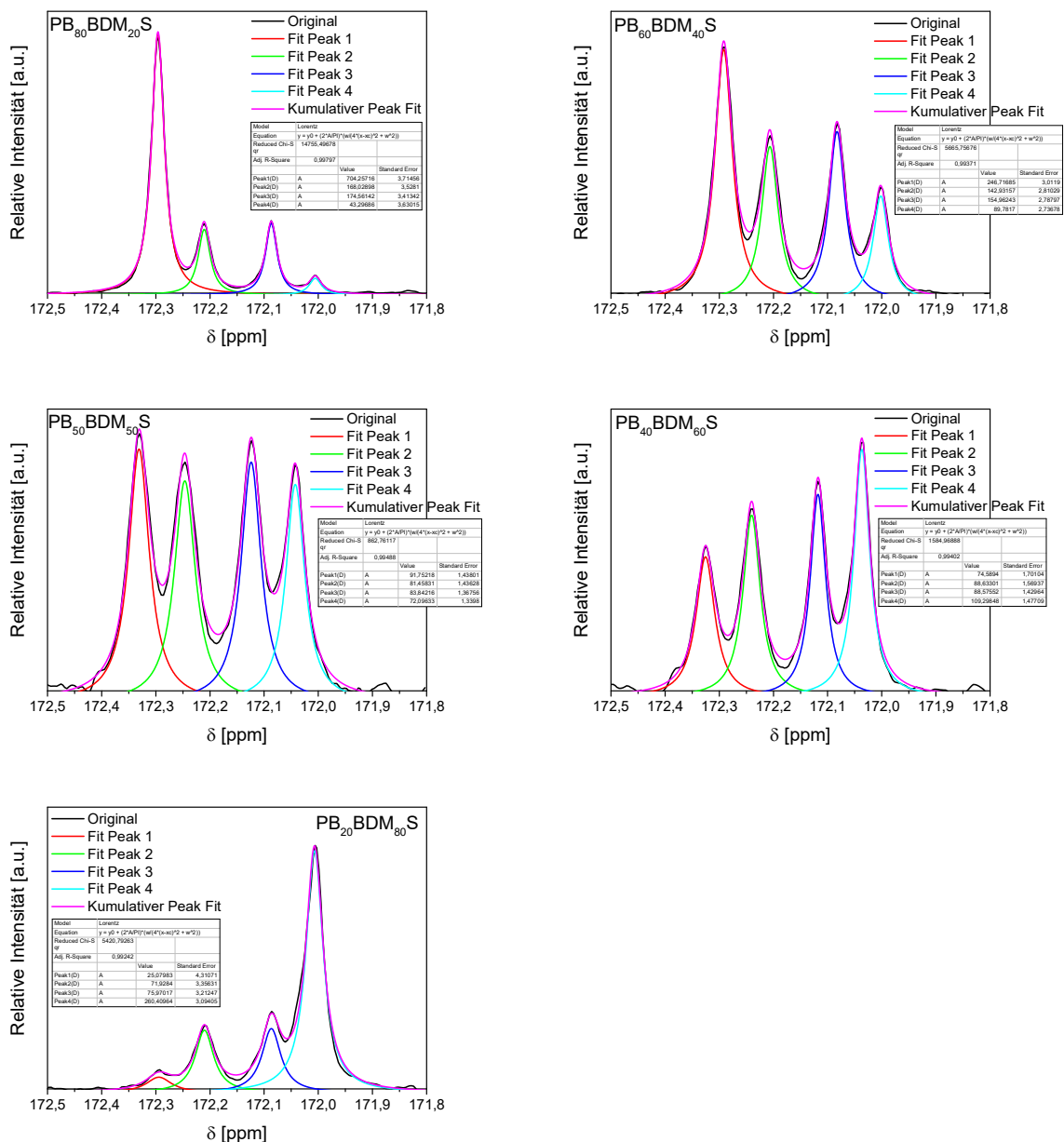


Abbildung 113: Nichtlinearer multipler Peak Fit der Estercarbonyl-Diadensignale der PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester erhalten aus <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie (Origin Pro 9.1, LORENTZ-Methode). Peaknummerierung von Tieffeld nach Hochfeld. Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

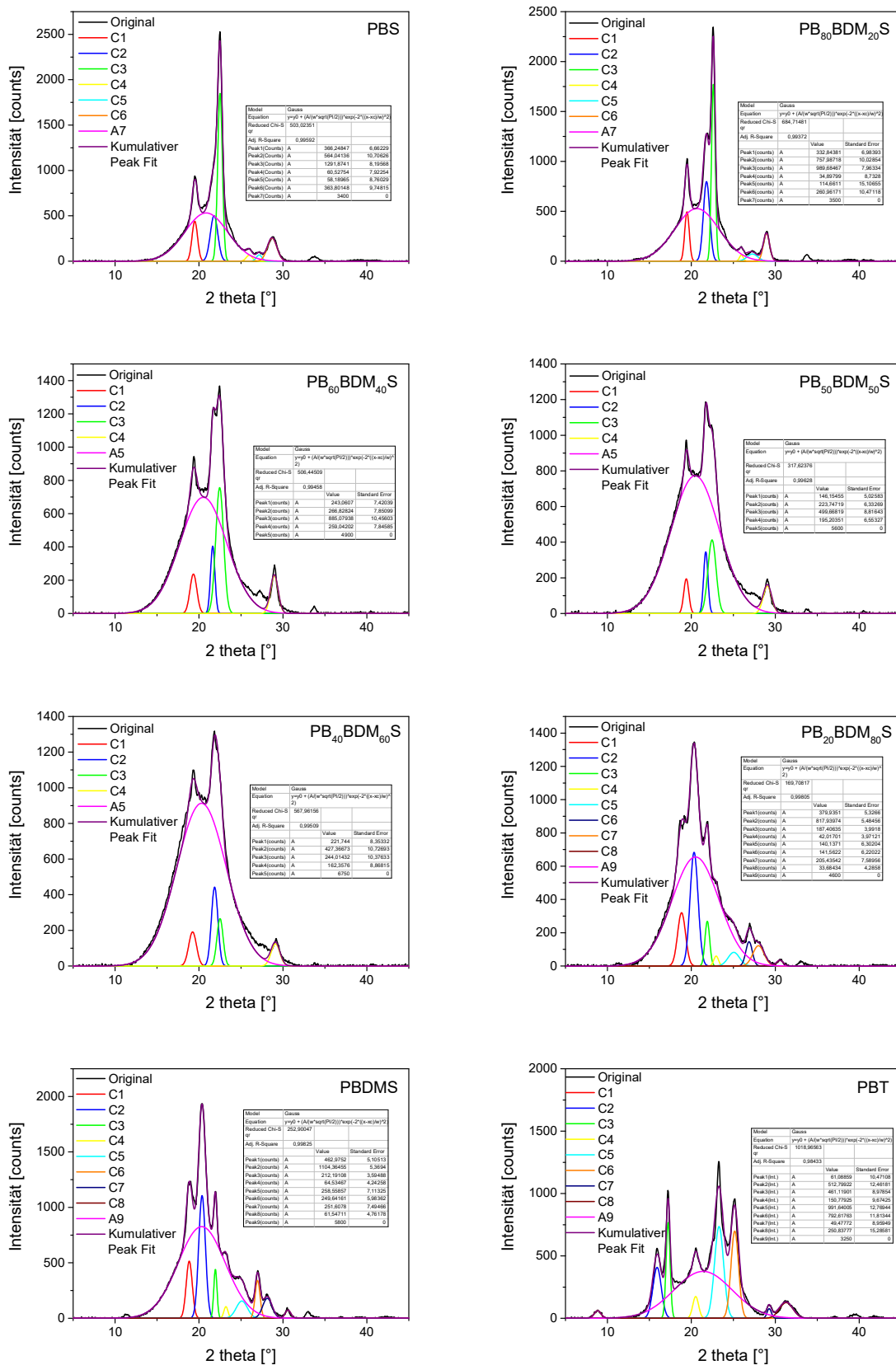


Abbildung 114: Nichtlinearer multipler Peak Fit der WAXD Diffraktogramme der PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S Copolyester, PBDMS, PBS und PBSA (Origin Pro 9.1, Gauss-Methode). Die Peaknummerierung der Kristallinen Peaks (C#) startet bei niedrigen Winkeln. Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>



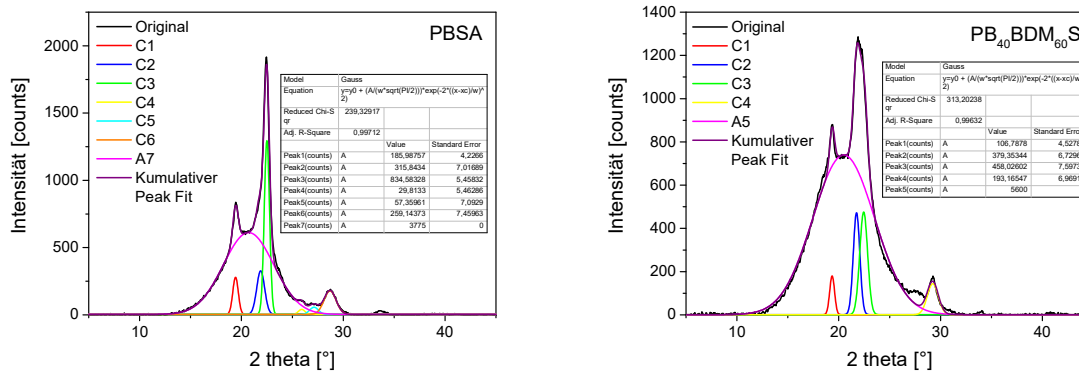


Abbildung 115: Nichtlinearer multipler Peak Fit der WAXD Diffraktogramme von PBT und PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S (ungetempert) (Origin Pro 9.1, Gauss-Methode). Die Peaknummerierung der Kristallinen Peaks (C#) startet bei niedrigen Winkeln. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

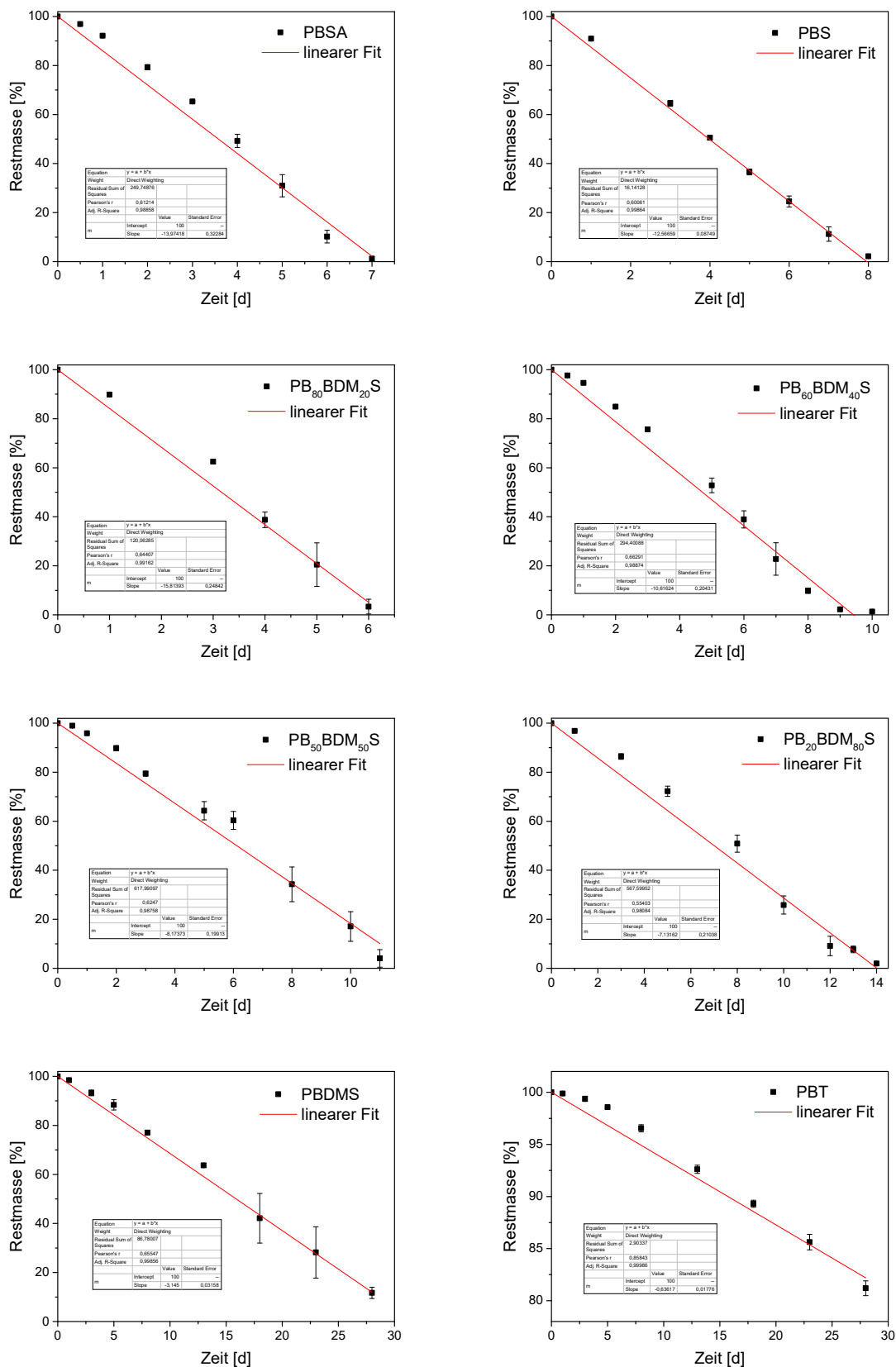


Abbildung 116: Linearer Fit (Origin Pro 9.1, gewichtete y-Fehler, fixierter y-Achsenabschnitt bei  $y = 100$  %) der Gravimetrie-Datensätze der basischen Hydrolyse der  $PB_xBDM_yS$ -, PBDMS-, PBS-, PBSA- und PBT-Filme. Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

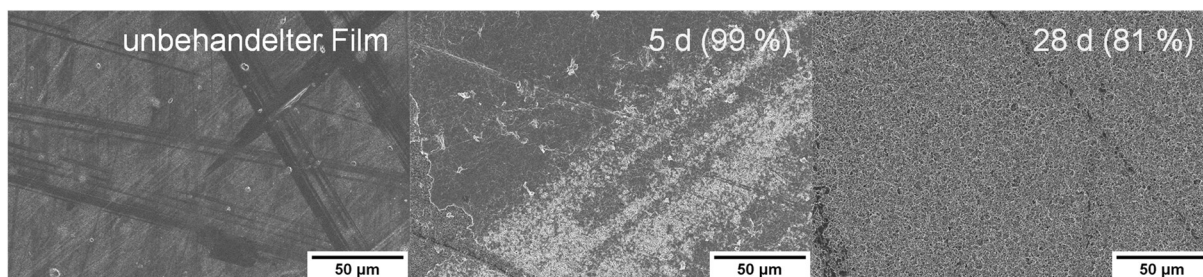


Abbildung 117: SEM Aufnahmen eines unbehandelten und von erodierten Filmen von PBT zu verschiedenen Zeiten der basischen Hydrolyse. Die Restmasse der entsprechenden Polyesterfilme ist in Klammern angegeben. Reprinted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

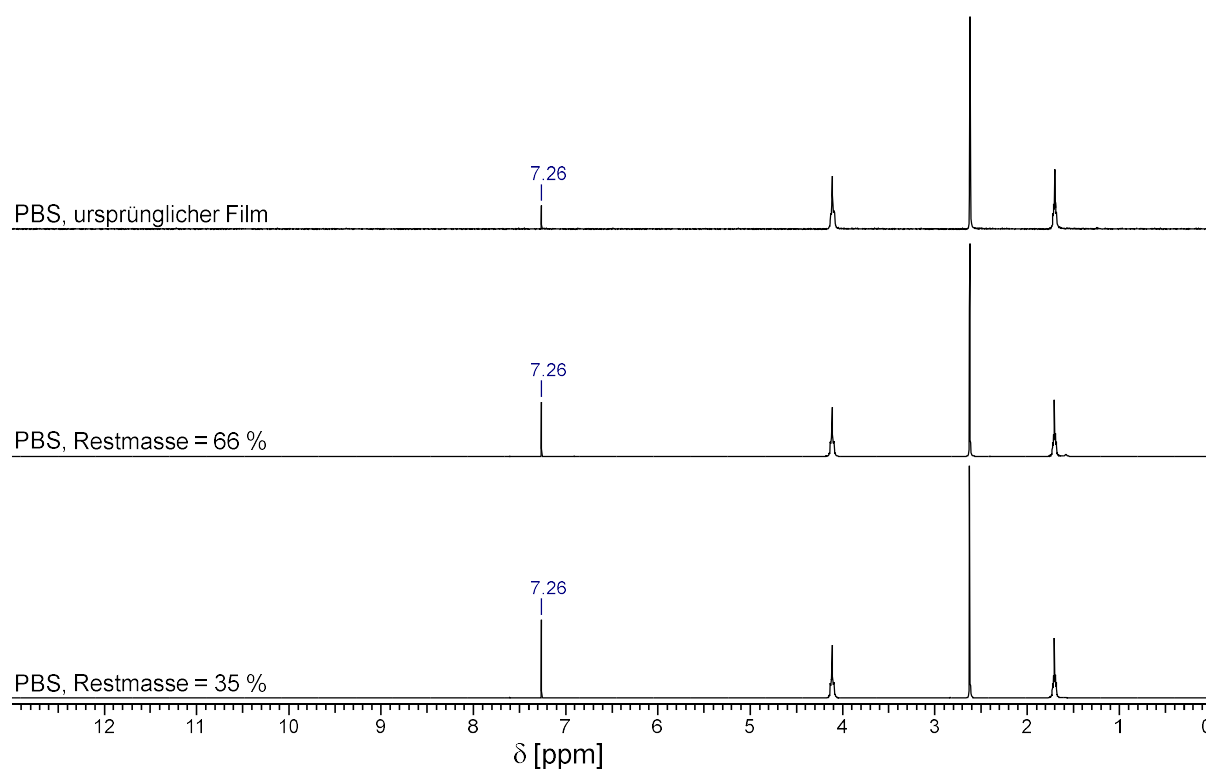


Abbildung 118: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der basischen Hydrolyse von PBS. Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

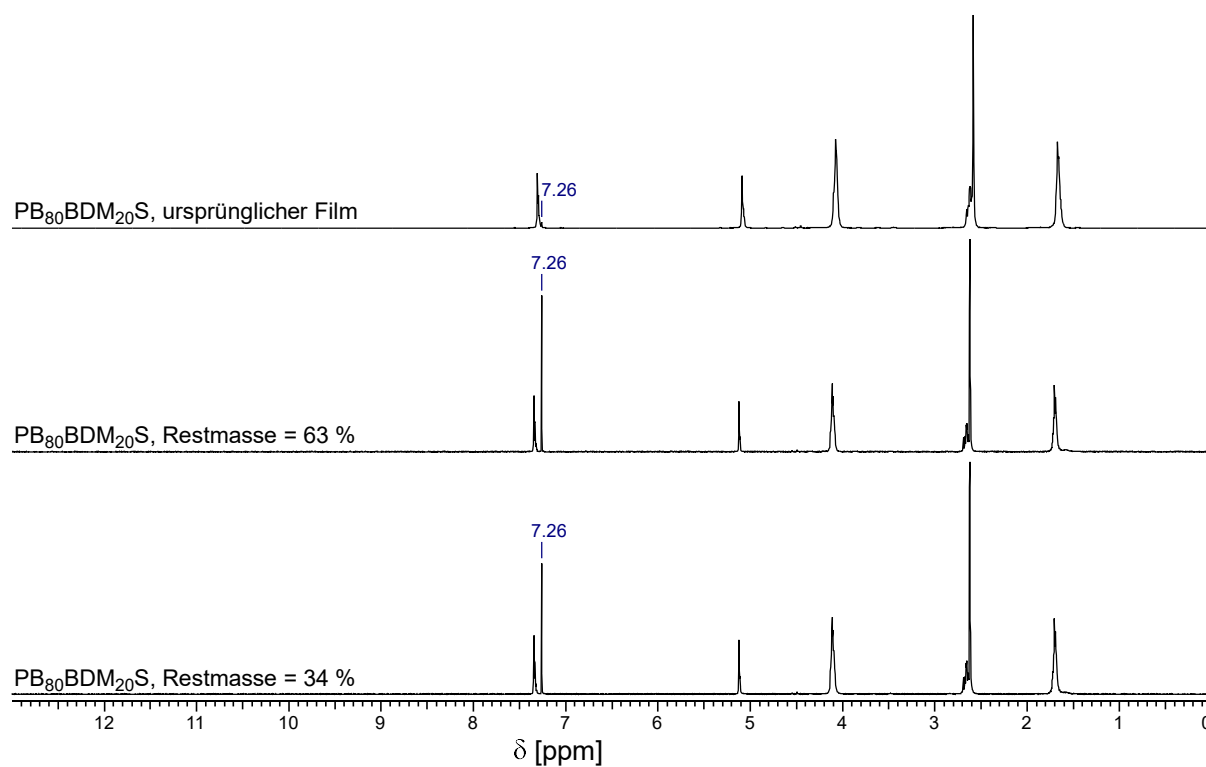


Abbildung 119: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der basischen Hydrolyse von PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S. Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosubstitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

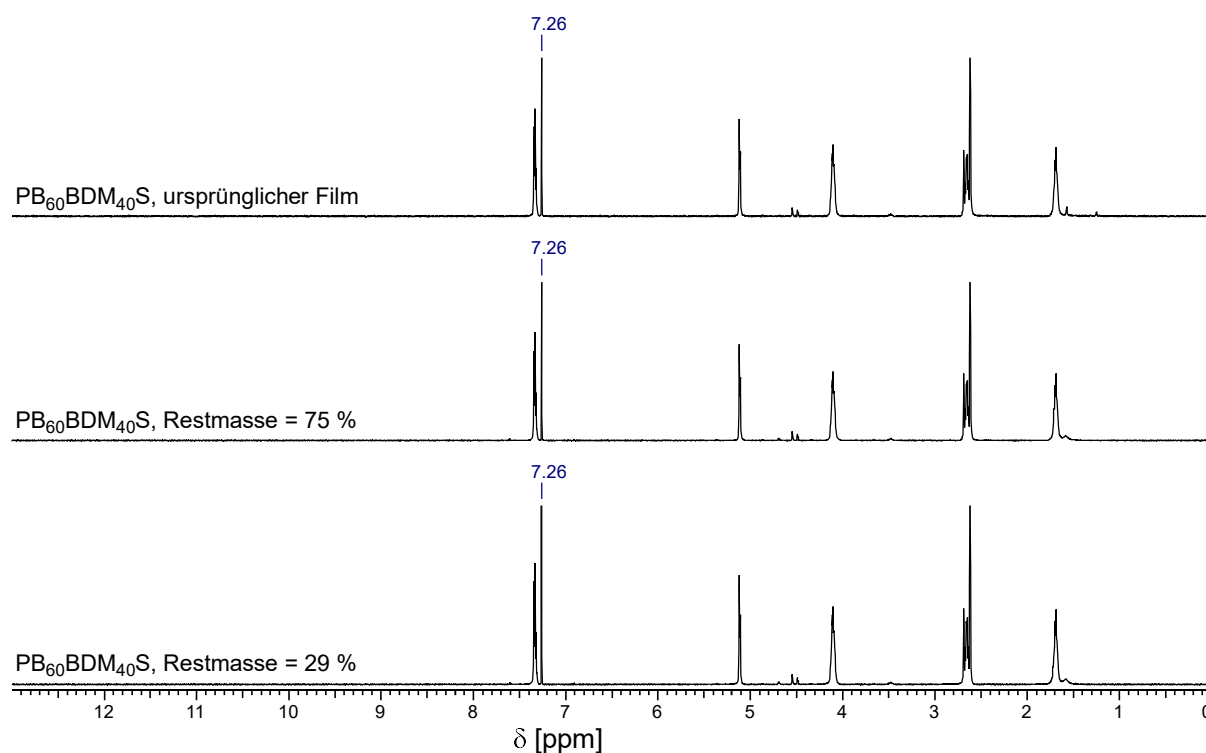


Abbildung 120: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der basischen Hydrolyse von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S. Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosubstitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

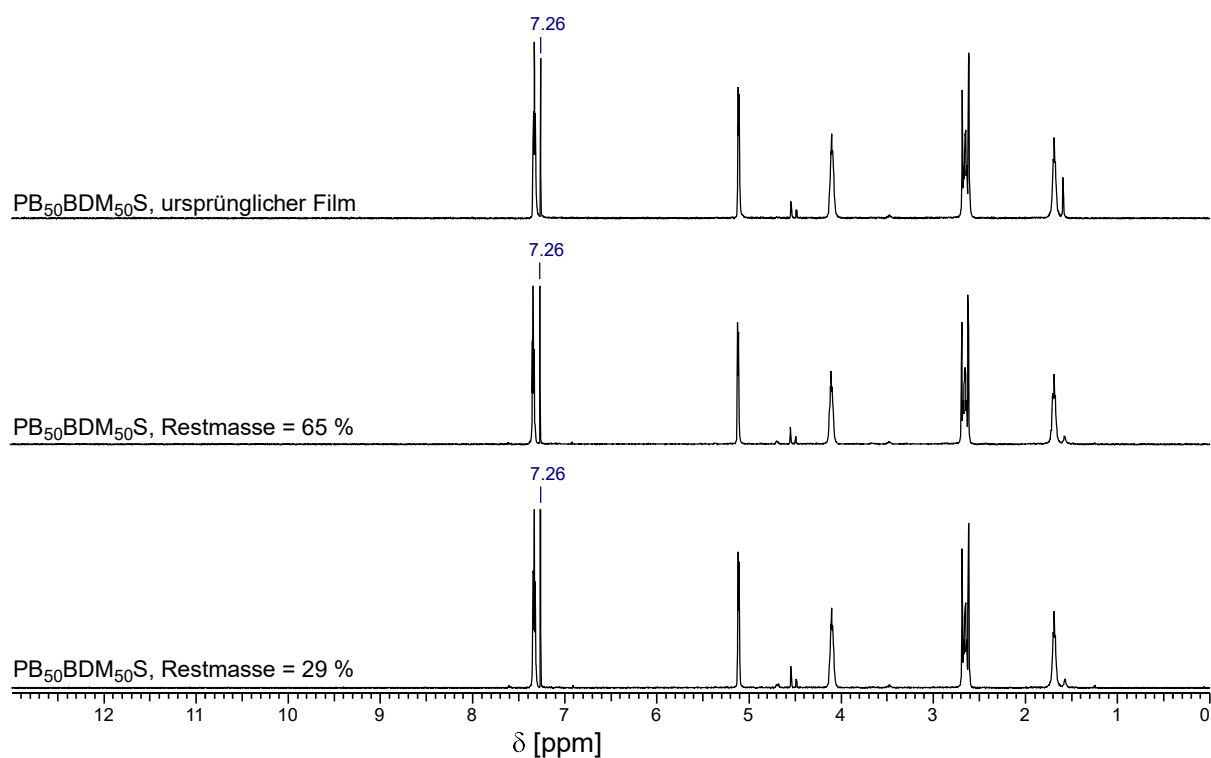


Abbildung 121:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der basischen Hydrolyse von  $\text{PB}_{50}\text{BDM}_{50}\text{S}$ . Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosubstituted Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

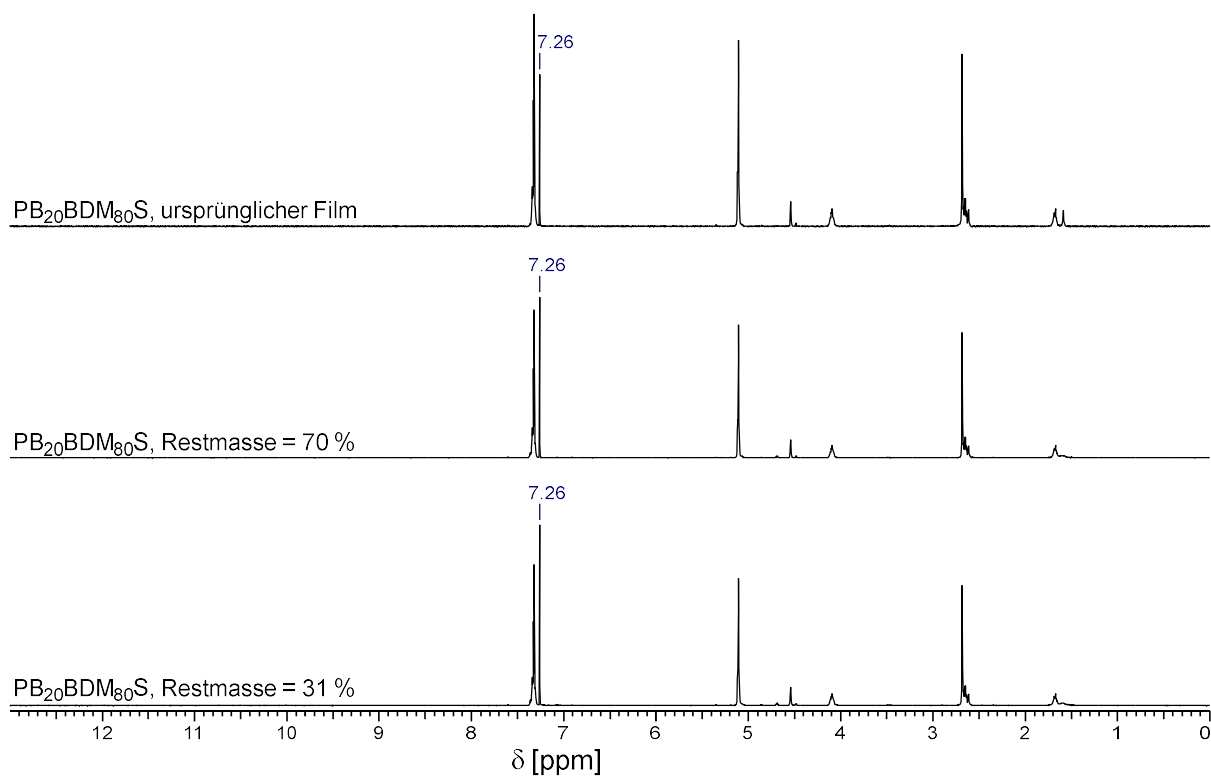


Abbildung 122:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der basischen Hydrolyse von  $\text{PB}_{20}\text{BDM}_{80}\text{S}$ . Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosubstituted Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

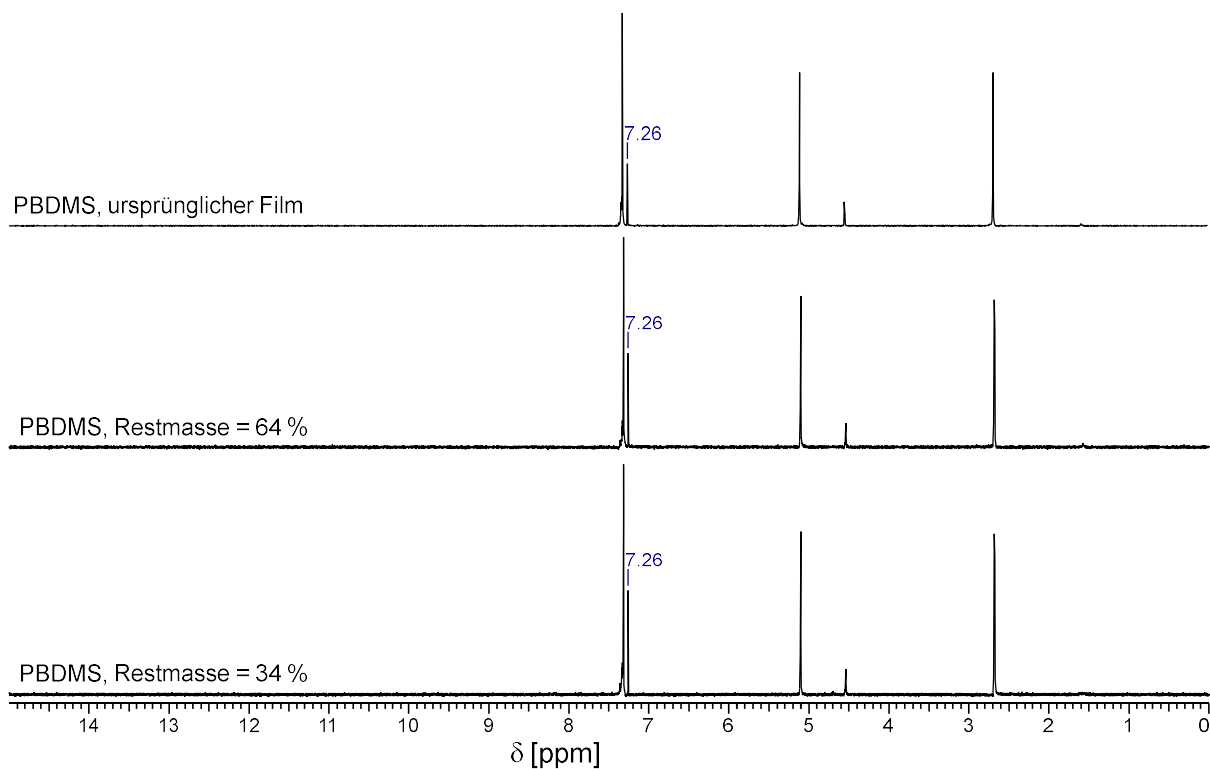


Abbildung 123:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der basischen Hydrolyse von PBDMS. Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Eger, E. M.; Himmelsbach, A.; Agarwal, S. Fast Hydrolyzable Cosubstituted Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. Copyright 2021 American Chemical Society.<sup>251</sup>

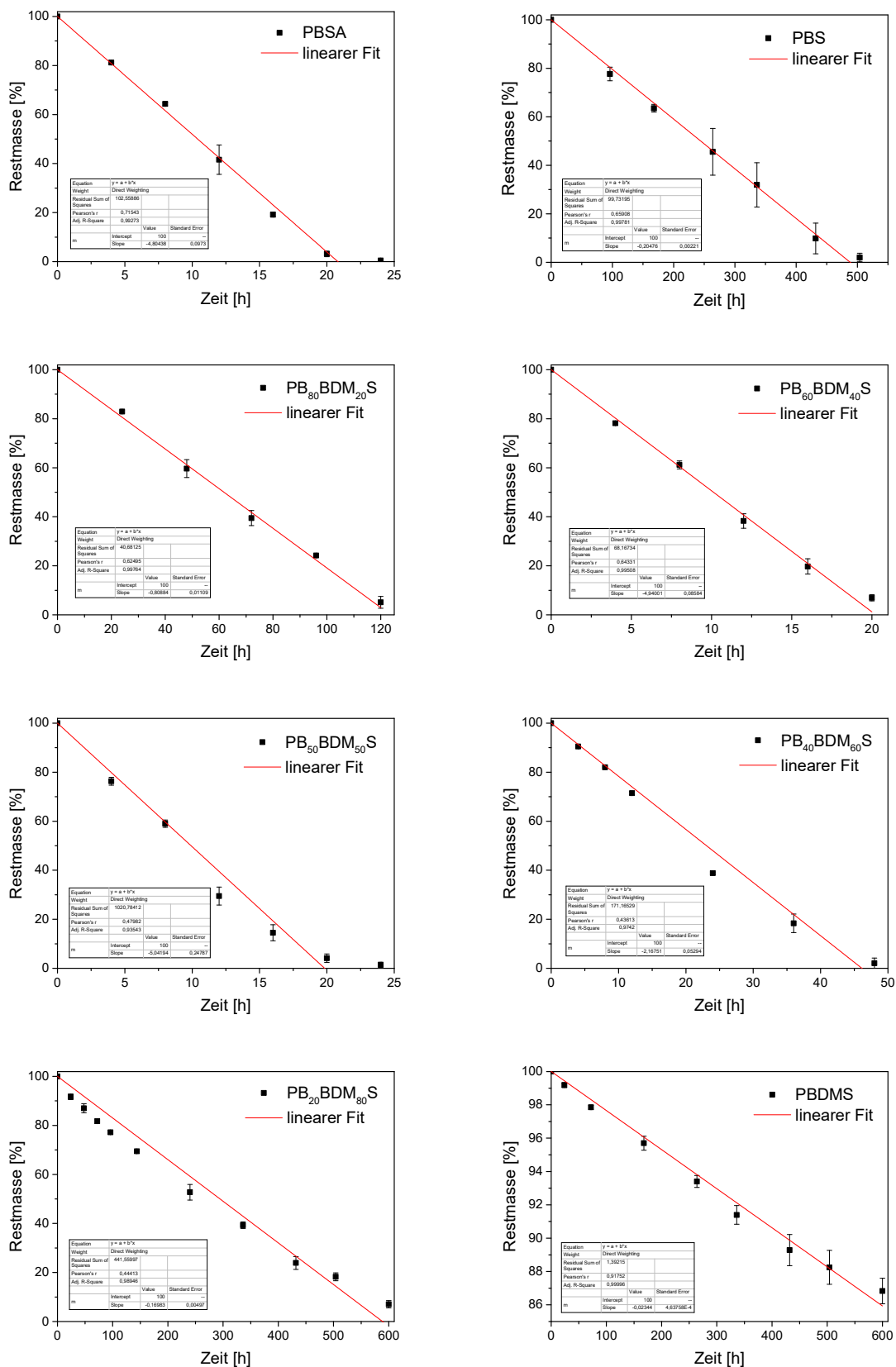


Abbildung 124: Linearer Fit (Origin Pro 9.1, gewichtete y-Fehler, fixierter y-Achsenabschnitt bei  $y = 100$  %) der Gravimetrie-Datensätze der enzymatischen Hydrolyse der PB<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S-, PBDMS-, PBS- und PBSA-Filme. Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

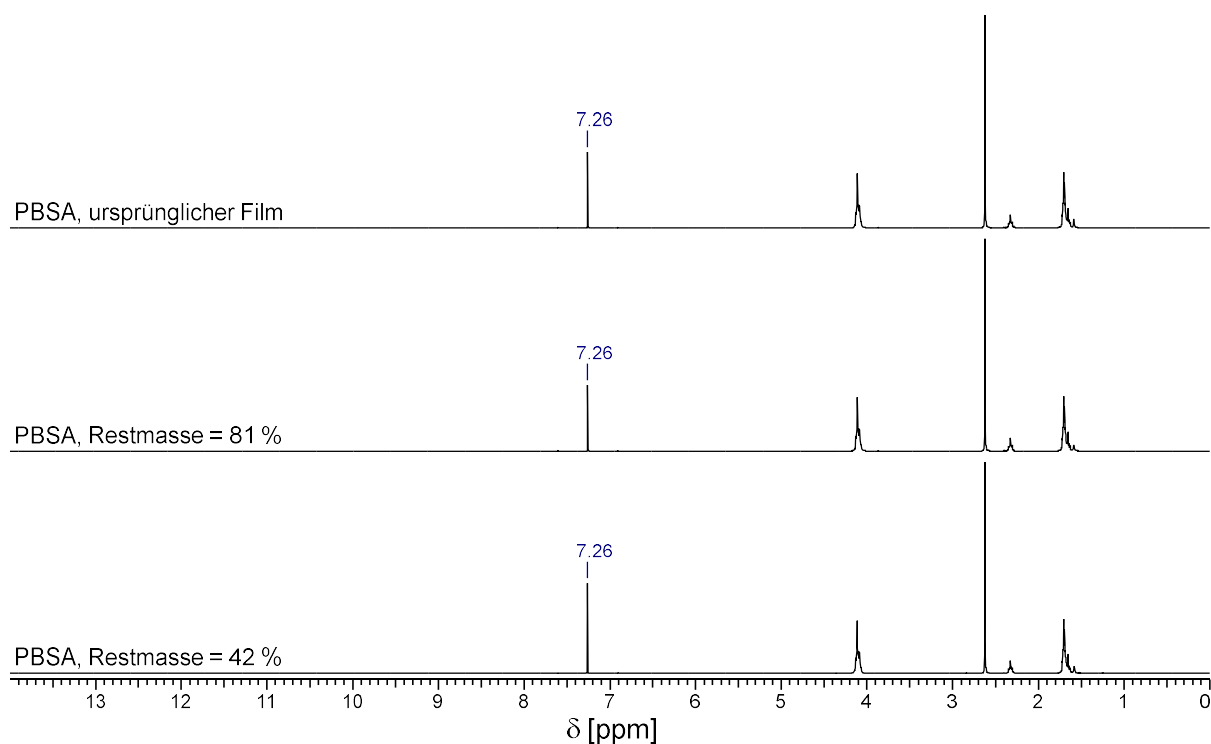


Abbildung 125: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PBSA. Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

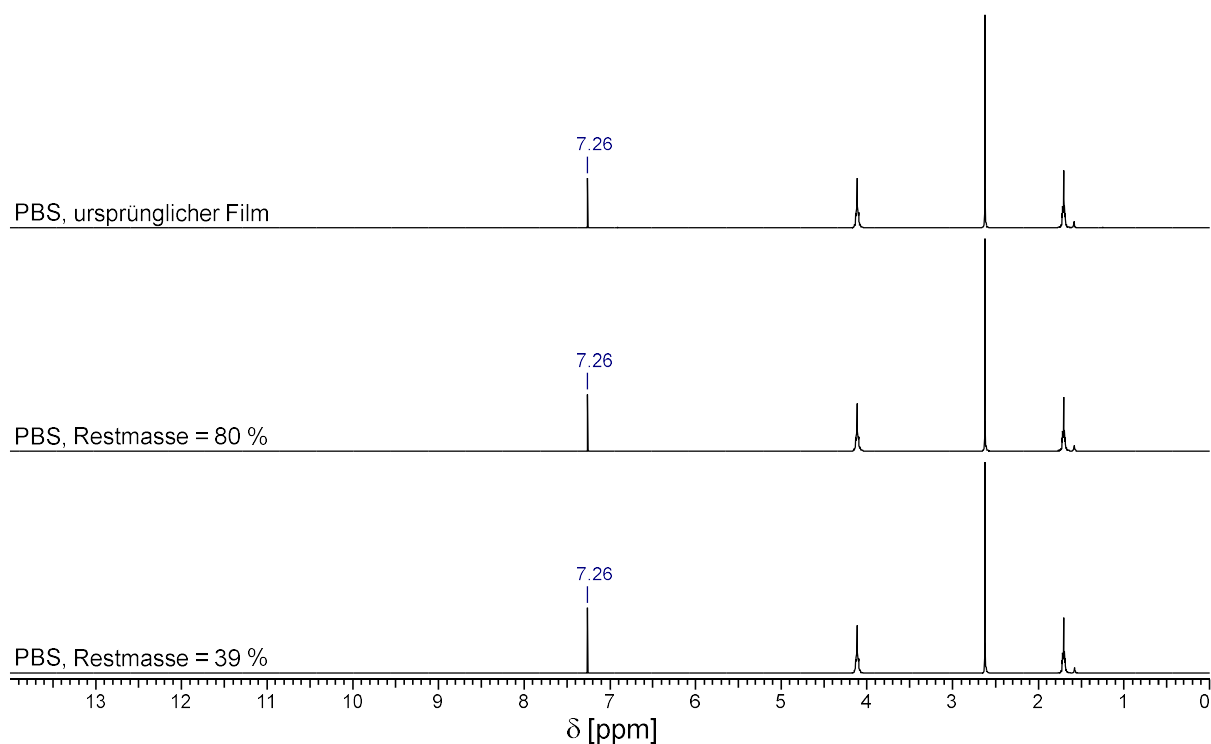


Abbildung 126: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PBS. Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>



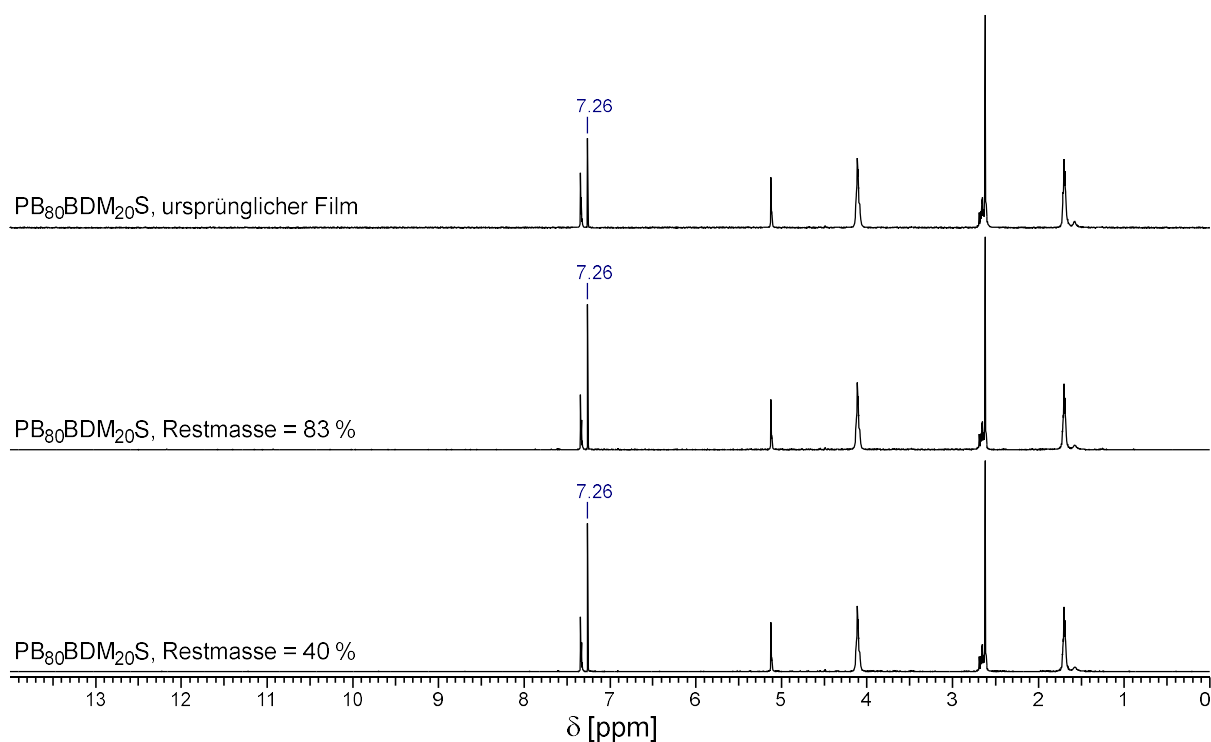


Abbildung 127: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PB<sub>80</sub>BDM<sub>20</sub>S. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

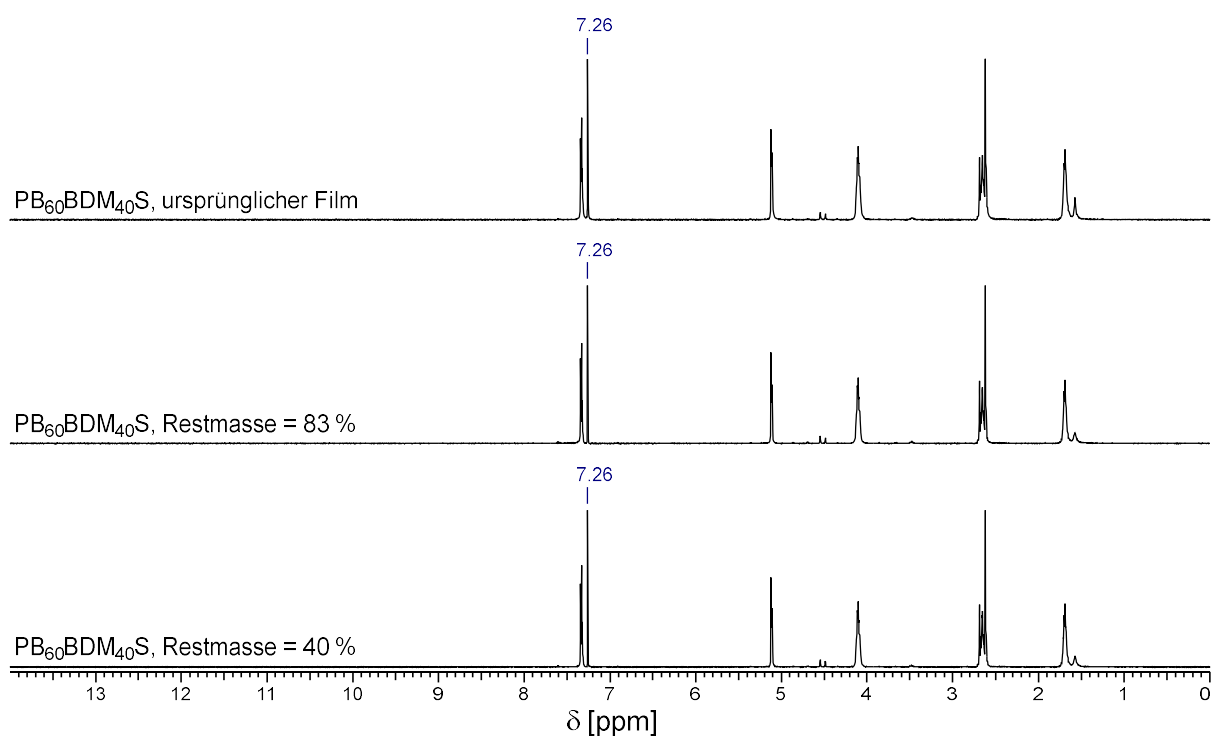


Abbildung 128: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

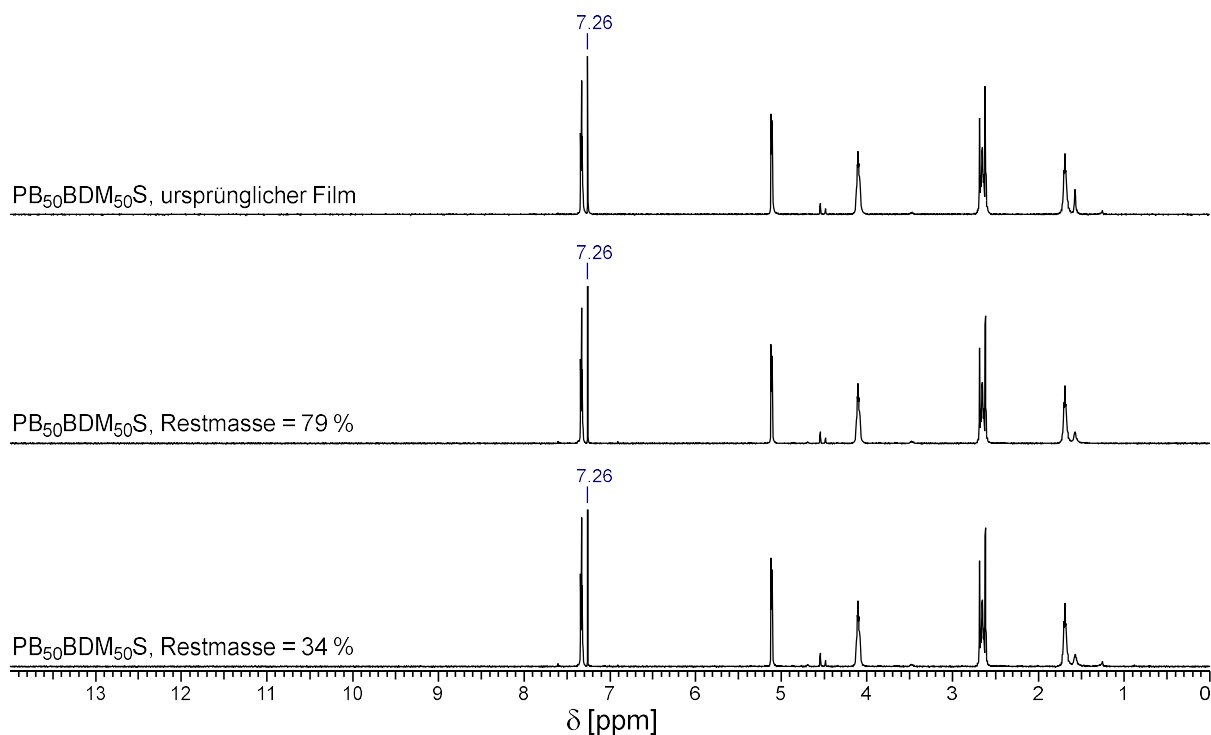


Abbildung 129: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PB<sub>50</sub>BDM<sub>50</sub>S. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

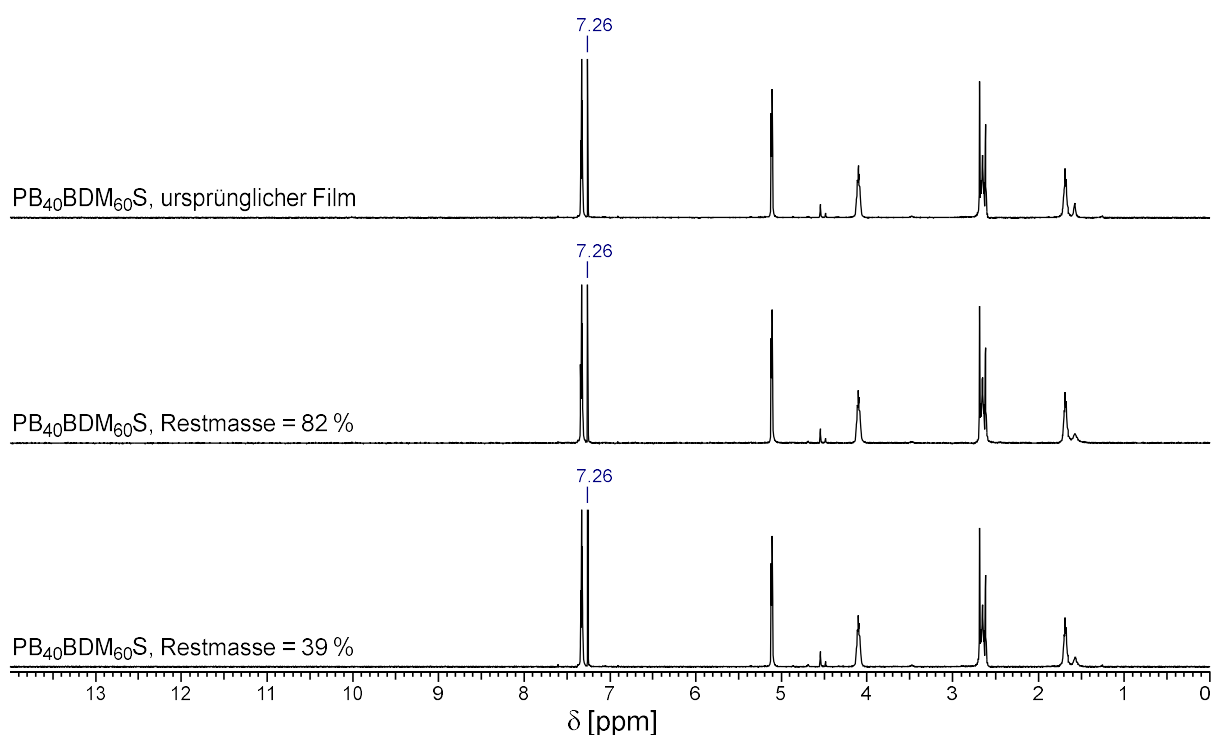


Abbildung 130: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PB<sub>40</sub>BDM<sub>60</sub>S. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

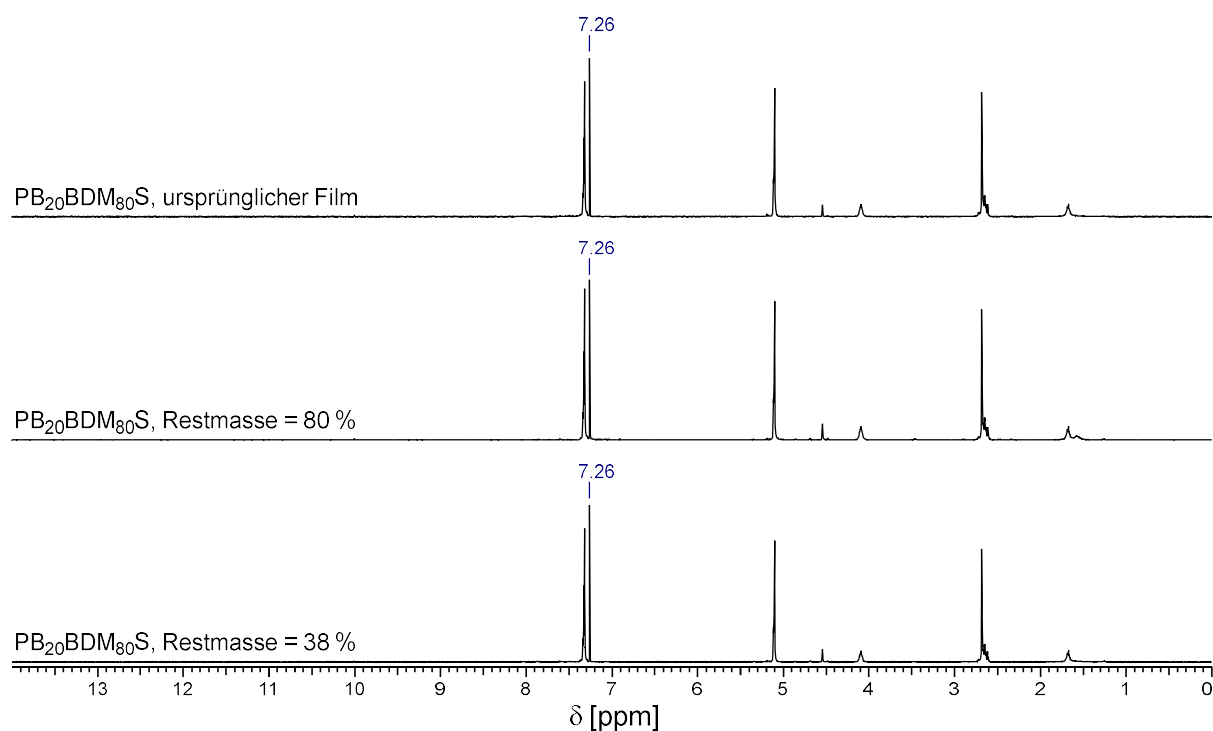


Abbildung 131:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von  $\text{PB}_{20}\text{BDM}_{80}\text{S}$ . Reproduced and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

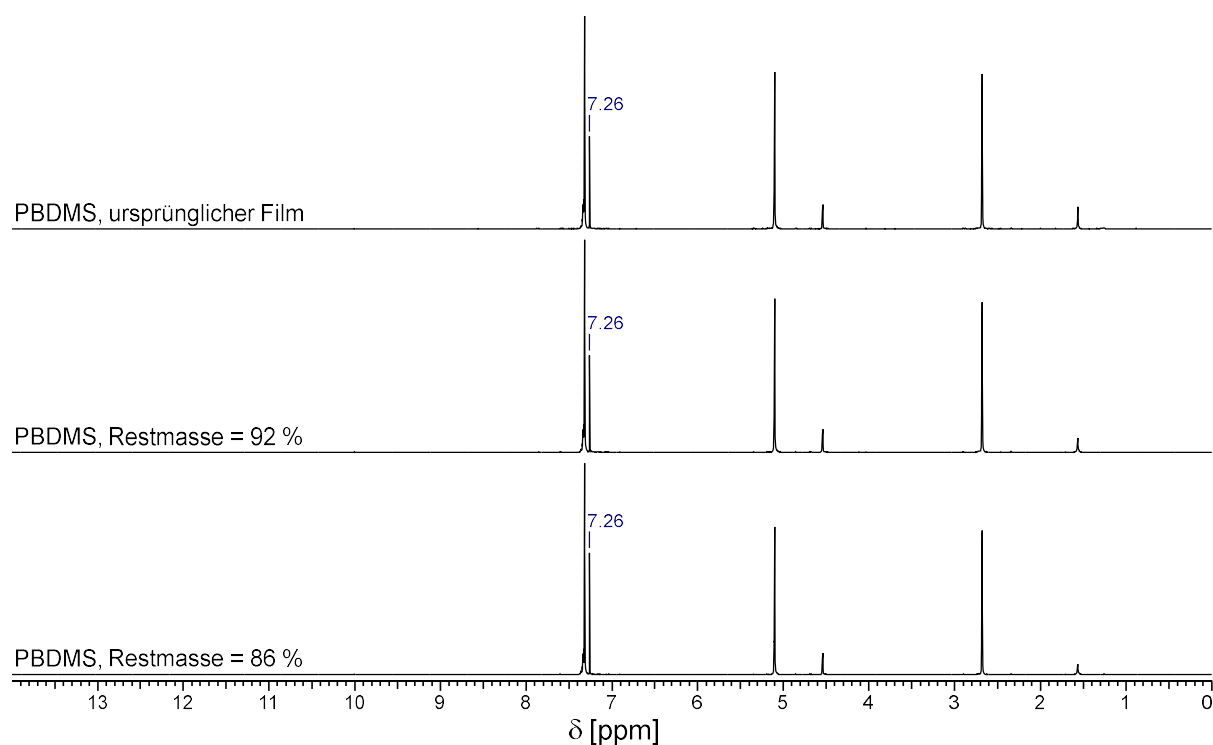


Abbildung 132:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von  $\text{PBDMS}$ . Reproduced and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

## 9.3 Anhang zu Kapitel 6.3

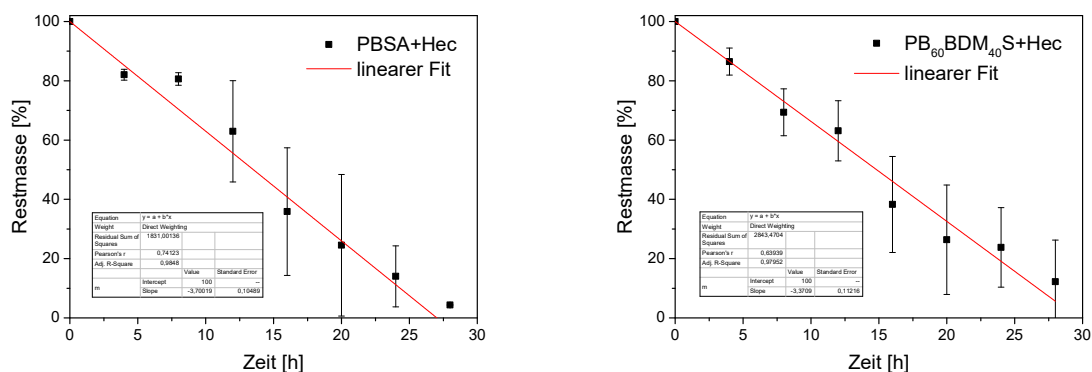


Abbildung 133: Linearer Fit (Origin Pro 9.1, gewichtete y-Fehler, fixierter y-Achsenabschnitt bei  $y = 100\%$ ) der Gravimetrie-Datensätze der enzymatischen Hydrolyse der PBSA+Hec und PB<sub>60</sub>BDM<sub>40</sub>S+Hec-Filme. Fehlerbalken sind teilweise zu klein zur Visualisierung. Adapted and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

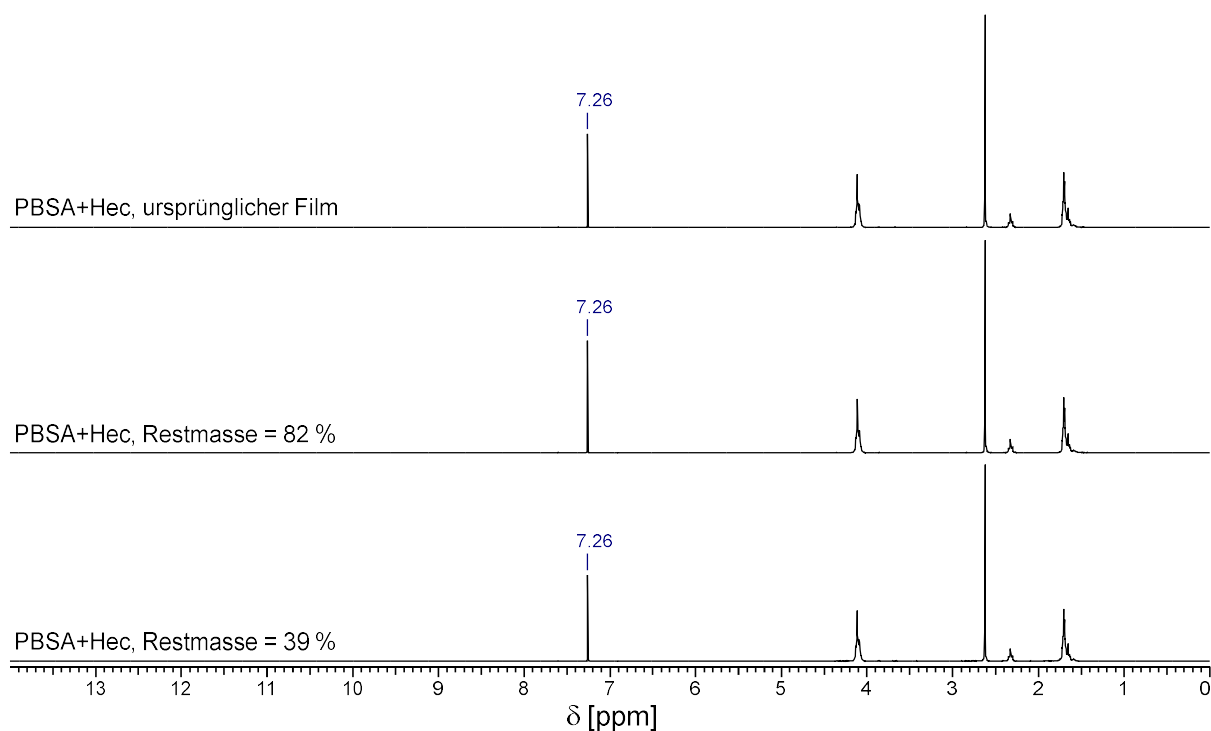


Abbildung 134: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von PBSA+Hec. Reproduced and translated with permission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

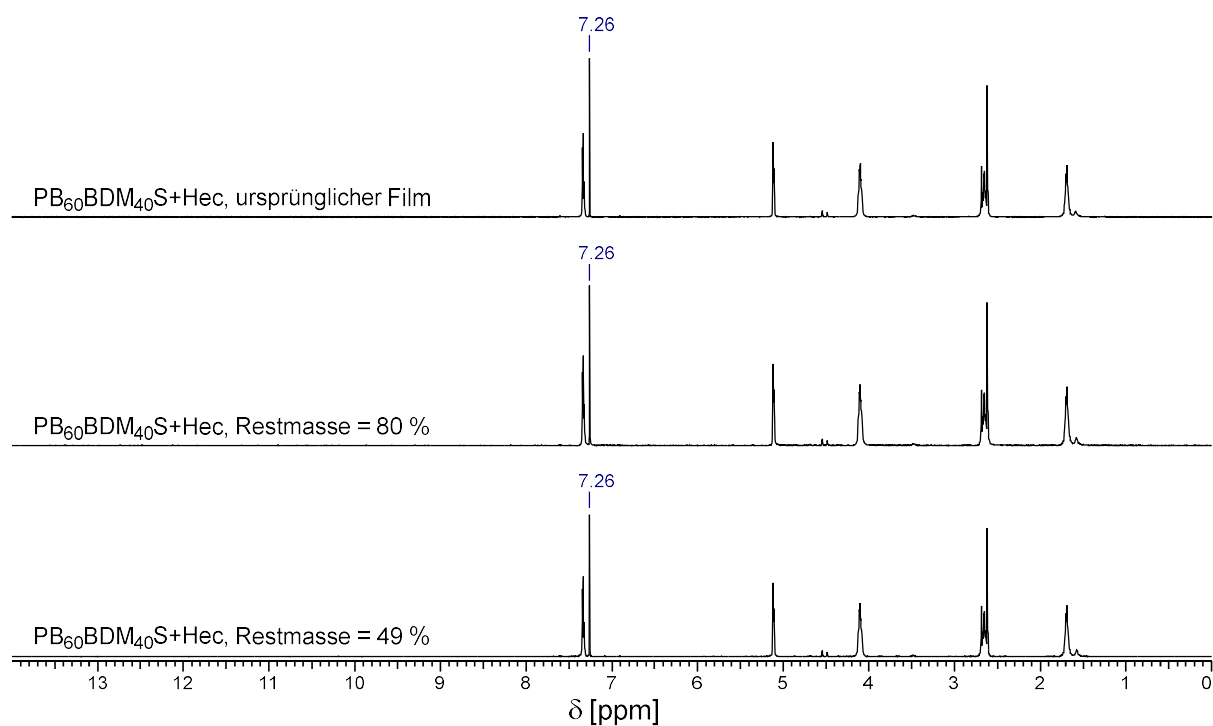
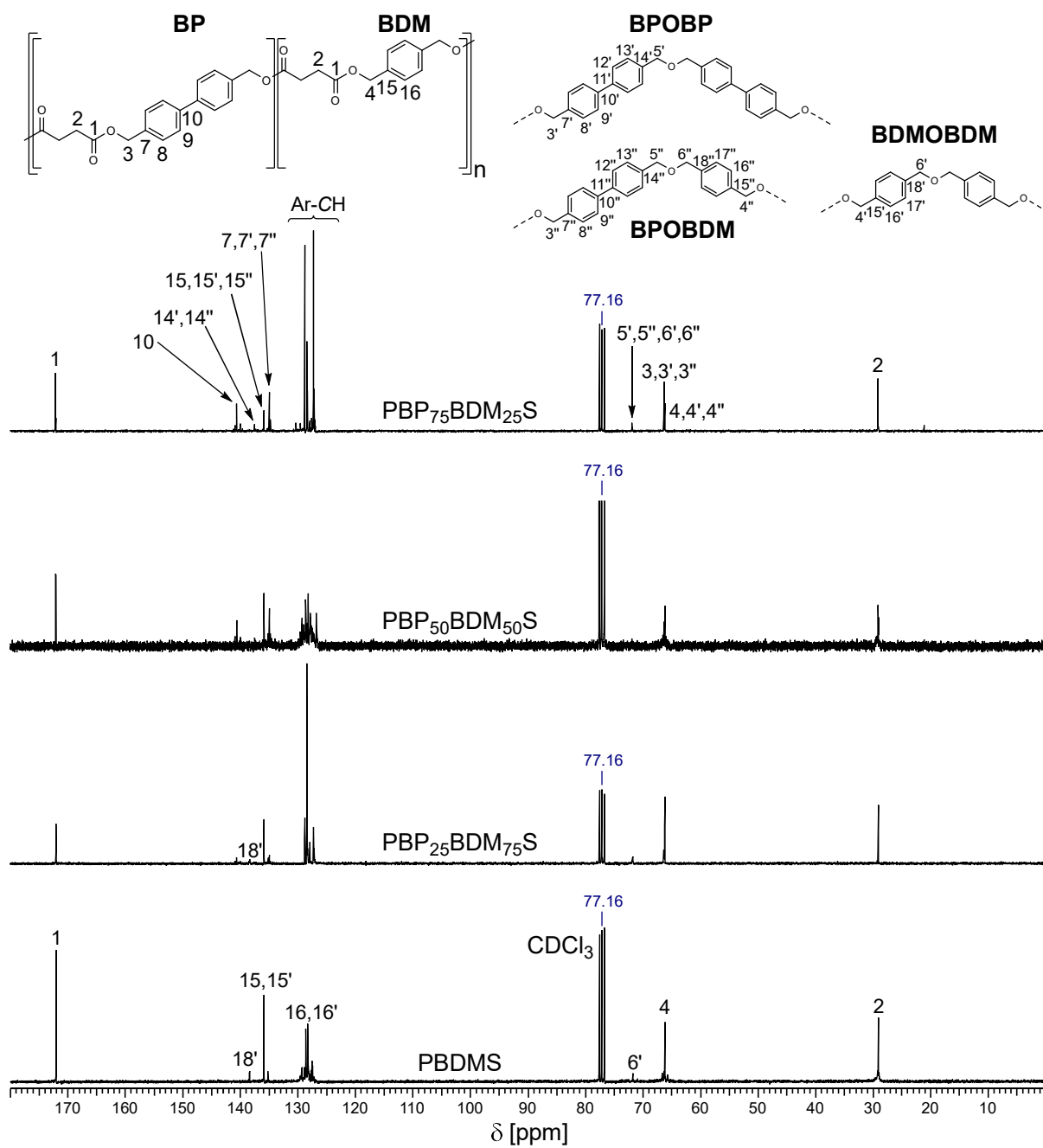
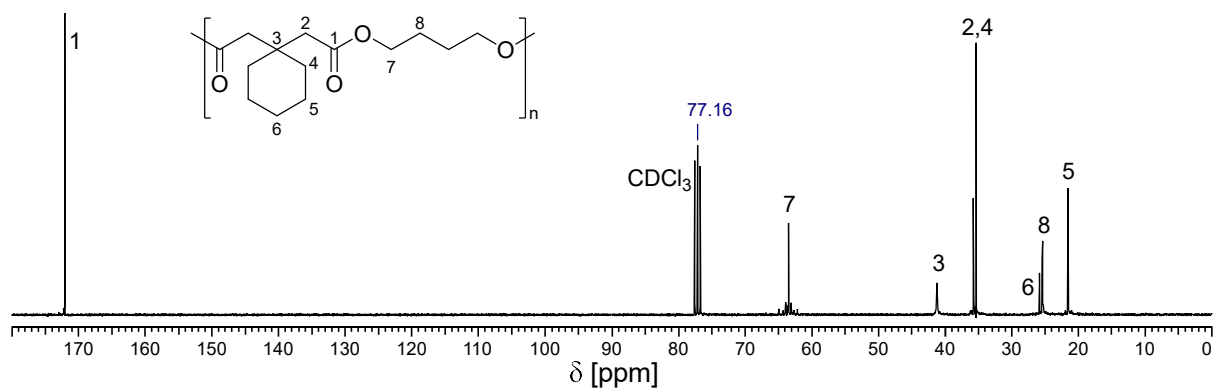
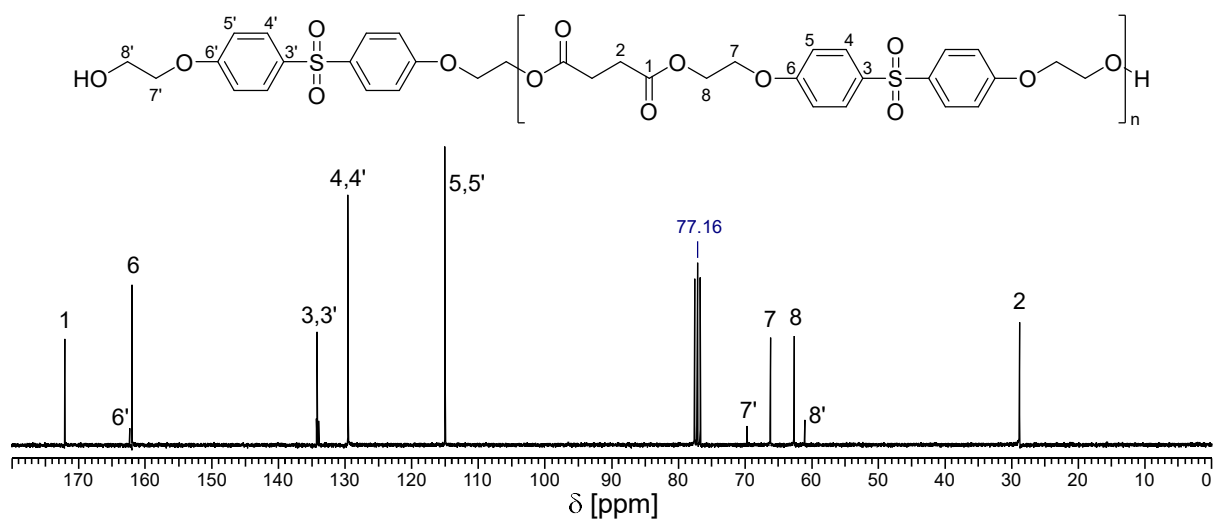
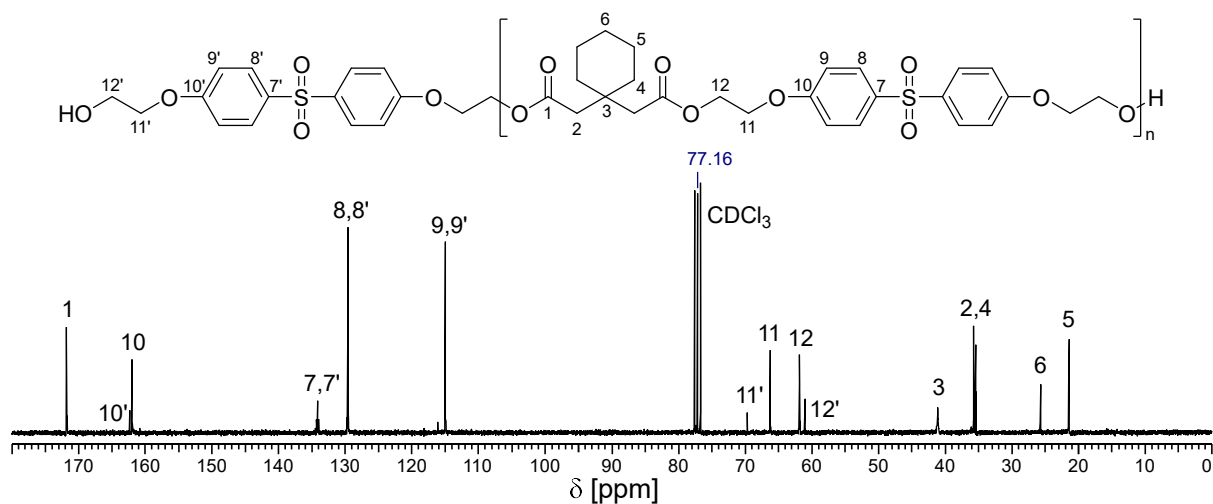


Abbildung 135:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) eines unbehandelten Films und Filmen zu unterschiedlichen Zeiten der enzymatischen Hydrolyse von  $\text{PB}_{60}\text{BDM}_{40}\text{S+Hec}$ . Adapted and translated with premission from Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6675–6686. Copyright 2022 American Chemical Society.<sup>252</sup>

## 9.4 Anhang zu Kapitel 6.4

Abbildung 136:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von PBP<sub>x</sub>BDM<sub>y</sub>S und PBDMS.

Abbildung 137:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von P(B-CHDAA).Abbildung 138:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von P(HEPS-S).Abbildung 139:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von P(HEPS-CHDAA).

## 10 Danksagungen

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Seema Agarwal, die mir als Doktormutter diese Arbeit ermöglichte. Ich schätze die unzähligen, wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen, welche die Basis dieser Arbeit bildeten, sehr. Darüber hinaus möchte ich mich für den erhaltenen Freiraum und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Auch bei Rückschlägen fanden Sie stets die passenden Worte und verhalfen mir zu neuer Motivation.

Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Greiner für die fachlichen Gespräche und Ratschläge bedanken, die mir oftmals neue Facetten meiner Arbeit offenbarten.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Seema Agarwal, Prof. Dr. Andreas Greiner und Prof. Dr. Josef Breu für die Übernahme des Mentorats im Rahmen des BayNat-Programmes.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft möchte ich im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 1357 „Mikroplastik“ für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danken. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch allen Kooperationspartnern und (Co-)Autoren für die intensive Zusammenarbeit, weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Zusätzlich danke ich dem Bayrischen Polymerinstitut für die Nutzung der Infrastruktur der KeyLabs „Synthesis and Molecular Characterization“, „Small Scale Polymer Processing“ und „Electron and Optical Microscopy“.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Hendrik Volz, Linus Hager, Eva Eger, Franziska Kindlein, Andreas Himmelsbach, Tasmai Paul und Sophia Däbritz für ihre tatkräftige Unterstützung im Rahmen einer Bachelorarbeit, eines Praktikums oder hilfswissenschaftlicher Tätigkeiten.

Vielen Dank Martin Pretscher, Chengzhang Xu, Renee Timmins, Rika Schneider, Lothar Benker, Anette Krökel, Nina Volk und Marco Schwarzmann für hervorragende Messungen, präparative Unterstützung und technische Hilfe.

Dr. Holger Schmalz danke ich für die vielen synthetischen Tipps und Tricks, sowie für die zahlreichen Hilfestellungen und Ratschläge bei kniffligen Fragestellungen.

Gaby Rösner-Oliver, Niko Plocher, Ramona Lechner und Christina Lindörfer danke ich für die administrative Unterstützung.

Des Weiteren danke ich der Kompostieranlage „Am Buchstein“ und „Pegnitz“ der Veolia Umweltservice Süd GmbH & Co. KG für das zur Verfügung stellen von Kompost. Vor allem



möchte ich mich bei Manfred Bauer für die freundliche und kompetente Einführung in den Kompostierungsprozess bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Sagar Yoshi, Chengzhang Xu und Sören Schumacher für die lustige, gemeinsame Zeit im besten Labor. Vielen Dank für den Genuss meiner musikalischen Untermalungen mit einem Lächeln auf euren Lippen.

Außerdem möchte ich dem gesamten Lehrstuhl der MC2 für die schöne Zeit danken. Hier habe ich sowohl höchste Motivation, als auch herbe Rückschläge erlebt. Doch auch in schwierigen Zeiten konnte ich durch meine und mit meinen Kollegen daran wachsen.

Ich danke meinen Freunden für ihre offenen Ohren und Herzen, sowie für die erlebnisreichen Momente abseits der Arbeit, die mir einen ausgleichenden Gegenpol boten.

Abschließend bedanke ich mich herzlich bei meiner Familie. Ihr habt mich in jeder Lebenslage unterstützt, mir den Rücken freigehalten und maßgeblich zu meiner Entwicklung beigetragen.

## 11 Literatur

- (1) Staudinger, H. Über Polymerisation. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53* (6), 1073–1085. DOI: 10.1002/cber.19200530627.
- (2) Staudinger, H. Über die Konstitution des Kautschuks (6. Mitteilung). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57* (7), 1203–1208. DOI: 10.1002/cber.19240570730.
- (3) Staudinger, H.; Fritsch, J. Über Isopren und Kautschuk.:5. Mitteilung. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution. *Helv. Chim. Acta* **1922**, *5*, 785–806. DOI: 10.1002/hlca.19220050517.
- (4) PlasticsEurope. *Plastics - the Facts 2022:October 2022*. [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/sites/3/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS\\_20221017.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/sites/3/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_20221017.pdf) (abgerufen am 07.11.2022).
- (5) PlasticsEurope. *Plastics - the Facts 2021:An analysis of European plastics production, demand and waste data*. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/> (abgerufen am 07.11.2022).
- (6) Agarwal, S. Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment. *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, *221* (6), 2000017. DOI: 10.1002/macp.202000017.
- (7) Akdogan, Z.; Guven, B. Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environ. Pollut.* **2019**, *254* (Pt A), 113011. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113011.
- (8) Baldwin, A. K.; Corsi, S. R.; Mason, S. A. Plastic Debris in 29 Great Lakes Tributaries: Relations to Watershed Attributes and Hydrology. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (19), 10377–10385. DOI: 10.1021/acs.est.6b02917.
- (9) Peeken, I.; Primpke, S.; Beyer, B.; Gütermann, J.; Katlein, C.; Krumpfen, T.; Bergmann, M.; Hehemann, L.; Gerds, G. Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1505. DOI: 10.1038/s41467-018-03825-5.
- (10) Piehl, S.; Leibner, A.; Löder, M. G. J.; Dris, R.; Bogner, C.; Laforsch, C. Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 17950. DOI: 10.1038/s41598-018-36172-y.
- (11) Millican, J. M.; Agarwal, S. Plastic Pollution: A Material Problem? *Macromolecules* **2021**, *54* (10), 4455–4469. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c02814.
- (12) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.

- (13) Vilaplana, F.; Karlsson, S. Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293* (4), 274–297. DOI: 10.1002/mame.200700393.
- (14) Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (3), 2000415. DOI: 10.1002/marc.202000415.
- (15) Briassoulis, D.; Hiskakis, M.; Babou, E.; Antiohos, S. K.; Papadi, C. Experimental investigation of the quality characteristics of agricultural plastic wastes regarding their recycling and energy recovery potential. *Waste Manage.* **2012**, *32* (6), 1075–1090. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.01.018.
- (16) Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M. Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastics into Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* **2012**, *2* (9), 1924–1941. DOI: 10.1021/cs3003403.
- (17) Sinha, V.; Patel, M. R.; Patel, J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J Polym Environ* **2010**, *18* (1), 8–25. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7.
- (18) George, N.; Kurian, T. Recent Developments in the Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) Waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (37), 14185–14198. DOI: 10.1021/ie501995m.
- (19) Samantaray, P. K.; Little, A.; Wemyss, A. M.; Iacovidou, E.; Wan, C. Design and Control of Compostability in Synthetic Biopolyesters. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (28), 9151–9164. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c01424.
- (20) RameshKumar, S.; Shaiju, P.; O'Connor, K. E.; P, R. B. Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *21*, 75–81. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.12.005.
- (21) Lau, W. W. Y.; Shiran, Y.; Bailey, R. M.; Cook, E.; Stuchtey, M. R.; Koskella, J.; Velis, C. A.; Godfrey, L.; Boucher, J.; Murphy, M. B.; Thompson, R. C.; Jankowska, E.; Castillo Castillo, A.; Pilditch, T. D.; Dixon, B.; Koerselman, L.; Kosior, E.; Favoino, E.; Gutberlet, J.; Baulch, S.; Atreya, M. E.; Fischer, D.; He, K. K.; Petit, M. M.; Sumaila, U. R.; Neil, E.; Bernhofen, M. V.; Lawrence, K.; Palardy, J. E. Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science* **2020**, *369*, 1455–1461. DOI: 10.1126/science.aba9475.
- (22) Europäische Kommission. *Der europäische Grüne Deal*. [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0021.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0021.02/DOC_1&format=PDF) (abgerufen am 08.11.2022).
- (23) Europäische Kommission. *Ein neuer Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft: Für ein saubereres und wettbewerbsfähigeres Europa*. <https://eur-lex.europa.eu/resource.html?>

- uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0016.02/DOC\_1&format=PDF (abgerufen am 08.11.2022).
- (24) European Bioplastics. *Bioplastics: facts and figures*. docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP\_Facts\_and\_figures.pdf (abgerufen am 08.11.2022).
- (25) Stjerndahl, A.; Finne-Wstrand, A.; Albertsson, A.-C.; Bäckesjö, C. M.; Lindgren, U. Minimization of residual tin in the controlled Sn(II)octoate-catalyzed polymerization of epsilon-caprolactone. *J Biomed Mater Res A* **2008**, *87* (4), 1086–1091. DOI: 10.1002/jbm.a.31733.
- (26) Wu, D.; Lv, Y.; Guo, R.; Li, J.; Habadati, A.; Lu, B.; Wang, H.; Wei, Z. Kinetics of Sn(Oct)<sub>2</sub>-catalyzed ring opening polymerization of ε-caprolactone. *Macromol. Res.* **2017**, *25* (11), 1070–1075. DOI: 10.1007/s13233-017-5148-z.
- (27) Höcker, H.; Keul, H. Ring-Opening Polymerization and Ring-Closing Depolymerization. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (1), 21–36. DOI: 10.1002/adma.19940060104.
- (28) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Polyesters from Dilactones. In *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J.-M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009; p 256. DOI: 10.1002/9783527628407.ch10.
- (29) Duda, A.; Kowalski, A. Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization. In *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J.-M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009; p 9. DOI: 10.1002/9783527628407.ch1.
- (30) Dittrich, V. W.; Schulz, R. C. Kinetik und Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von L(—)-Lactid. *Angew. Makromol. Chemie* **1971**, *15* (1), 109–126. DOI: 10.1002/apmc.1971.050150109.
- (31) Cherdron, V. H.; Ohse, H.; Korte, F. Die polymerisation von lactonen. Teil 2: Homopolymerisation 4-, 6- und 7-gliedriger lactone mit anionischen initiatoren. *Makromol. Chem.* **1962**, *56* (1), 187–194. DOI: 10.1002/macp.1962.020560114.
- (32) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I. Polylactones, 19. Anionic polymerization of L-lactide in solution. *Makromol. Chem.* **1990**, *191* (5), 1057–1066. DOI: 10.1002/macp.1990.021910508.
- (33) Kurcok, P.; Penczek, J.; Franek, J.; Jedlinski, Z. Anionic polymerization of lactones. 14. Anionic block copolymerization of d-valerolactone and L-lactide initiated with potassium methoxide. *Macromolecules* **1992**, *25* (9), 2285–2289. DOI: 10.1021/ma00035a001.

- (34) Bhaw-Luximon, A.; Jhurry, D.; Spassky, N.; Pensec, S.; Belleney, J. Anionic polymerization of d,l-lactide initiated by lithium diisopropylamide. *Polymer* **2001**, *42* (24), 9651–9656. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00524-9.
- (35) Hofman, A.; Slomkowski, S.; Penczek, S. Structure of active centers and mechanism of anionic and cationic polymerization of  $\delta$ -valerolactone. *Makromol. Chem.* **1987**, *188* (9), 2027–2040. DOI: 10.1002/macp.1987.021880902.
- (36) Cherdron, V. H.; Ohse, H.; Korte, F. Die polymerisation von lactonen. Teil 1: Homopolymerisation 4-, 6- und 7-gliedriger lactone mit kationischen initiatoren. *Makromol. Chem.* **1962**, *56* (1), 179–186. DOI: 10.1002/macp.1962.020560113.
- (37) Kricheldorf, H. R.; Kreiser, I. Polylactones, 11. Cationic copolymerization of glycolide with L,L-dilactide. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1861–1873. DOI: 10.1002/macp.1987.021880810.
- (38) Matsumura, S.; Mabuchi, K.; Toshima, K. Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of lactide. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18* (6), 477–482. DOI: 10.1002/marc.1997.030180604.
- (39) Matsumura, S.; Mabuchi, K.; Toshima, K. Novel ring-opening polymerization of lactide by lipase. *Macromol. Symp.* **1998**, *130* (1), 285–304. DOI: 10.1002/masy.19981300125.
- (40) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2712–2715. DOI: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712:AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z.
- (41) Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Möck, A.; Hedrick, J. L. First example of N-heterocyclic carbenes as catalysts for living polymerization: organocatalytic ring-opening polymerization of cyclic esters. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (6), 914–915. DOI: 10.1021/ja0173324.
- (42) Bailey, W. J.; Ni, Z.; Wu, S.-R. Synthesis of poly- $\epsilon$ -caprolactone via a free radical mechanism. Free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-1,3-dioxepane. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20* (11), 3021–3030. DOI: 10.1002/pol.1982.170201101.
- (43) Bailey, W. J.; Wu, S.-R.; Ni, Z. Synthesis and free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane. *Makromol. Chem.* **1982**, *183* (8), 1913–1920. DOI: 10.1002/macp.1982.021830811.

- (44) Agarwal, S. Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (7), 953. DOI: 10.1039/c0py00040j.
- (45) Schumacher, S.; Pantawane, S.; Gekle, S.; Agarwal, S. Theoretical and Experimental Study of Monofunctional Vinyl Cyclopropanes Bearing Hydrogen Bond Enabling Side Chains. *Macromolecules* **2021**, *54* (1), 11–21. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c02490.
- (46) Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. Poly(lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones. *Macromolecules* **1988**, *21* (2), 286–293. DOI: 10.1021/ma00180a002.
- (47) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. Poly(lactones): 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study. *Polymer* **1995**, *36* (6), 1253–1259. DOI: 10.1016/0032-3861(95)93928-F.
- (48) Baran, J.; Duda, A.; Kowalski, A.; Szymanski, R.; Penczek, S. Intermolecular chain transfer to polymer with chain scission: general treatment and determination of  $k_p/k_{tr}$  in L,L-lactide polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18* (4), 325–333. DOI: 10.1002/marc.1997.030180409.
- (49) Kricheldorf, H. R.; Bornhorst, K.; Hachmann-Thiessen, H. Bismuth(III) n -Hexanoate and Tin(II) 2-Ethylhexanoate Initiated Copolymerizations of  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide. *Macromolecules* **2005**, *38* (12), 5017–5024. DOI: 10.1021/ma047873o.
- (50) Dubois, P.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Teyssie, P. Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 4. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide. *Macromolecules* **1991**, *24* (9), 2266–2270. DOI: 10.1021/ma00009a022.
- (51) Kricheldorf, H. R.; Weidner, S. M. ROP of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by tin(ii) and tin(iv) acetates—switching from COOH terminated linear chains to cycles. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59* (5), 439–450. DOI: 10.1002/pol.20200866.
- (52) Kricheldorf, H. R.; Boettcher, C. Poly(lactones). XXV. Polymerizations of racemic- and meso-D,L-Lactide with Zn, Pb, Sb, and Bi Salts—Stereochemical Aspects. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1993**, *30* (6-7), 441–448. DOI: 10.1080/10601329308009420.
- (53) Kricheldorf, H. R.; Lossin, M. Poly(lactones). 34. Polymerizations of meso- and rac- D, L-Lactide by Means of Grignard Reagents. *J. Macromol. Sci. A* **1997**, *34* (1), 179–189. DOI: 10.1080/10601329708014945.

- (54) Duda, A.; Kowalski, A. Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization. In *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J.-M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009; pp 26–28. DOI: 10.1002/9783527628407.ch1.
- (55) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev* **2004**, *104* (12), 6147–6176. DOI: 10.1021/cr040002s.
- (56) Sriyai, M.; Chaiwon, T.; Molloy, R.; Meepowpan, P.; Punyodom, W. Efficiency of liquid tin(ii) n-alkoxide initiators in the ring-opening polymerization of l-lactide: kinetic studies by non-isothermal differential scanning calorimetry. *RSC advances* **2020**, *10* (71), 43566–43578. DOI: 10.1039/d0ra07635j.
- (57) Puaux, J.-P.; Banu, I.; Nagy, I.; Bozga, G. A Study of L-Lactide Ring-Opening Polymerization Kinetics. *Macromol. Symp.* **2007**, *259* (1), 318–326. DOI: 10.1002/masy.200751336.
- (58) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. Polymerization of L,L-Dilactide. *Macromolecules* **2000**, *33* (20), 7359–7370. DOI: 10.1021/ma000125o.
- (59) Ryner, M.; Stridsberg, K.; Albertsson, A.-C.; Schenck, H. von; Svensson, M. Mechanism of Ring-Opening Polymerization of 1,5-Dioxepan-2-one and L-Lactide with Stannous 2-Ethylhexanoate. A Theoretical Study. *Macromolecules* **2001**, *34* (12), 3877–3881. DOI: 10.1021/ma002096n.
- (60) Penczek, S.; Duda, A.; Szymanski, R. Intra- and intermolecular chain transfer to macromolecules with chain scission. The case of cyclic esters. *Macromol. Symp.* **1998**, *132* (1), 441–449. DOI: 10.1002/masy.19981320141.
- (61) Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*; Springer Berlin Heidelberg, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-34773-3.
- (62) Song, D. K.; Sung, Y. K. Synthesis and characterization of biodegradable poly(1,4-butanediol succinate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56* (11), 1381–1395. DOI: 10.1002/app.1995.070561102.
- (63) Wagener, K. B.; Linert, J. G.; O'gara, J. E. Low-Temperature Polyesterification of 3-Hydroxy-2-Phenylpropionic Acid. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1994**, *31* (6), 775–782. DOI: 10.1080/10601329409349755.

- (64) Ch. Behera, G.; Ramakrishnan, S. Transesterification polycondensation: The roles of the catalyst, monomer structure, and polymerization conditions. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42* (1), 102–111. DOI: 10.1002/pola.11009.
- (65) Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*, 3rd ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2004; p 289. DOI: 10.1007/978-3-662-45684-2.
- (66) Gubbels, E.; Heitz, T.; Yamamoto, M.; Chilekar, V.; Zorbakhsh, S.; Gepraegs, M.; Köpnick, H.; Schmidt, M.; Brüggling, W.; Rüter, J.; Kaminsky, W. Polyesters. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000; pp 1–30. DOI: 10.1002/14356007.a21\_227.pub2.
- (67) Terzopoulou, Z.; Karakatsianopoulou, E.; Kasmi, N.; Tsanaktsis, V.; Nikolaidis, N.; Kostoglou, M.; Papageorgiou, G. Z.; Lambropoulou, D. A.; Bikiaris, D. N. Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly(ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (44), 6895–6908. DOI: 10.1039/C7PY01171G.
- (68) Thiele, U. K. The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly(ethylene terephthalate) Polycondensation. *International Journal of Polymeric Materials* **2001**, *50* (3-4), 387–394. DOI: 10.1080/00914030108035115.
- (69) Xanthopoulou, E.; Zamboulis, A.; Terzopoulou, Z.; Kostoglou, M.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z. Effectiveness of Esterification Catalysts in the Synthesis of Poly(Ethylene Vanillate). *Catalysts* **2021**, *11* (7), 822. DOI: 10.3390/catal11070822.
- (70) Pilati, F.; Munari, A.; Manaresi, P.; Bonora, V. Models for the formation of poly(butylene terephthalate): effect of water on the kinetics of the titanium tetrabutylate-catalysed reactions: 3. *Polymer* **1985**, *26* (11), 1745–1748. DOI: 10.1016/0032-3861(85)90297-6.
- (71) Wu, Y.; Xie, Q.; Gao, C.; Wang, T.; Wang, C. Synthesis and characterization of a novel aliphatic polyester based on itaconic acid. *Polym Eng Sci* **2014**, *54* (11), 2515–2521. DOI: 10.1002/pen.23798.
- (72) Chen, L.; Xu, J.; Xue, W.; Zeng, Z. Mechanism and kinetics of esterification of adipic acid and ethylene glycol by tetrabutyl titanate catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35* (1), 82–88. DOI: 10.1007/s11814-017-0276-x.
- (73) Simonsen, M. E.; Søgaard, E. G. Sol–gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *J Sol-Gel Sci Technol* **2010**, *53* (3), 485–497. DOI: 10.1007/s10971-009-2121-0.



- (74) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2 (the „Gold Book“); Blackwell Scientific Publications, 1997. DOI: 10.1351/goldbook.
- (75) Mueller, R.-J. Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochem* **2006**, *41* (10), 2124–2128. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.05.018.
- (76) Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ* **2011**, *19* (3), 637–676. DOI: 10.1007/s10924-011-0317-1.
- (77) Agarwal, S. Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment. *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, *221* (6), 2000017. DOI: 10.1002/macp.202000017.
- (78) Matthews, C.; Moran, F.; Jaiswal, A. K. A review on European Union’s strategy for plastics in a circular economy and its impact on food safety. *J. Clean. Prod.* **2021**, *283*, 125263. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125263.
- (79) Rosenboom, J.-G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a circular economy. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, *7*, 117–137. DOI: 10.1038/s41578-021-00407-8.
- (80) Moya-Lopez, C.; González-Fuentes, J.; Bravo, I.; Chapron, D.; Bourson, P.; Alonso-Moreno, C.; Hermida-Merino, D. Polylactide Perspectives in Biomedicine: From Novel Synthesis to the Application Performance. *Pharmaceutics* **2022**, *14* (8). DOI: 10.3390/pharmaceutics14081673.
- (81) Carothers, W. H.; Dorough, G. L.; van Natta, F. J. STUDIES OF POLYMERIZATION AND RING FORMATION. X. THE REVERSIBLE POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC ESTERS. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (2), 761–772. DOI: 10.1021/ja01341a046.
- (82) Lowe, C. E. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester, US2668162A, **1955**.
- (83) Higgins, N. A. Condensation polymers of hydroxyacetic acid, US2676945A, **1954**.
- (84) Schneider, A. K. Polymers of high melting lactide, US2703316A, **1955**.
- (85) Salzberg, P. L. Optically active homopolymers containing but one antipodal species of an alpha-monohydroxy monocarboxylic acid, US2758987A, **1956**.
- (86) Gruber, P. R.; Hall, E. S.; Kolstad, J. J.; Iwen, M. L.; Benson, R. D.; Brochardt, R. L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity, US5142023A, **1992**.

- (87) Mecking, S. Biologisch abbaubare Werkstoffe– Natur oder Petrochemie? *Angew. Chem.* **2004**, *116* (9), 1096–1104. DOI: 10.1002/ange.200301655.
- (88) Enders, H.-J.; Siebert-Raths, A. *Technische Biopolymere: Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*; Carl Hanser Verlag, 2009.
- (89) Fukushima, K.; Sogo, K.; Miura, S.; Kimura, Y. Production of D-lactic acid by bacterial fermentation of rice starch. *Macromol Biosci* **2004**, *4* (11), 1021–1027. DOI: 10.1002/mabi.200400080.
- (90) Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* **2002**, *9* (2), 63–84. DOI: 10.1023/A:1020200822435.
- (91) Nishida, H.; Mori, T.; Hoshihara, S.; Fan, Y.; Shirai, Y.; Endo, T. Effect of tin on poly(l-lactic acid) pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81* (3), 515–523. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00152-6.
- (92) Masutani, K.; Kimura, Y. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. In *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*; Jiménez, A., Peltzer, M., Ruseckaite, R., Eds.; Polymer Chemistry Series; Royal Society of Chemistry, 2014; pp 3–36. DOI: 10.1039/9781782624806-00001.
- (93) Middleton, J. C.; Tipton, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials* **2000**, *21* (23), 2335–2346. DOI: 10.1016/s0142-9612(00)00101-0.
- (94) Stanford, M. J.; Dove, A. P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (2), 486–494. DOI: 10.1039/b815104k.
- (95) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. Polylactic Acid Technology. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (23), 1841–1846. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841:AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
- (96) Rudnik, E. *Compostable polymer materials*, 1st ed.; Elsevier, 2008.
- (97) Gupta, A. P.; Kumar, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (10), 4053–4074. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.
- (98) Gentile, P.; Chiono, V.; Carmagnola, I.; Hatton, P. V. An overview of poly(lactic-co-glycolic) acid (PLGA)-based biomaterials for bone tissue engineering. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15* (3), 3640–3659. DOI: 10.3390/ijms15033640.
- (99) Kricheldorf, H. R.; Kreiser, I. Polylactones, 11. Cationic copolymerization of glycolide with L,L-dilactide. *Macromol. Chem.* **1987**, *188*, 1861–1873. DOI: 10.1002/macp.1987.021880810.

- (100) Vey, E.; Rodger, C.; Meehan, L.; Booth, J.; Claybourn, M.; Miller, A. F.; Saiani, A. The impact of chemical composition on the degradation kinetics of poly(lactic-co-glycolic) acid copolymers cast films in phosphate buffer solution. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (3), 358–365. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.010.
- (101) Qian, H.; Wohl, A. R.; Crow, J. T.; Macosko, C. W.; Hoyer, T. R. A Strategy for Control of „Random“ Copolymerization of Lactide and Glycolide: Application to Synthesis of PEG-b-PLGA Block Polymers Having Narrow Dispersity. *Macromolecules* **2011**, *44* (18), 7132–7140. DOI: 10.1021/ma201169z.
- (102) Zhang, Z.; Wang, X.; Zhu, R.; Wang, Y.; Li, B.; Ma, Y.; Yin, Y. Synthesis and characterization of serial random and block-copolymers based on lactide and glycolide. *Polym. Sci. Ser. B* **2016**, *58* (6), 720–729. DOI: 10.1134/S1560090416060191.
- (103) Gautier, E.; Fuertes, P.; Cassagnau, P.; Pascault, J.-P.; Fleury, E. Synthesis and rheology of biodegradable poly(glycolic acid) prepared by melt ring-opening polymerization of glycolide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47* (5), 1440–1449. DOI: 10.1002/pola.23253.
- (104) Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, ‘BIONOLLE’, synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59* (1-3), 209–214. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00220-6.
- (105) Ka-Yiu, S.; Bennett, G.; Sanchez, A. Mutant E. coli strain with increased succinic acid production, US20060046288A1, **2006**.
- (106) Caulier, B.; Segueilha, L. Processes for producing succinic acid, WO2010092304A2, **2010**.
- (107) Landucci, R.; Goodman, B.; Wyman, C. Methodology for evaluating the economics of biologically producing chemicals and materials from alternative feedstocks. *Appl Biochem Biotechnol* **1994**, *45-46* (1), 677–696. DOI: 10.1007/BF02941840.
- (108) Chen, G.-Q.; Patel, M. K. Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2082–2099. DOI: 10.1021/cr200162d.
- (109) Song, H.; Lee, S. Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, *39* (3), 352–361. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.11.043.
- (110) Cheng, K.-K.; Zhao, X.-B.; Zeng, J.; Zhang, J.-A. Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2012**, *6* (3), 302–318. DOI: 10.1002/bbb.1327.

- (111) Menon, V.; Rao, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38* (4), 522–550. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.02.002.
- (112) Skoog, E.; Shin, J. H.; Saez-Jimenez, V.; Mapelli, V.; Olsson, L. Biobased adipic acid - The challenge of developing the production host. *Biotechnol. Adv.* **2018**, *36* (8), 2248–2263. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.10.012.
- (113) Unlu, S.; Niu, W.; Demirel, Y. a. Bio-based adipic acid production: feasibility analysis using a multi-criteria decision matrix. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2020**, *14* (4), 794–807. DOI: 10.1002/bbb.2106.
- (114) Zeikus, J. G.; Jain, M. K.; Elankovan, P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51* (5), 545–552. DOI: 10.1007/s002530051431.
- (115) Minh, D. P.; Besson, M.; Pinel, C.; Fuertes, P.; Petitjean, C. Aqueous-Phase Hydrogenation of Biomass-Based Succinic Acid to 1,4-Butanediol Over Supported Bimetallic Catalysts. *Top Catal* **2010**, *53* (15-18), 1270–1273. DOI: 10.1007/s11244-010-9580-y.
- (116) Carnahan, J. E.; Ford, T. A.; Gresham, W. F.; Grigsby, W. E.; Hager, G. F. Ruthenium-catalyzed Hydrogenation of Acids to Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (14), 3766–3768. DOI: 10.1021/ja01619a025.
- (117) Xu, J.; Guo, B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* **2010**, *5* (11), 1149–1163. DOI: 10.1002/biot.201000136.
- (118) Yim, H.; Haselbeck, R.; Niu, W.; Pujol-Baxley, C.; Burgard, A.; Boldt, J.; Khandurina, J.; Trawick, J. D.; Osterhout, R. E.; Stephen, R.; Estadilla, J.; Teisan, S.; Schreyer, H. B.; Andrae, S.; Yang, T. H.; Lee, S. Y.; Burk, M. J.; van Dien, S. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for direct production of 1,4-butanediol. *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7* (7), 445–452. DOI: 10.1038/nchembio.580.
- (119) Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S. Synthesis of poly(alkylene succinate) biodegradable polyesters I. Mathematical modelling of the esterification reaction. *Polymer* **2006**, *47* (13), 4851–4860. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.044.
- (120) Kong, X.; Qi, H.; Curtis, J. M. Synthesis and characterization of high-molecular weight aliphatic polyesters from monomers derived from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (15), 40579. DOI: 10.1002/app.40579.

- (121) Wu, S.; Zhang, Y.; Han, J.; Xie, Z.; Xu, J.; Guo, B. Copolymerization with Polyether Segments Improves the Mechanical Properties of Biodegradable Polyesters. *ACS omega* **2017**, *2* (6), 2639–2648. DOI: 10.1021/acsomega.7b00517.
- (122) Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S. Synthesis of poly(alkylene succinate) biodegradable polyesters, Part II: Mathematical modelling of the polycondensation reaction. *Polymer* **2008**, *49* (17), 3677–3685. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.06.026.
- (123) Pérez-Camargo, R. A.; Fernández-d’Arlas, B.; Cavallo, D.; Debuissy, T.; Pollet, E.; Avérous, L.; Müller, A. J. Tailoring the Structure, Morphology, and Crystallization of Isodimorphic Poly(butylene succinate- ran -butylene adipate) Random Copolymers by Changing Composition and Thermal History. *Macromolecules* **2017**, *50* (2), 597–608. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02457.
- (124) Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (1), 31–43. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.030.
- (125) Garin, M.; Tighzert, L.; Vroman, I.; Marinkovic, S.; Estrine, B. The influence of molar mass on rheological and dilute solution properties of poly(butylene succinate). *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (20), 40887. DOI: 10.1002/app.40887.
- (126) Hongsriphan, N.; Muangrak, W.; Soonthornvacharin, K.; Tulaphol, T. Mechanical Improvement of Poly(butylene succinate) with Polyamide Short Fibers. *Macromol. Symp.* **2015**, *354* (1), 28–34. DOI: 10.1002/masy.201400114.
- (127) Yang, H.-S.; Yoon, J.-S.; Kim, M.-N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87* (1), 131–135. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.016.
- (128) Kunioka, M.; Ninomiya, F.; Funabashi, M. Biodegradation of Poly(butylene succinate) Powder in a Controlled Compost at 58 °C Evaluated by Naturally-Occurring Carbon 14 Amounts in Evolved CO<sub>2</sub> Based on the ISO 14855-2 Method. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 4267–4283. DOI: 10.3390/ijms10104267.
- (129) Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ* **2011**, *19* (3), 637–676. DOI: 10.1007/s10924-011-0317-1.
- (130) Haider, T. P.; Völker, C.; Kramm, J.; Landfester, K.; Wurm, F. R. Kunststoffe der Zukunft? Der Einfluss von bioabbaubaren Polymeren auf Umwelt und Gesellschaft. *Angew. Chem.* **2019**, *131* (1), 50–63. DOI: 10.1002/ange.201805766.

- (131) Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26* (3), 246–265. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.
- (132) Swift, G. Opportunities for Environmentally Degradable Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1995**, *32* (4), 641–651. DOI: 10.1080/10601329508010277.
- (133) Tyagi, P.; Agate, S.; Velev, O. D.; Lucia, L.; Pal, L. A Critical Review of the Performance and Soil Biodegradability Profiles of Biobased Natural and Chemically Synthesized Polymers in Industrial Applications. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56* (4), 2071–2095. DOI: 10.1021/acs.est.1c04710.
- (134) Mohee, R.; Unmar, G. D.; Mudhoo, A.; Khadoo, P. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Manage.* **2008**, *28* (9), 1624–1629. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.07.003.
- (135) DIN e. V. *DIN EN ISO 14851:2019-07, Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoff-Materialien in einem wässrigen Medium - Verfahren mittels Messung des Sauerstoffbedarfs in einem geschlossenen Respirometer (ISO\_14851:2019); Deutsche Fassung EN\_ISO\_14851:2019*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (136) DIN e. V. *DIN EN ISO 14852:2021-10, Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoff-Materialien in einem wässrigen Medium - Verfahren mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxides (ISO\_14852:2021); Deutsche Fassung EN\_ISO\_14852:2021*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (137) DIN e. V. *DIN EN ISO 14853:2018-02, Kunststoffe - Bestimmung des vollständigen anaeroben Bioabbaus von Kunststoff-Materialien in einem wässrigen Medium - Verfahren mittels Analyse der Biogasentwicklung (ISO\_14853:2016); Deutsche Fassung EN\_ISO\_14853:2017*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (138) DIN e. V. *DIN EN ISO 17556:2019-09, Kunststoffe - Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoffmaterialien im Boden durch Messung des Sauerstoffbedarfs in einem Respirometer oder der Menge des entstandenen Kohlendioxids (ISO\_17556:2019); Deutsche Fassung EN\_ISO\_17556:2019*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (139) DIN e. V. *DIN EN 17033:2018-03, Kunststoffe - Biologisch abbaubare Mulchfolien für den Einsatz in Landwirtschaft und Gartenbau - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN\_17033:2018*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.

- (140) DIN e. V. *DIN EN ISO 14855-1:2013-04, Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoff-Materialien unter den Bedingungen kontrollierter Kompostierung - Verfahren mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxides - Teil 1: Allgemeines Verfahren (ISO 14855-1:2012); Deutsche Fassung EN ISO 14855-1:2012*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (141) DIN e. V. *DIN EN ISO 16929:2020-02, Kunststoffe - Bestimmung des Zersetzungsgrades von Kunststoffmaterialien unter festgelegten Bedingungen der Kompostierung mittels einer Technikumsmaßstab-Prüfung (ISO 16929:2019); Deutsche Fassung EN ISO 16929:2019*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (142) DIN e. V. *DIN EN ISO 20200:2016-05, Kunststoffe - Bestimmung des Zersetzungsgrades von Kunststoffmaterialien unter nachgebildeten Kompostierungsbedingungen mittels einer Prüfung im Labormaßstab (ISO 20200:2015); Deutsche Fassung EN ISO 20200:2015*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (143) Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ* **2011**, 19 (3), 637–676. DOI: 10.1007/s10924-011-0317-1.
- (144) Mochizuki, M.; Hiram, M. Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters. *Polym. Adv. Technol.* **1997**, 8 (4), 203–209. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199704)8:4<203:AID-PAT627>3.0.CO;2-3.
- (145) Uhrich, K. E.; Cannizzaro, S. M.; Langer, R. S.; Shakesheff, K. M. Polymeric systems for controlled drug release. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (11), 3181–3198. DOI: 10.1021/cr940351u.
- (146) Pitt, C. G.; Gratzl, M. M.; Kimmel, G. L.; Surles, L.; Schindler, A. Aliphatic polyesters II. The degradation of poly(DL-lactide), poly( $\epsilon$ -caprolactone) and their copolymers in vivo. *Biomaterials* **1981**, 2 (4), 215–220. DOI: 10.1016/0142-9612(81)90060-0.
- (147) Burkersroda, F. von; Schedl, L.; Göpferich, A. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials* **2002**, 23 (21), 4221–4231. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00170-9.
- (148) Li, S. M.; Garreau, H.; Vert, M. Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media: Part 1: Poly(DL-lactic acid). *J Mater Sci: Mater Med* **1990**, 1 (3), 123–130. DOI: 10.1007/BF00700871.

- (149) Li, S. M.; Garreau, H.; Vert, M. Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-( $\alpha$ -hydroxy acids) in aqueous media: Part 3 Influence of the morphology of poly(L-lactic acid). *J Mater Sci: Mater Med* **1990**, *1* (3), 198–206. DOI: 10.1007/BF00700871.
- (150) Muggli, D. S.; Burkoth, A. K.; Anseth, K. S. Crosslinked polyanhydrides for use in orthopedic applications: Degradation behavior and mechanics. *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, *46* (2), 271–278. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(199908)46:2<271:AID-JBM17>3.0.CO;2-X.
- (151) Heller, J.; Barr, J.; Ng, S. Y.; Abdellauoi, K. S.; Gurny, R. Poly(ortho esters): synthesis, characterization, properties and uses. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54* (7), 1015–1039. DOI: 10.1016/s0169-409x(02)00055-8.
- (152) Zhang, Z.; Kuijter, R.; Bulstra, S. K.; Grijpma, D. W.; Feijen, J. The in vivo and in vitro degradation behavior of poly(trimethylene carbonate). *Biomaterials* **2006**, *27* (9), 1741–1748. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.09.017.
- (153) Brannigan, R. P.; Dove, A. P. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. *Biomaterials science* **2016**, *5* (1), 9–21. DOI: 10.1039/c6bm00584e.
- (154) Bagheri, A. R.; Laforsch, C.; Greiner, A.; Agarwal, S. Fate of So-Called Biodegradable Polymers in Seawater and Freshwater. *Global chall.* **2017**, *1* (4), 1700048. DOI: 10.1002/gch2.201700048.
- (155) Bautista, M.; Ilarduya, A. de; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S. Poly(butylene succinate) Ionomers with Enhanced Hydrodegradability. *Polymers* **2015**, *7* (7), 1232–1247. DOI: 10.3390/polym7071232.
- (156) Cho, K.; Lee, J.; Kwon, K. Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79* (6), 1025–1033. DOI: 10.1002/1097-4628(20010207)79:6<1025:AID-APP50>3.0.CO;2-7.
- (157) Göpferich, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials* **1996**, *17*, 103–114. DOI: 10.1016/B978-008045154-1.50016-2.
- (158) Reis, R. L.; San Román, J. *Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine*; CRC Press, 2005.
- (159) Ghaffar, A.; Schoenmakers, P. J.; van der Wal, S. Methods for the chemical analysis of degradable synthetic polymeric biomaterials. *Crit Rev Anal Chem* **2014**, *44* (1), 23–40. DOI: 10.1080/10408347.2013.831729.



- (160) Shirahama, H.; Kawaguchi, Y.; Aludin, M. S.; Yasuda, H. Synthesis and enzymatic degradation of high molecular weight aliphatic polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80* (3), 340–347. DOI: 10.1002/1097-4628(20010418)80:3<340:AID-APP1105>3.0.CO;2-F.
- (161) Larrañaga, A.; Lizundia, E. A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters. *Eur. Polym. J.* **2019**, *121*, 109296. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109296.
- (162) Shirakura, Y.; Fukui, T.; Saito, T.; Okamoto, Y.; Narikawa, T.; Koide, K.; Tomita, K.; Takemasa, T.; Masamune, S. Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes faecalis* T1. *Biochim Biophys Acta Gen Subj* **1986**, *880* (1), 46–53. DOI: 10.1016/0304-4165(86)90118-2.
- (163) Saito, T.; Iwata, A.; Watanabe, T. Molecular Structure of Extracellular Poly(3-Hydroxybutyrate) Depolymerase from *Alcaligenes faecalis* T1. *J. Environ. Polym. Degrad.* **1993**, *1* (2), 99–105. DOI: 10.1007/BF01418202.
- (164) Honda, N.; Taniguchi, I.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. Reaction Mechanism of Enzymatic Degradation of Poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) with a Lipase Originated from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3* (34), 189–197. DOI: 10.1002/mabi.200390023.
- (165) Tokiwa, Y.; Calabia, B. P. Biodegradability and Biodegradation of Polyesters. *J Polym Environ* **2007**, *15* (4), 259–267. DOI: 10.1007/s10924-007-0066-3.
- (166) Williams, D. F. Enzymic hydrolysis of polylactioc acid. *Eng Med* **1981**, *10* (1), 5–7. DOI: 10.1243/EMED\_JOUR\_1981\_010\_004\_02.
- (167) Lim, A.-A.; Raku, T.; Tokiwa, Y. Hydrolysis of polyesters by serine proteases. *Biotechnol. Lett.* **2005**, *27*, 459–464. DOI: 10.1007/s10529-005-2217-8.
- (168) Oda, Y.; Yonetsu, A.; Urakami, T.; Tonomura, K. Degradation of Polylactide by Commercial Proteases. *J Polym Environ* **2000**, *8* (1), 29–32. DOI: 10.1023/A:1010120128048.
- (169) Qi, X.; Ren, Y.; Wang, X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2017**, *117*, 215–223. DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.01.010.
- (170) Utsunomia, C.; Ren, Q.; Zinn, M. Poly(4-Hydroxybutyrate): Current State and Perspectives. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 257. DOI: 10.3389/fbioe.2020.00257.
- (171) Li, S.; Girard, A.; Garreau, H.; Vert, M. Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant D-lactyl contents. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *71*, 61–67. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00152-X.

- (172) Lee, S.-H.; Wang, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37* (1), 80–91. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.04.015.
- (173) Taniguchi, I.; Nakano, S.; Nakamura, T.; El-Salmawy, A.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2002**, *2* (9), 447–455. DOI: 10.1002/mabi.200290002.
- (174) Hoshino, A.; Isono, Y. Degradation of aliphatic polyester films by commercially available lipases with special reference to rapid and complete degradation of poly(L-lactide) film by lipase PL derived from *Alcaligenes* sp. *Biodegradation* **2002**, *13*, 141–147. DOI: 10.1023/A:1020450326301.
- (175) Mochizuki, M.; Mukai, K.; Yamada, K.; Ichise, N.; Murase, S.; Iwaya, Y. Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s. *Macromolecules* **1997**, *30* (24), 7403–7407. DOI: 10.1021/ma970036k.
- (176) Tokiwa, Y.; Suzuki, T. Hydrolysis of polyesters by lipase. *Nature* **1977**, *270*, 76–78. DOI: 10.1038/270076a0.
- (177) Sun, B.; Chuai, C.; Luo, S.; Guo, Y.; Feng, X. Biodegradability of Poly (butylene succinate) under Enzymatic Degradation. *Adv Mat Res* **2013**, *750-752*, 1318–1321. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.1318.
- (178) Tsutsumi, C.; Hayase, N.; Nakagawa, K.; Tanaka, S.; Miyahara, Y. The enzymatic degradation of commercial biodegradable polymers by some lipases and chemical degradation of them. *Macromol. Symp.* **2003**, *197*, 431–442. DOI: 10.1002/masy.200350737.
- (179) Shirahama, H.; Kawaguchi, Y.; Aludin, M. S.; Yaasuda, H. Synthesis and enzymatic degradation of high molecular weight aliphatic polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 340–347. DOI: 10.1002/1097-4628(20010418)80:3<340:AID-APP1105>3.0.CO;2-F.
- (180) Rosato, A.; Romano, A.; Totaro, G.; Celli, A.; Fava, F.; Zanaroli, G.; Sisti, L. Enzymatic Degradation of the Most Common Aliphatic Bio-Polyesters and Evaluation of the Mechanisms Involved: An Extended Study. *Polymers* **2022**, *14* (9). DOI: 10.3390/polym14091850.
- (181) Shi, K.; Ma, Q.; Su, T.; Wang, Z. Preparation of porous materials by selective enzymatic degradation: effect of in vitro degradation and in vivo compatibility. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 7031. DOI: 10.1038/s41598-020-63892-x.

- (182) Pan, W.; Bai, Z.; Su, T.; Wang, Z. Enzymatic degradation of poly(butylene succinate) with different molecular weights by cutinase. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *111*, 1040–1046. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.107.
- (183) Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z.; Achilias, D. S. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (1), 31–43. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.030.
- (184) Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z.; Giliopoulos, D. J.; Stergiou, C. A. Correlation between chemical and solid-state structures and enzymatic hydrolysis in novel biodegradable polyesters. The case of poly(propylene alkanedicarboxylate)s. *Macromol Biosci* **2008**, *8* (8), 728–740. DOI: 10.1002/mabi.200800035.
- (185) Zumstein, M. T.; Kohler, H.-P. E.; McNeill, K.; Sander M. High-Throughput Analysis of Enzymatic Hydrolysis of Biodegradable Polyesters by Monitoring Cohydrolysis of a Polyester-Embedded Fluorogenic Probe. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 4358–4367. DOI: 10.1021/acs.est.6b06060.s001.
- (186) Bi, S.; Tan, B.; Soule, J. L.; Sobkowicz, M. J. Enzymatic degradation of poly (butylene succinate-co-hexamethylene succinate). *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *155*, 9–14. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.017.
- (187) Herzog, K.; Müller, R.-J.; Deckwer, W.-D. Mechanism and kinetics of the enzymatic hydrolysis of polyester nanoparticles by lipases. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (10), 2486–2498. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.005.
- (188) Bai, Z.; Shi, K.; Su, T.; Wang, Z. Correlation between the chemical structure and enzymatic hydrolysis of Poly(butylene succinate), Poly(butylene adipate), and Poly(butylene suberate). *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *158*, 111–118. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.024.
- (189) Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Vachliotis, D.; Panayiotou, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (2), 367–376. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.035.
- (190) Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N. Synthesis, cocrystallization, and enzymatic degradation of novel poly(butylene-co-propylene succinate) copolymers. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (8), 2437–2449. DOI: 10.1021/bm0703113.
- (191) Gan, Z.; Abe, H.; Doi, Y. Crystallization, melting, and enzymatic degradation of biodegradable poly(butylene succinate-co-14 mol % ethylene succinate) copolyester. *Biomacromolecules* **2001**, *2* (1), 313–321. DOI: 10.1021/bm0056557.

- (192) Andrady, A. L. Assessment of Environmental Biodegradation of Synthetic Polymers. *J. macromol. sci., Polym. rev.* **1994**, *34* (1), 25–76. DOI: 10.1080/15321799408009632.
- (193) Tuomela, M. Degradation of lignin and other <sup>14</sup>C-labelled compounds in compost and soil with special emphasis of white-rot fungi. Dissertation, University of Helsinki, Helsinki, 2002.
- (194) Cooperband, L. *The Art and Science of Composting: A resource for farmers and compost producers*; University of Wisconsin-Madison, Center for Integrated Agricultural Systems, 2002.
- (195) D20 Committee. *ASTM D 5338:2015, Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures*; ASTM International, West Conshohocken, PA.
- (196) DIN e. V. *DIN EN 13432:2000-12, Verpackung - Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau - Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen; Deutsche Fassung EN\_13432:2000*; Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- (197) OECD. *Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*; OECD Publishing, Paris.
- (198) Fang, Z.; Zhao, Y.; Warner, R. D.; Johnson, S. K. Active and intelligent packaging in meat industry. *Trends Food Sci. Technol.* **2017**, *61*, 60–71. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.01.002.
- (199) Zabihzadeh Khajavi, M.; Ebrahimi, A.; Yousefi, M.; Ahmadi, S.; Farhoodi, M.; Mirza Alizadeh, A.; Taslikh, M. Strategies for Producing Improved Oxygen Barrier Materials Appropriate for the Food Packaging Sector. *Food Eng Rev* **2020**, *12* (3), 346–363. DOI: 10.1007/s12393-020-09235-y.
- (200) Yang, Y.-H.; Bolling, L.; Priolo, M. A.; Grunlan, J. C. Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (4), 503–508. DOI: 10.1002/adma.201202951.
- (201) Yu, J.; Ruengkajorn, K.; Crivoi, D.-G.; Chen, C.; Buffet, J.-C.; O'Hare, D. High gas barrier coating using non-toxic nanosheet dispersions for flexible food packaging film. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2398. DOI: 10.1038/s41467-019-10362-2.
- (202) Habel, C.; Tsurko, E. S.; Timmins, R. L.; Hutschreuther, J.; Kunz, R.; Schuchardt, D. D.; Rosenfeldt, S.; Altstädt, V.; Breu, J. Lightweight Ultra-High-Barrier Liners for

- Helium and Hydrogen. *ACS Nano* **2020**, *14* (6), 7018–7024. DOI: 10.1021/acsnano.0c01633.s001.
- (203) Okamoto, K.; Sinha Ray, S.; Okamoto, M. New poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. II. Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology, and biodegradability. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, *41* (24), 3160–3172. DOI: 10.1002/polb.10708.
- (204) Bartel, M.; Remde, H.; Bohn, A.; Ganster, J. Barrier properties of poly(lactic acid)/cloisite 30B composites and their relation between oxygen permeability and relative humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (5), 44424. DOI: 10.1002/app.44424.
- (205) Li, F.; Zhang, C.; Weng, Y. Improvement of the Gas Barrier Properties of PLA/OMMT Films by Regulating the Interlayer Spacing of OMMT and the Crystallinity of PLA. *ACS omega* **2020**, *5*, 18675–18684. DOI: 10.1021/acsomega.0c01405.s001.
- (206) Guo, F.; Aryana, S.; Han, Y.; Jiao, Y. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1696.
- (207) Cussler, E. L.; Hughes, S. E.; Ward, W. J.; Aris, R. Barrier membranes. *J. Membr. Sci.* **1988**, *38*, 161–174. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80877-7.
- (208) Uysal Unalan, I.; Cerri, G.; Marcuzzo, E.; Cozzolino, C. A.; Farris, S. Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector. *RSC Adv.* **2014**, *4* (56), 29393–29428. DOI: 10.1039/C4RA01778A.
- (209) Svagan, A. J.; Åkesson, A.; Cárdenas, M.; Bulut, S.; Knudsen, J. C.; Risbo, J.; Plackett, D. Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (2), 397–405. DOI: 10.1021/bm201438m.
- (210) Hagen, D. A.; Box, C.; Greenlee, S.; Xiang, F.; Regev, O.; Grunlan, J. C. High gas barrier imparted by similarly charged multilayers in nanobrick wall thin films. *RSC Adv* **2014**, *4* (35), 18354–18359. DOI: 10.1039/C4RA01621A.
- (211) Tsurko, E. S.; Feicht, P.; Nehm, F.; Ament, K.; Rosenfeldt, S.; Pietsch, I.; Roschmann, K.; Kalo, H.; Breu, J. Large Scale Self-Assembly of Smectic Nanocomposite Films by Doctor Blading versus Spray Coating: Impact of Crystal Quality on Barrier Properties **2017**, *50* (11), 4344–4350. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00701.s001.
- (212) Timmins, R. L.; Kumar, A.; Röhrle, M.; Havlíček, K.; Agarwal, S.; Breu, J. High Barrier Nanocomposite Film with Accelerated Biodegradation by Clay Swelling Induced Fragmentation. *Macro Materials & Eng* **2022**, *307* (6), 2100727. DOI: 10.1002/mame.202100727.

- (213) Röhrl, M.; Mettke, J. H.; Rosenfeldt, S.; Schmalz, H.; Mansfeld, U.; Timmins, R. L.; Habel, C.; Breu, J.; Durst, F. Shear orientation of nematic phases of clay nanosheets: processing of barrier coatings. *J Coat Technol Res* **2022**, *19* (2), 487–495. DOI: 10.1007/s11998-021-00535-4.
- (214) Tsurko, E. S.; Feicht, P.; Habel, C.; Schilling, T.; Daab, M.; Rosenfeldt, S.; Breu, J. Can high oxygen and water vapor barrier nanocomposite coatings be obtained with a waterborne formulation? *Journal of Membrane Science* **2017**, *540*, 212–218. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.051.
- (215) Reddy, M. M.; Vivekanandhan, S.; Misra, M.; Bhatia, S. K.; Mohanty, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (10-11), 1653–1689. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006.
- (216) Habibi, M.; Rahimzadeh, A.; Bennouna, I.; Eslamian, M. Defect-Free Large-Area (25 cm<sup>2</sup>) Light Absorbing Perovskite Thin Films Made by Spray Coating. *Coatings* **2017**, *7* (3), 42. DOI: 10.3390/coatings7030042.
- (217) Zhu, J.; Habel, C.; Schilling, T.; Greiner, A.; Breu, J.; Agarwal, S. Filter-Through Method of Making Highly Efficient Polymer-Clay Nanocomposite Membranes. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, *304* (7), 1800779. DOI: 10.1002/mame.201800779.
- (218) Pu, Z. Polystyrene. In *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press, 1999; pp 829–836.
- (219) Liu, T.; Simmons, T. L.; Bohnsack, D. A.; Mackay, M. E.; Smith, M. R.; Baker, G. L. Synthesis of Polymandelide: A Degradable Polylactide Derivative with Polystyrene-like Properties. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6040–6047. DOI: 10.1021/ma061839n.s001.
- (220) Baker, G. L.; Smith III, M. R. Process for the preparation of polymers of dimeric cyclic esters, WO2001042333A2, **2001**.
- (221) Baker, G. L.; Smith III, M. R. Process for the preparation of polymers of dimeric cyclic esters, US6469133B2, **2002**.
- (222) Masutani, K.; Kimura, Y. Macromolecular design of specialty polylactides by means of controlled copolymerization and stereocomplexation. *Polym. Int.* **2017**, *66* (2), 260–276. DOI: 10.1002/pi.5172.
- (223) Nakajima, H.; Loos, K.; Ishizu, S.; Kimura, Y. Ring-Opening Polymerization of a New Diester Cyclic Dimer of Mandelic and Glycolic Acid: An Efficient Synthesis Method for Derivatives of Amorphous Polyglycolide with High Tg. *Macromol Rapid Commun* **2018**, *39* (12), 1700865. DOI: 10.1002/marc.201700865.

- (224) Jing, F.; Smith III, M. R.; Baker, G. L. Cyclohexyl-Substituted Polyglycolides with High Glass Transition Temperatures. *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9304–9312. DOI: 10.1021/ma071430d.s001.
- (225) Pedna, A.; Rosi, L.; Frediani, M.; Frediani, P. High glass transition temperature polyester coatings for the protection of stones. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (30), 42323. DOI: 10.1002/app.42323.
- (226) Nifant'ev, I. E.; Shlyakhtin, A. V.; Bagrov, V. V.; Tavtorkin, A. N.; Komarov, P. D.; Churakov, A. V.; Ivchenko, P. V. Substituted glycolides from natural sources: preparation, alcoholysis and polymerization. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (43), 6890–6902. DOI: 10.1039/D0PY01297A.
- (227) Jing, F.; Hillmyer, M. A. A bifunctional monomer derived from lactide for toughening polylactide. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13826–13827. DOI: 10.1021/ja804357u.
- (228) Fiore, G. L.; Jing, F.; Young, J. V. G.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A. High Tg aliphatic polyesters by the polymerization of spirolactide derivatives. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (6), 870. DOI: 10.1039/c0py00029a.
- (229) Marcincinova Benabdillah, K.; Coudane, J.; Boustta, M.; Engel, R.; Vert, M. Synthesis and Characterization of Novel Degradable Polyesters Derived from d -Gluconic and Glycolic Acids. *Macromolecules* **1999**, *32* (26), 8774–8780. DOI: 10.1021/ma991101o.
- (230) Marcincinova-Benabdillah, K.; Boustta, M.; Coudane, J.; Vert, M. Novel degradable polymers combining D-gluconic acid, a sugar of vegetal origin, with lactic and glycolic acids. *Biomacromolecules* **2001**, *2* (4), 1279–1284. DOI: 10.1021/bm015585j.
- (231) Schöberl, A.; Wiehler, G. Über die Dehydratisierung von Thioglykolsäure, deren Kondensationspolymere und über Dithioglykolid. *Ann. Chem.* **1955**, *595* (2), 101-130.
- (232) Di Cosimo, R.; Moran, J. R.; Nakamura, C. E. Process for the preparation of 1,4-dioxane-2,5-diones, US5326887A, 1994.
- (233) Reifenrath, M.; Boles, E. Engineering of hydroxymandelate synthases and the aromatic amino acid pathway enables de novo biosynthesis of mandelic and 4-hydroxymandelic acid with *Saccharomyces cerevisiae*. *Metab. Eng.* **2018**, *45*, 246–254. DOI: 10.1016/j.ymben.2018.01.001.
- (234) Pinkus, A. G.; Subramanyam, R.; Clough, S. L.; Lairmore, T. C. Preparation of polymandelide by reaction of  $\alpha$ -bromophenylacetic acid and triethylamine. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1989**, *27* (13), 4291–4296. DOI: 10.1002/pola.1989.080271306.

- (235) Herzberg, O. Untersuchung organischer Festkörperreaktionen am Beispiel von Substitutions- und Polykondensationsreaktionen. Dissertation, Universität Hamburg, 2000.
- (236) Domb, A. J. Degradable polymer blends. I. Screening of miscible polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1973–1981.
- (237) Okada, T.; Okawara, R. The pyrolysis of some trimethyltin bromoacetates and related methylmetal acetate derivatives. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 149–152. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)85003-2.
- (238) Smith, I.; Tighe, B. J. Studies in ring opening polymerisation, 6. Tertiary base initiated polymerisation of 5-phenyl-1,3-dioxolan-2,4-dione. *Macromol. Chem.* **1981**, *182*, 313–324.
- (239) Kobayashi, S.; Yokoyama, T.; Kawabe, K.; Saegusa, T. Deoxy-polymerization of phenylglyoxylic acid using a cyclic phosphite as deoxygenating agent a new synthesis of poly( $\alpha$ -ester). *Polym. Bull.* **1980**, *3*, 585–591.
- (240) Cairns, S. A.; Schultheiss, A.; Shaver, M. P. A broad scope of aliphatic polyesters prepared by elimination of small molecules from sustainable 1,3-dioxolan-4-ones. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (19), 2990–2996. DOI: 10.1039/C7PY00254H.
- (241) Tang, L.; Deng, L. Dynamic Kinetic Resolution via Dual-Function Catalysis of Modified Cinchona Alkaloids: Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Hydroxy Carboxylic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (12), 2870–2871.
- (242) Wang, Y.; Xu, T.-Q. Topology-Controlled Ring-Opening Polymerization of O - Carboxyanhydride. *Macromolecules* **2020**, *53* (20), 8829–8836. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01541.
- (243) Jiang, J.; Cui, Y.; Jia, Z.; Pan, X.; Wu, J. Living Polymerization of Chiral O - Carboxyanhydride of Mandelic Acid and Precise Stereoblock Copolymer Syntheses Using Highly Active OOO-Tridentate Bis(phenolate) Zinc Complexes. *Macromolecules* **2021**, *54*, 2232–2241. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c02730.s001.
- (244) Buchard, A.; Carbery, D. R.; Davidson, M. G.; Ivanova, P. K.; Jeffery, B. J.; Kociok-Köhn, G. I.; Lowe, J. P. Preparation of Stereoregular Isotactic Poly(mandelic acid) through Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of a Cyclic O - Carboxyanhydride. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (50), 14078–14081. DOI: 10.1002/ange.201407525.



- (245) Gokhale, S.; Xu, Y.; Joy, A. A library of multifunctional polyesters with „peptide-like“ pendant functional groups. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (8), 2489–2493. DOI: 10.1021/bm400697u.
- (246) Swanson, J. P.; Cruz, M. A.; Monteleone, L. R.; Martinez, M. R.; Costanzo, P. J.; Joy, A. The effect of pendant group structure on the thermoresponsive properties of N - substituted polyesters. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (46), 7195–7206. DOI: 10.1039/C7PY01391D.
- (247) Neises, B.; Steglich, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17* (7), 522–524. DOI: 10.1002/anie.197805221.
- (248) Ogawa, R.; Higuchi, C.; Tanimoto, K. Polymandelic acid, JP2014156527A, **2014**.
- (249) Graulus, G.-J.; van Herck, N.; van Hecke, K.; van Driessche, G.; Devreese, B.; Thienpont, H.; Ottevaere, H.; van Vlierberghe, S.; Dubruel, P. Ring opening copolymerisation of lactide and mandelide for the development of environmentally degradable polyesters with controllable glass transition temperatures. *React Funct Polym* **2018**, *128*, 16–23. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.014.
- (250) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. Polymerization of L,L-Dilactide. *Macromolecules* **2000**, *33* (20), 7359–7370. DOI: 10.1021/ma000125o.
- (251) Elmar Sehl; Eva M. Eger; Andreas Himmelsbach; and Seema Agarwal. Fast Hydrolyzable Constitutional Isomer of Poly(butylene terephthalate) and Its Copolyesters with 1,4-Butanediol. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 6427–6436. DOI: 10.1021/acsapm.1c01169.
- (252) Sehl, E.; Timmins, R. L.; Ghosh, D.; Breu, J.; Agarwal, S. Stretchable and Fast Composting Polyester Films with High-Performance Oxygen Barrier. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4* (9), 6675–6686. DOI: 10.1021/acsapm.2c01040.
- (253) Häußler, M.; Eck, M.; Rothauer, D.; Mecking, S. Closed-loop recycling of polyethylene-like materials. *Nature* **2021**, *590* (7846), 423–427. DOI: 10.1038/s41586-020-03149-9.
- (254) Miao, Y.; Jouanne, A. von; Yokochi, A. Current Technologies in Depolymerization Process and the Road Ahead. *Polymers* **2021**, *13* (3), 499. DOI: 10.3390/polym13030449.
- (255) Wang, L.; Nelson, G. A.; Toland, J.; Holbrey, J. D. Glycolysis of PET Using 1,3-Dimethylimidazolium-2-Carboxylate as an Organocatalyst. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13362–13368. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04108.s001.

- (256) Genta, M.; Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M.; Hirose, T. Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (11), 3894–3900. DOI: 10.1021/ie0488187.
- (257) Demarteau, J.; Olazabal, I.; Jehanno, C.; Sardon, H. Aminolytic upcycling of poly(ethylene terephthalate) wastes using a thermally-stable organocatalyst. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (30), 4875–4882. DOI: 10.1039/D0PY00067A.
- (258) Ügdüler, S.; van Geem, K. M.; Denolf, R.; Roosen, M.; Mys, N.; Ragaert, K.; Meester, S. de. Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. *Green Chem.* **2020**, *22* (16), 5376–5394. DOI: 10.1039/D0GC00894J.
- (259) Goje, A. S.; Chauhan, Y. P.; Mishra, S. Chemical Recycling and Kinetics of Aqueous Alkaline Depolymerization of Poly(Butylene Terephthalate) Waste. *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27* (7), 790–799. DOI: 10.1002/ceat.200401946.
- (260) Štrukil, V. Highly Efficient Solid-State Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate by Mechanochemical Milling and Vapor-Assisted Aging. *ChemSusChem* **2021**, *14* (1), 330–338. DOI: 10.1002/cssc.202002124.
- (261) Spychaj, T. Chemical Recycling of PET: Methods and Products. In *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*; Fakirov, S., Ed.; Wiley-VCH, 2002; pp 1252–1290. DOI: 10.1002/3527601961.ch27.
- (262) Iroh, J. O. Poly(ethylene terephthalate). In *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press, 1999; pp 558–560.
- (263) Iroh, J. O. Poly(butylene terephthalate). In *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press, 1999; pp 349–351.
- (264) Saito, T.; Takojima, K.; Oyama, T.; Hatanaka, S.; Konno, T.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. Trimethyl Glycine as an Environmentally Benign and Biocompatible Organocatalyst for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8868–8875. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00884.s001.
- (265) Thongkham, S.; Monot, J.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Simple In-Based Dual Catalyst Enables Significant Progress in Decalactone Ring-Opening (Co)polymerization. *Macromolecules* **2019**, *52*, 8103–8113. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01511.s001.
- (266) Wang, J.; Bai, T.; Chen, Y.; Ye, C.; Han, T.; Qin, A.; Ling, J.; Tang, B. Z. Palladium/Benzoic Acid-Catalyzed Regio- and Stereoselective Polymerization of

- Internal Diynes and Diols through C(sp<sup>3</sup>)-H Activation. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 1068–1074. DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00448.s001.
- (267) Hofmann, M.; Sundermeier, J.; Alberti, C.; Enthaler, S. Zinc(II) acetate Catalyzed Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate). *ChemistrySelect* **2020**, *5* (32), 10010–10014. DOI: 10.1002/slct.202002260.
- (268) Cho, H. J.; Ren, L.; Vattipalli, V.; Yeh, Y.-H.; Gould, N.; Xu, B.; Gorte, R. J.; Lobo, R.; Dauenhauer, P. J.; Tsapatsis, M.; Fan, W. Renewable p-Xylene from 2,5-Dimethylfuran and Ethylene Using Phosphorus-Containing Zeolite Catalysts. *ChemCatChem* **2017**, *9* (3), 398–402. DOI: 10.1002/cctc.201601294.
- (269) Korshak, V. V.; Vinogradova, S. V. Heterochain polyesters Communication 13. Polyesters of p-xylene- $\alpha,\alpha'$ -diol. *Russ. Chem. Bull.* **1959**, *8*, 138–144. DOI: 10.1007/BF00914231.
- (270) Kibler, C. J.; Bell, A.; Smith, J. G. Polyesters of 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1964**, *2*, 2115–2125. DOI: 10.1002/pol.1964.100020508.
- (271) Kricheldorf, H. R. <sup>13</sup>C NMR sequence analysis, 17. Investigation on polyesters from diacids and diols. *Makromol. Chem.* **1978**, *179* (9), 2133–2143. DOI: 10.1002/macp.1978.021790902.
- (272) Hallensleben, M. L.; Möller, K. Degradation of poly(ester)s by carbenium ions. *Polym. Bull.* **1978**, *1* (3), 199–204. DOI: 10.1007/BF00283070.
- (273) Yamada, Y.; Kameyama, A.; Nishikubo, T. Synthesis of Polymers in Aqueous Solutions. Synthesis of Polyesters by Reactions of Dicarboxylic Acids with Alkylene Dihalides Using 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in Aqueous Solutions. *Polym. J.* **1997**, *29*, 899–903. DOI: 10.1295/polymj.29.899.
- (274) Pellis, A.; Weinberger, S.; Gigli, M.; Guebitz, G. M.; Farmer, T. J. Enzymatic synthesis of biobased polyesters utilizing aromatic diols as the rigid component. *Eur. Polym. J.* **2020**, *130*, 109680. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109680.
- (275) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 6th ed.; Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009; p 179.
- (276) Dealy, J. M.; Vu, T. K. P. The Weissenberg effect in molten polymers. *J Nonnewton Fluid Mech* **1977**, *3* (2), 127–140. DOI: 10.1016/0377-0257(77)80045-1.
- (277) Takasu, A.; Oishi, Y.; Iio, Y.; Inai, Y.; Hirabayashi, T. Synthesis of Aliphatic Polyesters by Direct Polyesterification of Dicarboxylic Acids with Diols under Mild Conditions Catalyzed by Reusable Rare-Earth Triflate. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1772–1774. DOI: 10.1021/ma021462v.

- (278) Jinxing Jiang; Yaqin Cui; Zhaowei Jia; Xiaobo Pan; and Jincai Wu. Living Polymerization of Chiral OCarboxyanhydride of Mandelic Acid and Precise Stereoblock Copolymer Syntheses Using Highly Active OOO-Tridentate Bis(phenolate) Zinc Complexes. *Macromolecules* **2021**, *54*, 2232–2241. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c02730.s001.
- (279) Yamadera, R.; Murano, M. The determination of randomness in copolyesters by high resolution nuclear magnetic resonance. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1967**, *5* (9), 2259–2268. DOI: 10.1002/pol.1967.150050905.
- (280) Martínez de Ilarduya, A.; Muñoz-Guerra, S. Chemical Structure and Microstructure of Poly(alkylene terephthalate)s, their Copolyesters, and their Blends as Studied by NMR. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (22), 2138–2160. DOI: 10.1002/macp.201400239.
- (281) Matsuda, H.; Asakura, T.; Miki, T. Triad Sequence Analysis of Poly(ethylene/butylene terephthalate) Copolymer Using  $^1\text{H}$  NMR. *Macromolecules* **2002**, *35* (12), 4664–4668. DOI: 10.1021/ma020126b.
- (282) Matsuda, H.; Nagasaka, B.; Asakura, T. Sequence analysis of poly(ethylene/1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) copolymer using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Polymer* **2003**, *44* (16), 4681–4687. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00441-5.
- (283) Xu, J.; Guo, B.-H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. In *Plastics from Bacteria*; Chen, G. G.-Q., Ed.; Microbiology Monographs; Springer Berlin Heidelberg, 2010; pp 347–388. DOI: 10.1007/978-3-642-03287-5\_14.
- (284) Prasad, A. Polyethylene, low-density. In *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press, 1999; p 524.
- (285) Wan, C.; Heeley, E. L.; Zhou, Y.; Wang, S.; Cafolla, C. T.; Crabb, E. M.; Hughes, D. J. Stress-oscillation behaviour of semi-crystalline polymers: the case of poly(butylene succinate). *Soft matter* **2018**, *14* (45), 9175–9184. DOI: 10.1039/c8sm01889h.
- (286) Maheshwari, R.; Bharadwaj, G.; Bhat, M. K. Thermophilic Fungi: Their Physiology and Enzymes. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2000**, *64* (3), 461–488. DOI: 10.1128/mmbr.64.3.461-488.200.
- (287) Habel, C.; Schöttle, M.; Daab, M.; Eichstaedt, N. J.; Wagner, D.; Bakhshi, H.; Agarwal, S.; Horn, M. A.; Breu, J. High-Barrier, Biodegradable Food Packaging. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303* (10), 1800333. DOI: 10.1002/mame.201800333.
- (288) Rosenfeldt, S.; Stöter, M.; Schlenk, M.; Martin, T.; Albuquerque, R. Q.; Förster, S.; Breu, J. In-Depth Insights into the Key Steps of Delamination of Charged 2D

- Nanomaterials. *Langmuir* **2016**, *32*, 10582–10588. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02206.s001.
- (289) Möller, M. W.; Kunz, D. A.; Lunkenbein, T.; Sommer, S.; Nennemann, A.; Breu, J. UV-cured, flexible, and transparent nanocomposite coating with remarkable oxygen barrier. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (16), 2142–2147. DOI: 10.1002/adma.201104781.
- (290) Stöter, M.; Kunz, D. A.; Schmidt, M.; Hirsemann, D.; Kalo, H.; Putz, B.; Senker, J.; Breu, J. Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of  $\approx 20,000$  and superior purity. *Langmuir* **2013**, *29* (4), 1280–1285. DOI: 10.1021/la304453h.
- (291) Lange, J.; Wyser, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging - a review. *Packag. Technol. Sci.* **2003**, *16* (4), 149–158. DOI: 10.1002/pts.621.
- (292) Hong, S.-I.; Krochta, J. M. Whey protein isolate coating on LDPE film as a novel oxygen barrier in the composite structure. *Packag. Technol. Sci.* **2004**, *17* (1), 13–21. DOI: 10.1002/pts.634.
- (293) Müller, K. Faster results, permeation measurement of films. *Kunststoffe Int.* **2011**, *101*, 62–67.
- (294) Mohr, J. M.; Paul, D. R. Comparison of gas permeation in vinyl and vinylidene polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42* (6), 1711–1720. DOI: 10.1002/app.1991.070420626.
- (295) Eißler, S.; Bogner, T.; Nahrwold, M.; Sewald, N. Efficient Synthesis of Cryptophycin-52 and Novel para-Alkoxymethyl Unit A Analogues. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11273–11287. DOI: 10.5194/tc-2016-52-RC4.
- (296) Reynolds, D. D.; Dunham, K. R. Polycarbonates from 4,4'-bis-(hydroxymethyl)-biphenyl-bis-(alkyl or aryl carbonates), US2789969A, **1953**.
- (297) Cho, H. J.; Kuo, M. J.; Ye, M.; Kurz, Y.; Yuan, Y.; Lobo, R. F. Selective Synthesis of 4,4-Dimethylbiphenyl from 2-Methylfuran. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 3316–3323. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c09227.s001.
- (298) Wang, G. Bio-based copolyester and preparation method and application thereof.
- (299) Yan, Y.; Zheng, F.; Zhu, Z.; Lu, J.; Jiang, H.; Sun, Q. On-surface synthesis of ethers through dehydrative coupling of hydroxymethyl substituents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (36), 22122–22128. DOI: 10.1039/d2cp03073j.
- (300) Hu, Y.; Zhao, Z.; Liu, Y.; Li, G.; Wang, A.; Cong, Y.; Zhang, T.; Wang, F.; Li, N. Synthesis of 1,4-Cyclohexanedimethanol, 1,4-Cyclohexanedicarboxylic Acid and 1,2-Cyclohexanedicarboxylates from Formaldehyde, Crotonaldehyde and

- Acrylate/Fumarate. *Angew. Chem.* **2018**, *130* (23), 7017–7021. DOI: 10.1002/ange.201801287.
- (301) Turner, S. R. Development of amorphous copolyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42* (23), 5847–5852. DOI: 10.1002/pola.20460.
- (302) Run, M.; Song, A.; Wang, Y.; Yao, C. Melting, crystallization behaviors, and nonisothermal crystallization kinetics of PET/PTT/PBT ternary blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (5), 3459–3468. DOI: 10.1002/app.26147.
- (303) Tsai, Y.; Fan, C.-H.; Hung, C.-Y.; Tsai, F.-J. Synthesis and characterization of amorphous poly(ethylene terephthalate) copolymers containing bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfone. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45* (1), 115–122. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.10.007.
- (304) Lotti, N.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Finelli, L.; Berti, C. Poly(butylene terephthalate) modified with ethoxylated bisphenol S with increased glass transition temperature and improved thermal stability. *Polymer* **2011**, *52* (4), 904–911. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.018.
- (305) Lotti, N.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Finelli, L.; Berti, C. Poly(ethylene terephthalate), modified with bisphenol S units, with increased glass transition temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128* (1), 416–423. DOI: 10.1002/app.38165.
- (306) Lotti, N.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Finelli, L.; Berti, C. Poly(propylene terephthalate) Containing 4,4'-Sulfonylbisphenol Units: Effect of Chemical Composition on the Physical/Chemical Properties. *Polym. Sci. Ser. B* **2014**, *56* (5), 616–622. DOI: 10.1007/978-1-4613-3748-5\_1.
- (307) Liaw, D.-J.; Shen, W.-C. Synthesis of epoxy resins based on bisphenol-S and its derivatives. *Angew. Makromolek. Chem.* **1992**, *199*, 171–190. DOI: 10.1002/apmc.1992.051990114.
- (308) Song, G.; Xiong, J.; Zhou, W.; Wang, R. Method for producing aliphatic biodegradable copolyester, CN104558547A, **2015**.
- (309) Varal, D.; Panmand, D.; Jadhav, V. Mild and Efficient Condition for Synthesis of Gabapentin Impurity B and E. *Chem Sci Trans* **2016**, *5* (2), 442–446. DOI: 10.7598/est2016.1198.
- (310) Lu, L.; Mikos, A. G. Poly(lactic acid). In *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press, 1999; pp 627–633.

- (311) Kale, G.; Auras, R.; Singh, S. P.; Narayan, R. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polym. Test.* **2007**, *26* (8), 1049–1061. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.07.006.
- (312) Kalita, N. K.; Bhasney, S. M.; Mudenur, C.; Kalamdhad, A.; Katiyar, V. End-of-life evaluation and biodegradation of Poly(lactic acid) (PLA)/Polycaprolactone (PCL)/Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions. *Chemosphere* **2020**, *247*, 125875. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125875.
- (313) Castro-Aguirre, E.; Auras, R.; Selke, S.; Rubino, M.; Marsh, T. Enhancing the biodegradation rate of poly(lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *154*, 46–54. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.017.
- (314) Kalita, N. K.; Sarmah, A.; Bhasney, S. M.; Kalamdhad, A.; Katiyar, V. Demonstrating an ideal compostable plastic using biodegradability kinetics of poly(lactic acid) (PLA) based green biocomposite films under aerobic composting conditions. *Environ. Chall.* **2021**, *3*, 100030. DOI: 10.1016/j.envc.2021.100030.
- (315) Stloukal, P.; Pekařová, S.; Kalendova, A.; Mattausch, H.; Laske, S.; Holzer, C.; Chitu, L.; Bodner, S.; Maier, G.; Slouf, M.; Koutny, M. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. *Waste Manage.* **2015**, *42*, 31–40. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.04.006.
- (316) Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Pineiro, F.; Jorda-Vilaplana, A.; Torres-Giner, S. Ductility and Toughness Improvement of Injection-Molded Compostable Pieces of Polylactide by Melt Blending with Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Thermoplastic Starch. *Materials* **2018**, *11* (11). DOI: 10.3390/ma11112138.
- (317) Samadi, K.; Francisco, M.; Hegde, S.; Diaz, C. A.; Trabold, T. A.; Dell, E. M.; Lewis, C. L. Mechanical, rheological and anaerobic biodegradation behavior of a Poly(lactic acid) blend containing a Poly(lactic acid)-co-poly(glycolic acid) copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *170*, 109018. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109018.
- (318) Elmowafy, E. M.; Tiboni, M.; Soliman, M. E. Biocompatibility, biodegradation and biomedical applications of poly(lactic acid)/poly(lactic-co-glycolic acid) micro and nanoparticles. *J. Pharm. Investig.* **2019**, *49* (4), 347–380. DOI: 10.1007/s40005-019-00439-x.
- (319) Lee, S. S.; Hughes, P.; Ross, A. D.; Robinson, M. R. Biodegradable Implants for Sustained Drug Release in the Eye. *Pharm. Res.* **2010**, *27*, 2043–2053. DOI: 10.1007/s11095-010-0159-x.

- (320) Zhang, J.; Yang, S.-G.; Ding, J.-X.; Li, Z.-M. Tailor-made poly(L-lactide)/poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffolds prepared via high-pressure compression molding/salt leaching. *RSC Adv.* **2016**, *6* (53), 47418–47426. DOI: 10.1039/C6RA06906A.
- (321) Carmagnola, I.; Nardo, T.; Gentile, P.; Tonda-Turo, C.; Mattu, C.; Cabodi, S.; Defilippi, P.; Chiono, V. Poly(Lactic Acid)-Based Blends With Tailored Physicochemical Properties for Tissue Engineering Applications: A Case Study. *Int J Polym Mater* **2015**, *64* (2), 90–98. DOI: 10.1080/00914037.2014.886247.
- (322) Khotsaeng, N.; Pakkethati, K.; Baimark, Y. Synthesis of Amorphous Polylactide and Poly(lactide-co-glycolide) Containing High L-form Enantiomer for Use in Controlled Release Drug Delivery. *Orient. J. Chem.* **2016**, *32* (5), 2317–2325. DOI: 10.13005/ojc/320503.
- (323) Erbetta, C. D. C.; Alves, R. J.; Resende, J. M.; Souza Freitas, R. F. de; Sousa, R. G. de. Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer. *J. biomater. nanobiotechnol.* **2012**, *3*, 208–225. DOI: 10.4236/jbnb.2012.32027.
- (324) NatureWorks. *Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet:3D Printing Monofilament – General Purpose Grade*. [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwijuCiqoj9AhUMyqQKHcsuALIQFnoECBgQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.natureworkslc.com%2F~%2Fmedia%2FFiles%2FNatureWorks%2FTechnical-Documents%2FTechnical-Data-Sheets%2FTechnicalDataSheet\\_4043D\\_3D-monofilament\\_pdf.pdf&usg=AOvVaw059kpljVfUkpbXEJjshrdy](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwijuCiqoj9AhUMyqQKHcsuALIQFnoECBgQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.natureworkslc.com%2F~%2Fmedia%2FFiles%2FNatureWorks%2FTechnical-Documents%2FTechnical-Data-Sheets%2FTechnicalDataSheet_4043D_3D-monofilament_pdf.pdf&usg=AOvVaw059kpljVfUkpbXEJjshrdy) (abgerufen am 09.02.2023).
- (325) NatureWorks. *Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet: Biaxially Oriented Films – General Purpose*. [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwijuCiqoj9AhUMyqQKHcsuALIQFnoECBkQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.natureworkslc.com%2F~%2Fmedia%2FFiles%2FNatureWorks%2FTechnical-Documents%2FTechnical-Data-Sheets%2FTechnicalDataSheet\\_4043D\\_films\\_pdf.pdf%3Fla%3Den&usg=AOvVaw2AW8uhCM\\_ZDV2VUGP6-n\\_s](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwijuCiqoj9AhUMyqQKHcsuALIQFnoECBkQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.natureworkslc.com%2F~%2Fmedia%2FFiles%2FNatureWorks%2FTechnical-Documents%2FTechnical-Data-Sheets%2FTechnicalDataSheet_4043D_films_pdf.pdf%3Fla%3Den&usg=AOvVaw2AW8uhCM_ZDV2VUGP6-n_s) (abgerufen am 09.02.2023).
- (326) Teodosic, J. Development of Biodegradable Implants with Specific Drug Release Profile. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2015.



- (327) Cossé, A.; König, C.; Lamprecht, A.; Wagner, K. G. Hot Melt Extrusion for Sustained Protein Release: Matrix Erosion and In Vitro Release of PLGA-Based Implants. *AAPS PharmSciTech* **2017**, *18* (1), 15–26. DOI: 10.1208/s12249-016-0548-5.
- (328) Kamel, R.; Abbas, H. PLGA-based monolithic filaments prepared by hot-melt extrusion: In-vitro comparative study. *Ann. Pharm. Fr.* **2018**, *76* (2), 97–106. DOI: 10.1016/j.pharma.2017.09.002.
- (329) Veeran, M. G.; Thomas, R. R.; Ramakrishnan, R.; B, B.; Aprem, A. S. Quality-by-Design Approach for Optimization and Processing of PLGA Polymer Film by Hot Melt Extrusion. *J Pharm Innov* **2022**, *17* (4), 1282–1294. DOI: 10.1007/s12247-021-09600-2.
- (330) Gradwohl, M.; Chai, F.; Payen, J.; Guerreschi, P.; Marchetti, P.; Blanchemain, N. Effects of Two Melt Extrusion Based Additive Manufacturing Technologies and Common Sterilization Methods on the Properties of a Medical Grade PLGA Copolymer. *Polymers* **2021**, *13* (4), 572. DOI: 10.3390/polym13040572.
- (331) Fischer, E. W.; Sterzel, H. J.; Wegner, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1973**, *251* (11), 980–990. DOI: 10.1007/BF01498927.
- (332) Hernández Sánchez, F.; Molina Mateo, J.; Romero Colomer, F. J.; Salmerón Sánchez, M.; Gómez Ribelles, J. L.; Mano, J. F. Influence of low-temperature nucleation on the crystallization process of poly(L-lactide). *Biomacromolecules* **2005**, *6* (6), 3283–3290. DOI: 10.1021/bm050323t.
- (333) Kimble, L. D.; Bhattacharyya, D. In Vitro Degradation Effects on Strength, Stiffness, and Creep of PLLA/PBS: A Potential Stent Material. *Int J Polym Mater* **2015**, *64* (6), 299–310. DOI: 10.1080/00914037.2014.945203.
- (334) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179. DOI: 10.1021/om100106e.
- (335) Krüger, R. Untersuchungen zum Einbau von Analytionen in MALDI Matrizes sowie zur Ionisation und Adduktbildung in der MALDI-Massenspektrometrie. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, 2003.
- (336) Borys, A. M. An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques. *Organometallics* **2023**, *42* (3), 182–196. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00535.

- (337) Ho, M. X.; Pan, C. Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten Hitec salt to maximize its specific heat capacity. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2014**, *70*, 174–184. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.078.
- (338) Kalo, H.; Möller, M. W.; Ziadeh, M.; Dolejš, D.; Breu, J. Large scale melt synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size. *Applied Clay Science* **2010**, *48* (1-2), 39–45. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.014.
- (339) Bondet, V.; Brand-Williams, W.; Berset, C. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* **1997**, *30*, 609–615. DOI: 10.1006/fstl.1997.0240.
- (340) Fujisawa, S.; Kadoma, Y.; Yokoe, I. Radical-scavenging activity of butylated hydroxytoluene (BHT) and its metabolites. *Chemistry and physics of lipids* **2004**, *130* (2), 189–195. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2004.03.005.
- (341) Gugumus, F. Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation-II. Experimental ‘proofs’\*. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *60*, 99–117. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00034-7.
- (342) Kriston, I.; Orbán-Mester, Á.; Nagy, G.; Staniek, P.; Földes, E.; Pukánszky, B. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (4), 719–729. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.011.
- (343) Pfaendner, R. How will additives shape the future of plastics? *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (9), 2249–2256. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.017.
- (344) Scott, G. The role of antioxidants in polymer conservation. *S. Afr. J. Chem.* **1979**, *32* (4), 137–146.

---

## **(Eidesstattliche) Versicherung und Erklärung**

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 97 Abs. 1 Satz 8 BayHIG).

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

.....  
Ort, Datum, Unterschrift