

*Neue Wege zu bioabbaubaren
Primärdispersionen*

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

Benjamin Richard Kordes

aus *Stuttgart*

Bayreuth, 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 01/2020 bis 03/2023 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II (MCII) unter Betreuung von Frau Professor 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: Monografie

Dissertation eingereicht am: 04.07.2023

Zulassung durch das Leitungsgremium: 18.07.2023

Wissenschaftliches Kolloquium: 13.12.2023

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Jürgen Köhler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Seema Agarwal (Gutachterin)

Prof. Dr. André Gröschel (Gutachter)

Prof. Dr. Matthias Breuning (Vorsitz)

Prof. Dr. Anna Schenk

Die vorliegende Arbeit ist als Monografie verfasst.

Teile dieser Arbeit sind bereits in den folgenden Publikationen erschienen:

-als wissenschaftlicher Aufsatz:

Competition between Hydrolysis and Radical Ring-Opening Polymerization of MDO in Water. Who Makes the Race?

B. R. Kordes, L. Ascherl, C. Rüdinger, T. Melchin, S. Agarwal, *Macromolecules*, **2023**, 56, 1033–1044

DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01653

Diese Publikation ist in der vorliegenden Arbeit mit der Literaturstelle [19] zitiert.

Use of hydrolysis-robust cyclic vinyl acetals in rROP emulsion copolymerizations to generate biodegradable functional primary dispersions

B. R. Kordes, S. Agarwal, *Macromolecules* (eingereicht)

-als Konferenzbeitrag:

The Competition between Hydrolysis and Radical Ring-Opening Polymerization of MDO in Water

B. R. Kordes, L. Ascherl, C. Rüdinger, T. Melchin, S. Agarwal, *European Polymer Congress, Prag*, **2022**

The Competition between Hydrolysis and Radical Ring-Opening Polymerization of MDO in Water. Who makes the race?

B. R. Kordes, *Chemical Process Research and Development-Webinar Mettler Toledo, Columbus, Ohio*, **2023**

-als Patentanmeldung:

Biodegradable Copolymers

B. R. Kordes, L. Ascherl, T. Melchin, WO/2023/078534, angemeldet

-für meine liebe Frau Christina-

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	11
2	Summary	14
3	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	16
4	Stand von Literatur und Technik	18
4.1	Biologisch abbaubare Polymere.....	18
4.1.1	Allgemeines zu biologisch abbaubaren Polymeren.....	18
4.1.2	Bedingungen für den biologischen Abbau.....	19
4.1.3	Testmethoden.....	22
4.1.4	Klassen von biologisch abbaubaren Polymeren	25
4.2	Radikalische Polymerisationen	28
4.2.1	Grundlegendes.....	28
4.2.2	Die radikalisch-ringöffnende Polymerisation rROP.....	31
4.2.3	Zyklische Ketenacetale	33
4.2.4	Zyklische Acrylate	36
4.2.5	Zyklische Vinylacetale	37
4.3	Emulsionen, Dispersionen und deren Herstellung.....	42
5	Resultate	46
5.1	Hydrolysestudie von MDO	46
5.1.1	Hydrolyse in homogener Lösung.....	46
5.1.2	Hydrolyse in heterogener Mischung.....	61
5.1.3	Vergleich der Hydrolyse in homogener Lösung und heterogener Phase.....	68
5.2	Einsatz von MDO in Emulsionspolymerisationen	71
5.3	Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten der MDO-Hydrolyse und der Copolymerisation von MDO mit VAc.....	78
5.4	Einsatz von zyklischen Acrylaten in Emulsionspolymerisationen	80
5.5	Einsatz von zyklischen Vinylacetalen in Emulsionspolymerisationen	85
5.5.1	Synthese von zyklischen Vinylacetalen	86
5.5.2	Homopolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen	91
5.5.3	Copolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen	105
5.5.4	Emulsionspolymerisationen von zyklischen Acetalen	125
5.5.5	Untersuchung der Ursachen für die Bildung von nur kurzen Polymerketten in zyklischen Vinylacetal-Copolymerisationen.....	131
5.5.6	Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der zyklischen Vinylacetal-Copolymere	144
6	Experimentelles.....	150
6.1	Verwendete Geräte	150
6.1.1	NMR-Spektroskopie	150
6.1.2	IR-Spektroskopie	150

6.1.3	Thermische Analysen von Polymeren	150
6.1.4	Feststoffmessgerät	150
6.1.5	Partikelgrößenbestimmung von Dispersionen	150
6.1.6	Gelpermeationschromatographie	151
6.1.7	Bestimmung der Viskosität von Polymerdispersionen	151
6.2	Monomersynthesen	151
6.2.1	Zyklische Ketenacetale	151
6.2.2	Zyklische Acrylate	152
6.2.3	Zyklische Vinylacetale	158
6.3	MDO-Kinetikmessungen	163
6.3.1	Materialien für die MDO-Kinetikmessungen	163
6.3.2	MDO-Kinetikmessungen in homogener Lösung (NMR)	163
6.3.3	MDO-Kinetikmessungen in heterogener Phase (inline-IR und -Raman).....	165
6.3.4	Bestimmung der Hydrolysewärme	166
6.4	Polymersynthesen	167
6.4.1	Polymerisationen von zyklischen Ketenacetalen.....	167
6.4.2	Polymerisationen von zyklischen Acrylaten.....	170
6.4.3	Homo-Polymerisationen von zyklischen Vinylacetalen	171
6.4.4	Copolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen	175
6.5	Durchführung der Bestimmung der CoPo-Parameter	177
6.5.1	Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV1-Vinylacetat	177
6.5.2	Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV1-n-Butylmethacrylat.....	180
6.5.3	Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV4-Vinylacetat	184
6.5.4	Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV4-nBuMeAc	187
6.6	Emulsionspolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen.....	190
6.7	Abbauversuche von Polymeren	193
6.7.1	Chemischer Abbau der MDO-VAc-Copolymere.....	193
6.7.2	Biologischer Abbau von Polymeren	193
6.8	Bestimmung des Restmonomergehaltes mittels Titration.....	195
7	Ausblick	197
8	Danksagung	198
9	Anhang	199
9.1	Hydrolysestudie von MDO	199
9.1.1	Bestimmung der Reaktionsordnung	199
9.1.2	Homo-Emulsionspolymerisationen von MDO	204
9.2	Zyklische Acrylate	205
9.2.1	Monomersynthesen.....	205
9.2.2	Polymere aus zyklischen Acrylaten.....	213

9.3	Polymere aus zyklischen Vinylacetalen	218
9.3.1	Monomersynthesen	218
9.3.2	Homopolymere aus zyklischen Vinylacetalen	224
9.3.3	Copolymere aus zyklischen Vinylacetalen	228
9.3.4	Emulsionscopolymere mit zyklischen Vinylacetalen	237
9.3.5	Warmlagerungsversuche der zyklischen Vinylacetale	239
10	Literatur	240
11	Eidesstattliche Versicherung	248

Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure
ADH	Alkoholdehydrogenase
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AMPS	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BA	Butylacrylat
BMDO	5,6-Benzo-2-Methylen-1,3-dioxepan
bzw.	beziehungsweise
CKA	Zyklische Ketenacetale
CMC	kritische Mizellenbildungskonzentration
COSY	Korrelierte Spektroskopie
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DBU	1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undec-7-en
d.h.	das heißt
DLS	dynamische Lichtstreuung
DOSY	diffusionsorientierte Spektroskopie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
d.Th.	der Theorie
EC	Ethylencarbonat
EDTA	Ethylentetramintetraessigsäure
EE	Essigsäureethylester
ex.	Experimentell
FF6	formaldehydfreies Reduktionsmittel der Firma Brüggemann
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
Gew. %	Gewichts-Prozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HSQC	Heteronukleare Einzelquantum-Koherenzspektroskopie
KOH	Kaliumhydroxid
Konz.	Konzentration
KPG	kernpräzisionsgeschliffen

KPS	Kaliumperoxodisulfat
m	mittel (bei IR), Multiplett (bei NMR)
MeOH	Methanol
MDO	2-Methylen-1,3-Dioxepan
MMA	Methylmethacrylat
MSA	Maleinsäureanhydrid
NaAc	Natriumacetat
NaOH	Natriumhydroxid
n.b.	nicht bestimmbar
nBuMeAc	n-Butylmethacrylat
NBS	N-Brom-Succinimid
NMR	Nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie
n.n.	nicht nachweisbar
OECD-301	Norm der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
PEG	Polyethylenglycol
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PPG	Polypropylenglycol
PPV	tert-Butylperoxyivalat
pTsOH	para-Toluolsulfonsäure
PVAc	Polyvinylacetat
PVOH	Polyvinylalkohol
q	Quartett
rt	Raumtemperatur
s	schwach (bei IR)
SDS	Natriumhydrogencarbonat
tBHT	tert-Butylhydroperoxid
th.	theoretisch
VAc	Vinylacetat
VAM	Vinylacetat(monomer)
VOC	Flüchtige organische Substanzen (engl. volatile organic compounds)
ZA1	2,2-Dimethyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-on
ZA2	5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on
ZA3	2-Isopropyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-on (ZA3)
ZV1	4-Methylen-2-Isopropyl-1,3-Dioxolan

ZV2	2,2-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan
ZV3	4-Methylen-1,3-Dioxolan
ZV4	2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan
z.T.	zum Teil

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Wege untersucht, mittels radikalischer ringöffnender Polymerisation (rROP) in Emulsionspolymerisationen bioabbaubare Primärdispersionen zu erzeugen.

Zunächst wurde die Eignung von 2-Methylen-1,3-Dioxepan (MDO) in wässrigen Emulsionspolymerisationen bewertet, indem die Reaktionskoeffizienten der Hydrolyse in homogener und heterogener Phase mit denen der Polymerisation verglichen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass das Hydrolyseprodukt von MDO, 4-Hydroxy-1-butylacetat (4-HBA), einen beschleunigenden Effekt auf die MDO-Hydrolyse hat. Die mathematische Beschreibung der MDO-Hydrolyse als autokatalytisches Modell ist für alle aus diesen Experimenten gewonnenen Daten gut geeignet. Bei Verwendung von D₂O anstelle von H₂O konnte eine Verlangsamung der Hydrolyse von MDO beobachtet werden, aber dieser Effekt war zu gering, um Emulsionspolymerisationen mit MDO in ausreichender Ausbeute durchzuführen.

Insgesamt konnte keine Reaktionsbedingung (Temperatur, pH-Wert) identifiziert werden, unter denen die Emulsionspolymerisation zu einem wesentlichen Einbau von MDO in die Polymerkette führt, stattdessen war die Hydrolyse von MDO immer der vorherrschende Reaktionsweg. So wurde die Emulsionscopolymerisation von MDO und VAc bei optimalen pH- und Temperaturbedingungen durchgeführt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass nur geringe Mengen an MDO in das Copolymer eingebaut wurden, stattdessen wurde der größte Teil des MDOs hydrolysiert. Es wird angenommen, dass die Fragmente nach dem Abbau der entsprechenden Polymere unter basischen Bedingungen zu groß sind ($M_w = 11-14 \text{ kg/mol}$), um von Mikroorganismen für eine mögliche Verwendung als biologisch abbaubare Dispersion metabolisiert zu werden. Die Hydrolyse von MDO ist der vorherrschende Reaktionsweg auch bei der Emulsionscopolymerisation mit anderen Monomeren, wie z. B. n-Butylmethacrylat.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Alternativen zu zyklischen Ketenacetalen in der Emulsionspolymerisation, die Monomerklasse der zyklischen Acrylate und zyklischen Vinylacetale, untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Synthese der - im Vergleich zum MDO in der Literatur deutlich weniger verbreiteten - zyklischen Vinylacetalen sich analog dazu sehr leicht und in guten Ausbeuten realisieren lässt. Sie sind auch sehr lagerstabil, eine Isomerisierung der exozyklischen Doppelbindung, wie in der Literatur vorgeschlagen, fand nie statt. Sowohl bei den zyklischen Acrylaten als auch bei den zyklischen Vinylacetalen konnten Emulsionspolymerisationen durchgeführt werden. Bei den zyklischen Acrylaten konnte jedoch - entgegen einiger Literaturstellen - nur eine Polymerisation unter Ringerhalt beobachtet werden.

Bei den zyklischen Vinylacetalen wurde eine Mischung aus Polymerisation unter Ringöffnung und Ringerhalt beobachtet. Die so hergestellten zyklischen Vinylacetale wiesen verglichen zu den zyklischen Ketenacetalen eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Hydrolyse auf. Auch gelang es sie mit Vinylacetat, Butylacetat und n-Butylmethacrylat zu copolymerisieren. Im Falle der Copolymerisation von 2-Isopropyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan mit VAc haben sich Copolymerisationsparameter ergeben, die auf einen statistischen Einbau schließen lassen. Wird die Copolymerisation hingegen mit nBuMeAc durchgeführt, haben sich Parameter ergeben, die auf eine ideale nicht azeotrope Copolymerisation schließen lassen.

Mit dem zyklischen Vinylacetal 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan ist es unter Ringöffnung möglich, mittels radikalsicher Polymerisation eine Acetal-Funktionalität in die Hauptkette des Polymers zu generieren. Seine Copolymerisationsparameter mit VAc weisen ebenfalls auf einen statistischen Einbau hin, während die Parameter mit nBuMeAc darauf hinweisen, dass an das wachsende Kettenende bevorzugt nBuMeAc angelagert wird. Unter anderem wegen dem vielversprechenden Copolymerisationsverhalten und der Hydrolysestabilität wurden mit den zyklischen Vinylacetalen Emulsionscopolymerisationen durchgeführt. Während der Anteil an Restmonomer in den Emulsionspolymerisationen mit unter 1 mol% gering war, wurde anders als bei den MDO-Emulsionspolymerisationen ein quantitativer Einbau an zyklischen Vinylacetalen beobachtet. Die Dispersionen hatten Partikelgrößen zwischen 79 und 151 nm. Der Anteil an Ringöffnung betrug in den Emulsionspolymerisaten etwa ein Drittel bis ein Viertel der gesamt eingebauten Menge an zyklischen Vinylacetalen und ist damit deutlich geringer als bei MDO-Copolymeren. Die Molmassen waren mit 10.9 bis 65.4 kg/mol für Emulsionspolymerisate eher gering. Als Ursache dafür werden zum einen angenommen, dass zumindest ein kleiner Teil des Monomers unter Emulsionspolymerisationsbedingungen hydrolysiert und die Hydrolyseprodukte als Kettenüberträger fungieren. Zum anderen, da die Beobachtung der kurzen Ketten auch in Lösungs- und Massepolymerisationen beobachtet wurde, wurde als zweite Ursache für die Herausbildung der kurzen Ketten angenommen, dass bei diesen Polymerisationen die Kettenübertragung und der Abbruch schneller sind als üblich und somit kürzere Polymerketten gebildet werden. In ersten Bioabbaubarkeitsstudien mittels OECD-301-Test konnte bei den Copolymer-Dispersionen - im Gegensatz zu der Dispersion bestehend aus reinem Polyvinylacetat - eine Abbauproduktivität festgestellt werden. Inwieweit die einpolymerisierten zyklischen Vinylacetale jedoch ursächlich für den Abbau sind, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Bei zyklischen Ketenacetalen ist deren Hydrolyseempfindlichkeit der limitierende Faktor, bei zyklischen Vinylacetalen deren Reaktionsträgheit, geringe Tendenz zur rROP und die daraus resultierenden geringen Molekulargewichte, um sie effektiv in Emulsionspolymerisationen

einzusetzen. Es kann angenommen werden, dass die Triebkraft für die rROP – das Freiwerden der Ringspannungsenergie – dieselbe ist wie für die Hydrolyse, welche ebenfalls unter Ringöffnung abläuft, sodass jedes Monomer, welches sich gut per rROP polymerisieren lässt, grundsätzlich auch sensitiv gegenüber Wasser und protischen Lösungsmitteln ist.

2 Summary

The aim of this work was to find new ways to produce biodegradable primary dispersions in emulsion. Therefore, different ways to generate dispersions by radical ring-opening polymerization (rROP) in emulsion polymerizations were investigated.

First, the suitability of 2-methylene-1,3-dioxepane (MDO) in aqueous emulsion polymerizations was evaluated by comparing the reaction coefficients of hydrolysis in homogeneous and heterogeneous phases with those of polymerization. It was shown that the hydrolysis product of MDO, 4-HBA, has an accelerating effect on MDO hydrolysis. The mathematical description of MDO hydrolysis as an autocatalytic model is well suited for all data obtained from these experiments. When D₂O was used instead of H₂O, a slowdown in the hydrolysis of MDO was observed, but this effect was too small to perform emulsion polymerizations with MDO in sufficient yield. After several detailed studies, emulsion copolymerization of MDO and VAc under very specific pH and temperature conditions provided a dispersion with only small amounts of MDO incorporated into the copolymer; instead, most of the MDO was hydrolyzed. It is assumed that after degradation of the corresponding polymers under basic conditions, the fragments are too large (M_w = 11-14 kg/mol) to be metabolized by microorganisms for possible use as a biodegradable dispersion. Hydrolysis of MDO is the predominant reaction pathway also in emulsion copolymerization with other monomers, such as n-butyl methacrylate.

In the second part of this work, alternatives to cyclic ketene acetals in emulsion polymerization, the monomer class of cyclic acrylates and cyclic vinyl acetals, were investigated. It was found that the synthesis of cyclic vinyl acetals can be realized analogously to MDO very easily and in good yields. They are also very stable in storage, and isomerization of the exocyclic double bond, as suggested in the literature, never occurred. Emulsion polymerizations could be carried out for both the cyclic acrylates and the cyclic vinyl acetals. However, in the case of the cyclic acrylates, only polymerization with ring retention could be observed. For the cyclic vinyl acetals, a mixture of polymerization under ring opening and ring retention was observed. The cyclic vinyl acetals exhibited significantly higher stability to hydrolysis compared to the cyclic ketene acetals. They also succeeded in copolymerizing with vinyl acetate, butyl acetate and n-butyl methacrylate. In the case of copolymerization of 2-isopropyl-4-methylene-1,3-dioxolane with VAc, copolymerization parameters suggesting random incorporation were obtained. On the other hand, when the copolymerization is carried out with nBuMeAc, Parameters have been obtained suggesting an ideal non-azeotropic copolymerization.

With the cyclic vinyl acetal 2-methoxy-4-methylene-1,3-dioxolane, it is possible to generate a polyacetal via radical polymerization under rROP. Its copolymerization parameters with VAc also indicate a random incorporation, while the parameters with nBuMeAc indicate that nBuMeAc is preferentially attached to the growing chain end. Due in part to the promising copolymerization behavior and hydrolytic stability, emulsion copolymerizations were performed with cyclic vinyl acetals. While the amount of residual monomer in the emulsion polymerizations was below 1 mol%, an almost quantitative incorporation of cyclic vinyl acetals was observed, unlike in the MDO emulsion polymerizations. The dispersions had particle sizes between 79 and 151 nm. The amount of ring opening in the emulsion polymers was about one-third to one-fourth of the total incorporated amount of cyclic vinyl acetals, which is much lower than in MDO copolymers. The molecular weights were rather low, ranging from 10.9 to 65.4 kg/mol for emulsion polymers. The reason for this is thought to be, first, that at least a small portion of the monomer hydrolyzes under emulsion polymerization conditions and the hydrolysis products act as chain transfer agents. Secondly, since the observation of the short chains was also observed in solution and bulk polymerizations, the second reason for the formation of the short chains was assumed to be that in these polymerizations the chain transfer and termination are faster than usual and thus shorter polymer chains are formed. In first OECD-301 tests, a degradability activity was observed for all copolymer dispersions -in contrast to the dispersion consisting of pure polyvinyl acetate. However, the extent to which the incorporated cyclic vinyl acetals are causative for the degradation could not be conclusively determined.

In the case of cyclic ketene acetals, their sensitivity to hydrolysis is the limiting factor, and in the case of cyclic vinyl acetals, their reaction inertness, low tendency to rROP, and resulting low molecular weights are the limiting factors for their effective use in emulsion polymerizations. It can be assumed that the driving force for rROP - the release of ring tension energy - is the same as for hydrolysis, which also proceeds under ring opening, so that any monomer that can be polymerized well by rROP is in principle also sensitive to water and protic solvents.

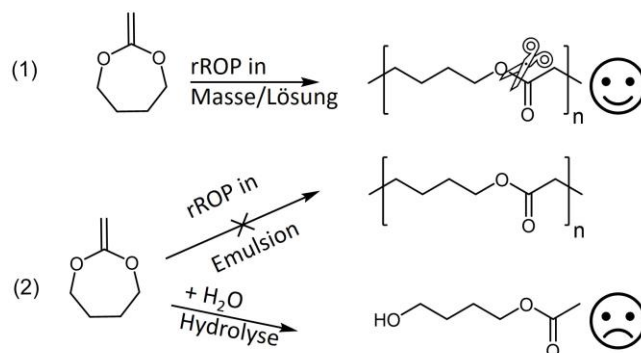
3 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Kommt für die Verarbeitung von Polymeren ein Aufschmelzen nicht in Frage, so ist es oft wichtig, sie in einer flüssigen Phase vorliegen zu haben. Dazu können Polymere entweder in einem Lösungsmittel gelöst oder in einer Emulsion dispergiert vorliegen. Polymerdispersionen weisen gewöhnlich Wasser als kontinuierliche Phase auf. Im Gegensatz zu einer Polymerlösung in einem organischen Lösungsmittel ist Wasser sehr günstig und weder brennbar noch giftig und somit sehr umweltfreundlich. Wäre das darin dispergierte Polymer auch noch bioabbaubar, wäre diese Kombination, eine bioabbaubare Polymerdispersion, in vielen Anwendungsfällen den bisher erhältlichen Polymerlösungen und -dispersionen weit überlegen und könnte so viele Einwegprodukte hinsichtlich Umweltfreundlichkeit deutlich verbessern.

Bioabbaubare Primärdispersionen ließen sich z.B. über eine Copolymerisation von kommerziellen Monomeren mit einem Monomer, welches unter Ringöffnung eine spaltbare funktionelle Gruppe in die Hauptkette einführt, z.B. zyklische Ketenacetale, synthetisieren.

Für Lösungs- und Massepolymerisationen wurden die Eigenschaften von zyklischen Ketenacetalen wie 2-Methylen-1,3-Dioxepan (MDO) und seinen Derivaten^[1], z.B., 5,6-Benzo-2-methylen-1,3-Dioxepan (BMDO)^[2], sowohl in Homo-^[3] als auch in Copolymerisationen mit Vinylacetat ^[4-6], Acrylaten ^[7,8,9] und anderen Vinylmonomeren intensiv untersucht und in Reviews diskutiert.^[10-13,14,15] Die starke Beschäftigung mit dieser Monomerklasse ist darauf zurückzuführen, dass sie einen leicht skalierbaren Weg zu umweltfreundlicheren und biologisch abbaubaren Copolymeren eröffnet.

Es gibt jedoch nur wenige Beispiele für die Verwendung von CKAs in Emulsionspolymerisationen, ^[16-18] obwohl abbaubare Dispersionen für Einwegprodukte wie abbaubare Verpackungen und dünne Filme auf Polymerbasis, technische Gewebe und Oberflächenbeschichtungen von großem Wert wären.^[17] Dies liegt an der Hydrolyseempfindlichkeit von CKAs, besonders beim Einsatz in Emulsionspolymerisationen bei erhöhter Temperatur kommt es durch das Einwirken von Wasser hauptsächlich zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte (Schema 1).



Schema 1: (1) Die radikalisch-ringöffnende Polymerisation (rROP) von MDO führt zu hydrolysierbaren Estergruppen, (2) Die Emulsionspolymerisation von MDO führt zur Hydrolyse unter Bildung des unerwünschten 4-Hydroxy-1-butylacetats (4-HBA).^[19] *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Diese Arbeit setzt sich mit den Möglichkeiten auseinander, wie bioabbaubare Dispersionen mittels Emulsionspolymerisation synthetisiert werden können.

Zunächst wurde die Hydrolysekinetik von MDO und einigen Derivaten von CKAs sowohl in Lösung wie auch in disperser Phase bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen untersucht und mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation verglichen. So wurde eruiert, ob es gewisse Prozessparameter gibt, bei denen die Polymerisation schneller ist als die Hydrolyse.

Ferner wurden einige Alternativen zu zyklischen Ketenacetalen als Monomer untersucht. So wurden die Monomerklassen der zyklischen Acrylate und zyklischen Vinylacetale hinsichtlich ihrer Hydrolysestabilität, ihrer Copolymerisationsfähigkeit mit Vinylacetat und ausgewählten (Meth)-Acrylaten, ihrer Fähigkeit zur Polymerisation unter Ringöffnung und die Bioabbaubarkeit der erhaltenen Copolymerisate untersucht.

4 Stand von Literatur und Technik

4.1 Biologisch abbaubare Polymere

4.1.1 Allgemeines zu biologisch abbaubaren Polymeren

Seit Umwandlung der EU-Richtlinie 2019/904 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt in nationales Recht sind viele Einwegkunststoffprodukte wie Plastikgeschirr und -Besteck, Plastikstrohhalme und Wattestäbchen in der Bundesrepublik verboten worden. Das Verbot schließt dabei ausdrücklich auch industriell hergestellte biologisch abbaubare Alternativen mit ein:

„Aus modifizierten natürlichen Polymeren oder aus biobasierten, fossilen oder synthetischen Ausgangsstoffen hergestellte Kunststoffe kommen in der Natur nicht vor und sollten daher in den Geltungsbereich dieser Richtlinie fallen.“

In der Richtlinie wird später ausgeführt, dass biologisch abbaubare Kunststoffe deshalb auch in das Verbot fallen sollen, da angenommen wird, dass sie sich nicht schnell genug zersetzen und so trotzdem das Ökosystem belasten. Darüber hinaus geben Autoren einer Studie an, bioabbaubare Kunststoffe könnten Verbraucher dazu verleiten, sie gedankenloser in der Umwelt zu entsorgen.^[20] Ferner werden biologisch abbaubare Kunststoffe auch deshalb seltener eingesetzt, weil sie neben ihrem oft höheren Preis auf dem Markt schlechter verfügbar sind und weil Unkenntnis über ihre Existenz herrscht.^[20]

Warum also sollte man sich mit biologisch abbaubaren Polymeren beschäftigen?

Nicht für jedes Kunststoffprodukt ist der biologische Abbau ein sinnvoller Endverbleib, jedoch dann, wenn ein Einsammeln oder Aufreinigen des Kunststoffproduktes bzw. seiner Rückstände, sein Recycling oder seine thermische Verwertung, z.B. aufgrund eines hohen Feuchtigkeitsgehaltes, nicht möglich oder wirtschaftlich sinnvoll ist.^[20] Als Beispiel seien Mulchfolien in der Landwirtschaft genannt. Nach der Benutzung sind sie oft zu sehr mit Erde und Pflanzenresten verschmutzt, um sie effektiv zu recyceln und zu sehr beschädigt, um sie ein zweites Mal einzusetzen.^[21] Auch für andere Anwendungen in Landwirtschaft, Fischerei und Haushalt kann der Einsatz biologisch abbaubarer Materialien aus diesen Gründen sinnvoll sein.^[22]

Ferner sind biologisch abbaubare Kunststoffe dann sinnvoll, wenn sie den Eintrag von Mikroplastik in die Umwelt verhindern können, z.B. weil oft Unkenntnis darüber besteht, dass viele Produkte, beispielsweise Kaugummis oder Hygieneartikel, aus nicht-abbaubaren Kunststoffen bestehen, und so achtlos in der Umwelt entsorgt werden. Manchmal lässt sich auch deren Freisetzung in die Umwelt gar nicht vermeiden, wie beispielsweise wenn es zum Ausreißen der Borsten von Kehrmaschinen kommt.^[20]

Die Produktion von biologisch abbaubaren Kunststoffen ist auch dann sinnvoll, wenn die zur Erzeugung benötigten Rohstoffe in großen Mengen anfallen, z.B. Essensreste, aus denen Stärke gewonnen werden kann, welche dann wiederum zu Stärke-Blends verarbeitet oder zu Milchsäure fermentiert und anschließend zu Polymilchsäure umgesetzt werden kann.^[23] Auch die Substitution eines nicht-abbaubaren Polymers durch ein abbaubares kann sinnvoll sein, z.B. der Austausch einer Polypropylen-Faser durch eine Zellulosefaser.^[20]

Aus diesen Gründen hat im Zuge der letzten Jahre das Interesse an bioabbaubaren Polymeren in industrieller und akademischer Forschung stark zugenommen.^[10,11,18,23,24] Ursprünglich wurden bioabbaubare Polymere im medizinischen Bereich eingesetzt, z.B. in selbstauflösendem Nahtmaterial. Jedoch fanden bioabbaubare Polymere bald viele weitere Anwendungen, zunehmend auch in der Verpackungsindustrie.^[20,23]

4.1.2 Bedingungen für den biologischen Abbau

Der biologische Abbau von Kunststoff führt durch biologische Aktivitäten zu einer Änderung in seiner chemischen Struktur und so zu natürlich vorkommenden Metaboliten. Ein Kunststoff ist dabei bioabbaubar, wenn sich alle seine organischen Komponenten durch biologische Prozesse vollständig abbauen lassen, das heißt zu CO₂, Biomasse und Wasser im Falle einer aeroben Verstoffwechslung beziehungsweise zu CO₂, Methan, Biomasse und Wasser im Falle einer anaeroben Verstoffwechslung.^[22,23,25]

Die Umweltbedingungen sind maßgeblich dafür, über welchen Weg und wie schnell Polymere abbauen. Diese können in physikalische, chemische und biologische Bedingungen unterteilt werden. Zu den physikalischen Bedingungen gehört zum einen die Temperatur. So können die Mikroorganismen in psychrophile -kälteliebende mit einer Optimaltemperatur bei etwa 0°C-, thermophile – mit einer bevorzugten Temperatur von 60°C- und mesophile – welche eine Optimaltemperatur zwischen diesen zwei Extremen aufweisen- unterteilt werden.^[23] Zu den physikalischen Bedingungen gehören ferner die Packungsdichte (dicht geschichteter Müll ist

weniger luftdurchlässig), sowie, da der Abbau stets an der Oberfläche des Kunststoffes beginnt, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.^[23]

Zu den chemischen Bedingungen gehören Qualität und Quantität der Nährstoffe. In der Literatur^[23] wird eine optimale Zusammensetzung etwa bei dem Verhältnis von 20-40 Kohlenstoffatomen zu einem Stickstoffatom angegeben. Auch der Gehalt an Sauerstoffatomen der Oligomer-Bruchstücke hat einen Einfluss auf die Bioabbaubarkeit. So wurde generell bei Oligomeren, die kein oder nur ein Sauerstoffatom in ihrer Struktur aufweisen, eine deutlich schlechtere Bioabbaubarkeit beobachtet.^[26] Jeder Mikroorganismus hat ein pH-Optimum, zu starke Abweichungen davon können die Denaturierung seiner Proteine verursachen.^[23] Die Konzentration vom Umgebungssauerstoff ist, wie oben schon erwähnt, ebenfalls für die Verstoffwechslung entscheidend. Nicht zuletzt ist für den Abbau auch der Feuchtigkeitsgehalt entscheidend, so wurde schon von Mülldeponien berichtet, bei denen sich mangels Feuchtigkeit noch nicht einmal Grasschnitt abgebaut hatte.^[23]

Zu den biologischen Bedingungen zählen Art und Anzahl der Mikroorganismen und Enzyme.^[23] So sind Mikroorganismen sehr divers und verfügen über einen breit gestreuten Enzymcocktail. Beispielsweise wurde in der Literatur schon davon berichtet, dass Alkohol- und Aldehyddehydrogenasen, PEG Acetaldehyd Lyase, Dioldehydratase, PEG Dehydrogenase, Diglykolsäuredehydrogenase, Polypropylenglycoldehydrogenase an der Depolymerisation von Polyethylenglycol beteiligt sind.^[27] Der Abbau von Polymeren kann dabei sowohl intra- wie auch extrazellulär, mithilfe von Exoenzymen, erfolgen.

Je nachdem, an welchen Ort der Kunststoff gelangt, sieht er sich unterschiedlichen Abbaubedingungen ausgesetzt. Optimal ist eine industrielle Kompostieranlage, da dort mit Temperaturen von 60°C, hoher Feuchtigkeit und kontrollierter Sauerstoffzufuhr sowie einer hohen Dichte an Mikroorganismen künstlich optimale Bedingungen für den Abbau geschaffen werden. Abweichend davon können bei einem Garten-Kompost die Bedingungen deutlich schlechter ausfallen. Gelangen die Kunststoffabfälle hingegen in den Boden, variieren die Umwelt- und damit Abbaubedingungen erheblich, je nachdem, ob es sich um einen Asphalt- einen Wald- oder Ackerboden handelt. Gelangen die Kunststoffabfälle in das Abwasser, so durchlaufen sie - zumindest in den Industrieländern- eine Abwasserreinigung mit einem Belebtschlammverfahren, indem Mikroorganismen organische Substanzen aerob abbauen. Nicht abgebaute Kunststoffe können jedoch, wenn der Belebtschlamm als Dünger eingesetzt wird, so wieder auf Ackerflächen und damit in die menschliche Nahrungskette gelangen.^[21,28] Gelangen die Kunststoffe in Gewässer, so sind auch dort, je nachdem ob es sich um einen Fluss, ein See, ein Küstengewässer oder die Tiefsee handelt, sehr unterschiedlich, jedoch sind im Wasser die Mikroorganismen

deutlich verdünnter und es kommen kaum Pilze vor, sodass in Gewässern der Abbau deutlich langsamer voranschreitet.^[20]

Damit die Polymere durch die Zellmembran hindurch in das Innere der Zelle transportiert werden können, dürfen die Polymere eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Der Abbau besteht dabei aus einem zweistufigen Prozess, beginnend mit einer extrazellulären Degradation, wobei kürzere Fragmente gebildet werden, die dann erst in einem nachgelagerten Schritt von den Mikroorganismen aufgenommen werden (Abbildung 1).^[25]

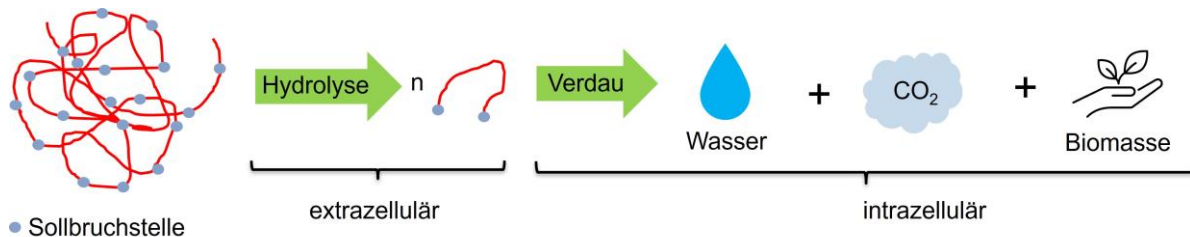


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Abbaus von Polymeren. *Bildrecht besitzt Autor.*

Längerkettige Polymere bauen sich langsamer ab als kurzkettige Polymere, da sie mehr Teilungsschritte benötigen, um kurzkettig genug zu sein, um durch die Zellmembran der Mikroorganismen transportiert werden zu können.^[23] Bis zu welchen Molekulargewichten die extrazelluläre Teilung stattfinden muss und ab wann die Oligomere kurz genug sind, um intrazellulär aufgenommen werden zu können, wurde in der Literatur intensiv diskutiert: Eine Quelle gibt an, sie müssten kleiner als 500 g/mol^[29] und im Falle von Alkanen kleiner als 618 g/mol (dies entspricht 22 Ethylen-Wiederholungseinheiten) sein.^[30] Andere Autoren berichteten von einer direkten Aufnahme bei Molgewichten kleiner 1500 g/mol.^[31] Polyacrylsäure ist bis 700 g/mol gut bioabbaubar.^[32] Als Faustregel kann abgeleitet werden, dass sich Polymere mit einer durchgehenden Kohlenstoffkette erst ab unter 1000 g/mol signifikant abbauen. Für eine schnelle, komplette Mineralisierung wird sogar angenommen, dass Oligomere zunächst extrazellulär zu Trimeren oder Dimeren, also zu Molekulargewichten von sogar unter 500 g/mol abgebaut werden müssen.^[32] Jedoch gilt zu beachten, dass in diesen Arbeiten jeweils unterschiedliche chemische Zusammensetzungen, Molekulargewichtsverteilungen und Umweltbedingungen vorlagen.^[26] Zu beachten gilt ferner, dass neben dem reinen Polymer in Kunststoffen auch weitere Additive vorliegen können, die die Abbaubarkeit beeinflussen können.^[23]

Nicht zuletzt ist auch Art und Form der Polymeroberfläche, mit der das Polymer mit dem Mikroorganismus wechselwirkt, entscheidend.^[23] Eine rauere Oberfläche bietet ebenfalls eine bessere Angriffsfläche für Enzyme als eine glatte.^[23] Die Bioabbaubarkeit eines Polymers wird auch

von dessen Beschaffenheit, Morphologie und sogar Lagerungs- und Temperaturgeschichte bestimmt.^[25] Auch die Verknüpfungsfunktionalität zweier Monomere spielt eine Rolle in der Bioabbaubarkeit, so kann festgestellt werden, dass sich Ester am besten abbauen lassen, gefolgt von Ethern, gefolgt von Amiden gefolgt von Urethanen.^[22]

Quervernetzungen, auch bei Polymeren mit ansonsten geringen Molekulargewichten, verringern deutlich die Abbaufähigkeit, da sie aufgrund der sterischen Hinderung enzymatische Angriffe blockieren.^[25] Hydrophile funktionelle (Seiten-)Gruppen, wie beispielsweise Alkohol-, Amin- oder Amid-Gruppen erhöhen hingegen die Abbaufähigkeit, eine bloße Wasserlöslichkeit lässt jedoch keinen Rückschluss auf eine Bioabbaubarkeit zu.^[22,25] Auch die Stereochemie spielt eine Rolle. So konnte bei Polyhydroxybutyrat gezeigt werden, dass ataktisches Polymer sich schneller abbauen lässt als syndiotaktisches.^[33] Vermutet wurde, dass dies daran liegt, dass Enzyme für ihren Angriffspunkt zumindest eine isotaktische Diade benötigen. Auch die Polymorphologie spielt eine große Rolle. So werden bevorzugt die durchlässigeren amorphen Regionen eines Polymers anstelle der kristallinen Bereiche abgebaut.

Wegen den variierenden Umweltbedingungen einerseits und unterschiedlichen Beschaffenheiten von Kunststoffen andererseits wurden verschiedene Standards und Tests zur Klassifizierung von bioabbaubaren Kunststoffen etabliert.^[23,34]

4.1.3 Testmethoden

Zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit sind reproduzierbare Tests wichtig, da nicht selten Kunststoffe, die unter bestimmten Testbedingungen als abbaubar befunden wurden, sich in der Realität als nicht bioabbaubar herausgestellt haben.^[23] Daher wurden verschiedene Testmethoden entwickelt, die sich unter anderem in ihrem (Zeit-)Aufwand und ihrer Aussagekraft stark unterscheiden. Sie können unterteilt werden in Testmethoden, die die Zerstückelung des Polymers in Oligomere (1. Stufe) erfassen oder in Methoden, die die mikrobielle Verstoffwechslung der resultierenden Oligomere untersuchen (2. Stufe).

Zu der 1. Stufe gehören folgende Prüfungen:

Wohl der einfachste Test besteht in der visuellen Begutachtung der Probe. Makroskopische Veränderungen am Polymer, wie beispielsweise ein Vergilben, spröde werden oder Zerfallen der Struktur können ebenso wie Bakterienkolonien mit dem bloßen Auge erkannt werden. Auch Mikroskope können unterstützend eingesetzt werden.^[34,35] Allerdings ist der Rückschluss auf die

tatsächliche Bioabbaubarkeit schwierig, da strukturelle Veränderungen nicht zwangsläufig biologischen Ursprungs sein müssen.^[23]

Auch die Messung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren, etwa der Zugfestigkeit, kann Rückschlüsse auf deren Abbaugrad geben.^[23]

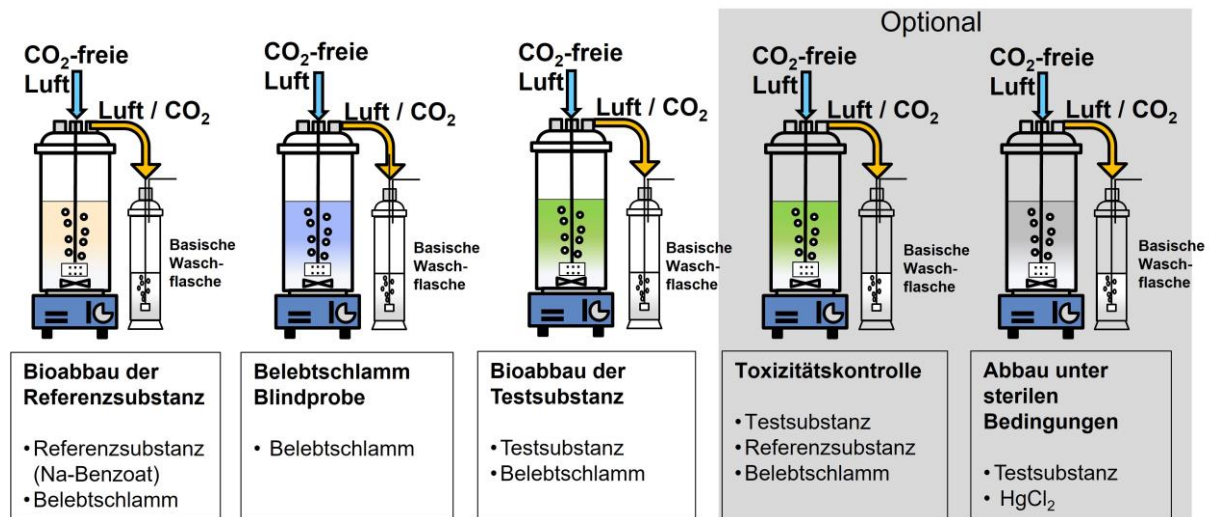
Weit in der Literatur verbreitet ist die Bestimmung des Molekulargewichts vor und nach einem Abbauxperiment.^[16,19,23] Dabei werden Rückschlüsse von der chemischen Spaltbarkeit des Polymers auf dessen biologische Abbaubarkeit getroffen. Zu beachten gilt, dass diese Methode nichts über die Bioabbaubarkeit an sich aussagt, sondern vielmehr, ob es Sollbruchstellen gibt, die gespalten werden können. Der Abbau wird dabei chemisch durchgeführt, so werden für die Spaltung von Polyestern beispielsweise heiße KOH-Methanol-Mischungen eingesetzt, Bedingungen, die typischerweise nicht in der Umwelt anzutreffen sind.^[16] Ein Zerbrechen des Polymers könnte dabei auch thermisch oder mechanisch induziert worden sein. Ferner muss bei der Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC – einer Relativmethode - darauf geachtet werden, dass sich die Struktur des Polymers während des Verdauvorgangs ändert. So würde sich beispielsweise eine PVAc-Probe, die der Hydrolyse unterzogen wird, zumindest teilweise zu PVOH abbauen, welches dann erst nach einer Rückveresterung wieder mit dem zuvor bestimmten Molekulargewicht der PVAc-Probe vergleichen ließe.

Zu den Abbauuntersuchungen, die die vollständige Zersetzung zu Biomasse untersuchen (2. Stufe), gehören folgende Experimente:

Zunächst stellt die Messung des biologischen Sauerstoffbedarfs eine Methode zum Monitoring der vollständigen Abbaubarkeit dar, der benötigt wird, um das Polymer zu metabolisieren. Ungenauigkeiten entstehen, weil parallel auch andere Reaktionen stattfinden können, die ebenfalls entweder Sauerstoff benötigen oder freisetzen.^[23]

Eine abgewandelte Methode dessen stellt die Bestimmung des freiwerdenden Kohlenstoffdioxids dar. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit verwendet und soll daher nachfolgend genauer beschrieben werden: Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Aussagen zur vollständigen Abbaubarkeit -und nicht nur zur Fragmentierung, wie bei den Abbauuntersuchungen mittels Molmassenreduzierung- getroffen werden können. Jedoch benötigen die Tests ein längeres Zeitintervall –nach OECD 301 üblicherweise 28 Tage– und die Tests sind sehr aufwendig. Bei dem OECD-301-Testreihe wird anstelle einer definierten Mischung aus Mikroorganismen oder Enzymen Belebtschlamm aus kommunalen Kläranlagen mit variierender Zusammensetzung verwendet.^[36] Bei diesem Test handelt es sich um einen aeroben Abbau, der in dem Polymer vorhandene Kohlenstoffgehalt wird zu CO₂ metabolisiert, welcher wiederum von in Waschflaschen vorhandenem Ba(OH)₂ aufgefangen und anschließend quantitativ bestimmt wird.

Die theoretisch freigesetzte Menge an Kohlenstoffdioxid (ThCO_2) ist dabei definiert als die theoretisch höchste Menge an CO_2 , die bei einer vollständigen Oxidation einer chemischen Verbindung gebildet wird. Sie wird aus dem mittels Elementaranalyse ermittelten Kohlenstoffgehaltes der Probe errechnet. Der Versuchsaufbau ist in nachfolgender Grafik (Schema 2) bildlich dargestellt:



Schema 2: Schematische Darstellung des OEDC-301-B/ DIN 9439-Testes. *Nachgedruckt mit Genehmigung von Dr. Ernst Selbertinger.*

Für die Beurteilung der Bioabbaubarkeit ist es deutlich aussagekräftiger, möglichst lange Tests durchzuführen, bis das gesamte Polymer mineralisiert wurde. Dies spielt besonders bei Polymerblends, bei denen nur eine Komponente gut abbaubar ist, oder auch bei Copolymeren, die zwar gut abbaubare Sollbruchstellen, aber daraus resultierend schwer verdauliche Oligomerbruchstücke aufweisen, eine große Rolle.^[23] Weiterführende Beschreibung der Methode siehe Kapitel 6.7.2.

Methoden, die nicht eindeutig einem Abbau der ersten oder zweiten Stufe zugeordnet werden können sind zum einen die Ermittlung der Gewichtsänderung.^[23,35] Diese Methode ist jedoch sehr ungenau, da im Falle einer Besiedlung mit Mikroorganismen oder bei wasserabsorbierenden Polymeren auch das Gewicht der Probe trotz Abbau steigen kann. Ferner muss berücksichtigt werden, dass der Abbau eines Polymers proportional zu seiner Oberfläche und nicht seiner Masse ist.^[23,34]

Eine weitere Testmethode die sowohl den Abbau in erster wie auch in zweiter Stufe untersucht, besteht darin, die Degradation von Polymeren bei Anwesenheit bestimmter Enzyme zu untersuchen. Auch wenn dieser Test schnell durchführbar ist, besteht das Problem, dass jedes Enzym nur ein bestimmtes Polymer spaltet und bei Enzymmischungen Aussagen zum konkreten

Metabolit-Wegen schwierig zu treffen sind.^[23] Auch mit Experimenten mit ¹³C- oder ¹⁴C-markierte Polymeren lassen sich Aussagen über die Abbaubarkeit und deren Metabolite treffen.^[21,32]

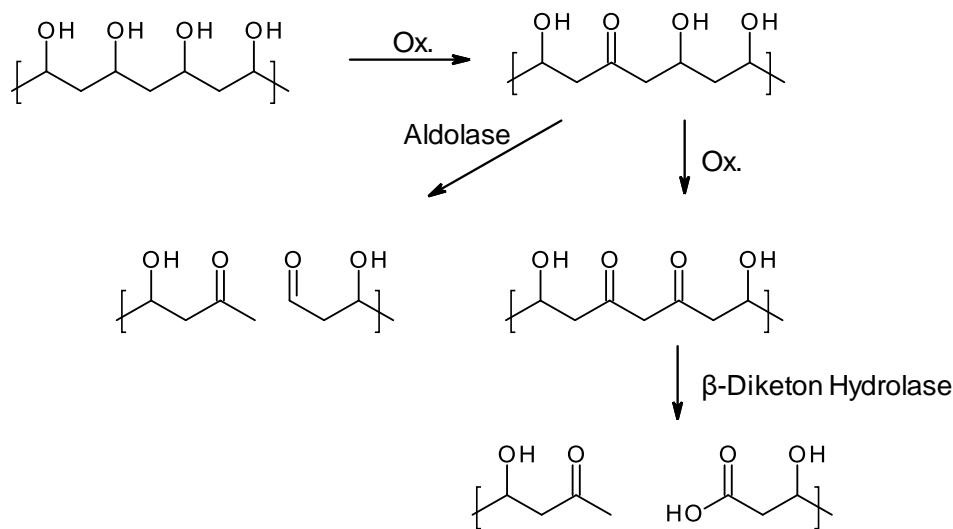
4.1.4 Klassen von biologisch abbaubaren Polymeren

Insgesamt wurden im Jahre 2020 fast 2 Mio. Tonnen biologisch abbaubare Polymere hergestellt.^[20] Daneben gibt es auch noch weitere biologisch abbaubare Materialien, meist aus Zellulose, die nicht unter die Definition eines Kunststoffes fallen, wie beispielsweise Baumwollprodukte, Papier und Karton. Biologisch abbaubare Polymere können wiederum in biobasierte, also aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte, und in Erdöl-basierte Kunststoffe unterteilt werden.^[20]

Eine intensiv untersuchte Klasse von biobasierten Polyestern betrifft die Polyhydroxyalkanoate (PHAs). Diese Polymere sind durch Extrusion bearbeitbar und haben thermoplastische Eigenschaften. Jedoch sind sie vergleichsweise teuer, weswegen sie bisher noch nicht viele Anwendungen gefunden haben.^[23,25] Als in der Natur vorkommende Polymere werden auch Stärke und Stärkeblends als bioabbaubare Kunststoffe gezählt. Wird Zellulose mit Essigsäureanhydrid umgesetzt, wird Zelluloseacetat (ZA) erhalten. Es hat eine Zugfestigkeit vergleichbar zu Polystyrol und wird beispielsweise in Klebebändern, Griffen, Textilien und Zigarettenfiltern eingesetzt.^[23] Auf Grundlage von ZA werden auch viele Polymerblends hergestellt.

Neben diesen natürlich vorkommenden Polyestern gibt es auch eine Reihe synthetischer Polyester. Dazu gehören Polymere aus α -Hydroxysäuren, wohl der bekannteste Vertreter hiervon ist Milchsäure. Da hohe Molekulargewichte über Polykondensationen schwierig zu erreichen sind,^[25] wird meist eine Ringöffnungspolymerisation der zyklischen Diene, z.B. Dilactid, durchgeführt. Auch Polycaprolacton wird über eine Ringöffnungspolymerisation hergestellt und ist als wasserstabiles, hydrophobes Polymer bekannt.^[23] Weitere bioabbaubare Polyester sind Polytetramethylsuccinat und Polyethylsuccinat.^[21,37] Diese werden beispielsweise bei der Herstellung von kompostierbaren Mülltüten eingesetzt.

Obwohl Polyvinylalkohol (PVOH) über eine durchgängige C-C-Hauptkette verfügt, ist es als bioabbaubar bekannt.^[24,35,38] Dies liegt an seiner, in Abhängigkeit zum Hydrolysegrad, guten Wasserlöslichkeit sowie an der 1,3-Diol-Funktionalität, die sich in vielen Biomolekülen wiederfindet und somit von einer Reihe an Mikroorganismen und Enzymen angegriffen werden kann.^[24]



Schema 3: Vereinfachtes Abbauschema von Polyvinylalkohol.^[24] Nachgedruckt mit Genehmigung von Springer Nature.

PVOH wird unter anderem zu Blas- und Gießfolien, Extrusionsbeschichtungen, Fasern, Schläuchen, Profil- und Spritzgussteilen und zu Schutzkolloiden verarbeitet.^[24]

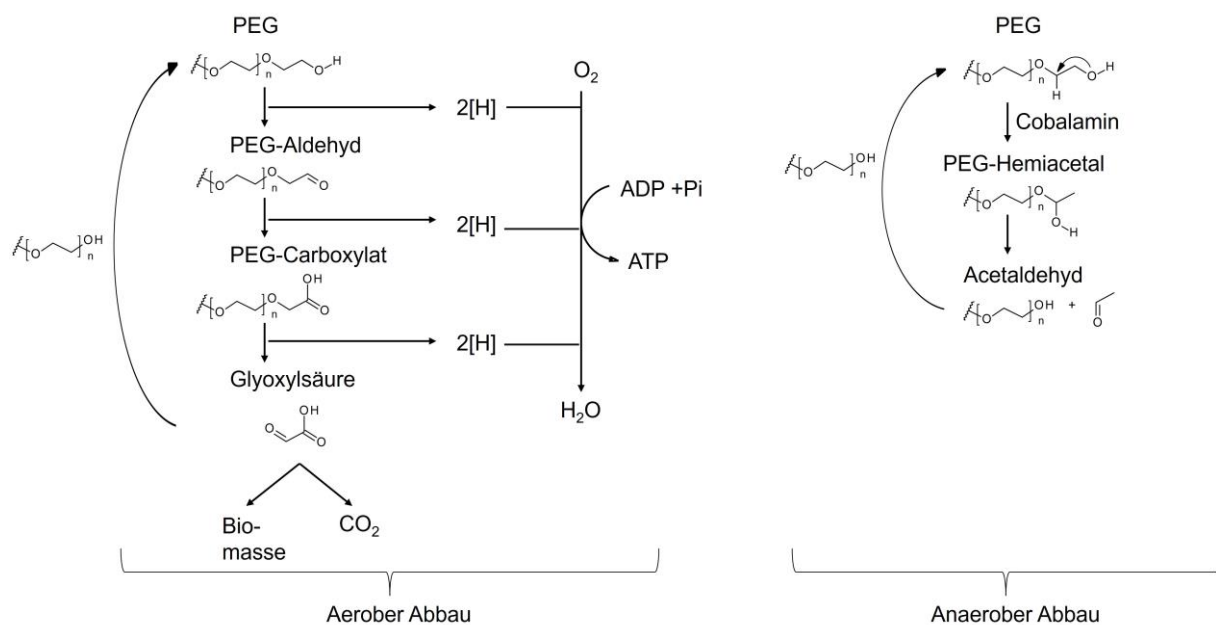
Auch Polyether gelten - zumindest ihre kurzkettigen Vertreter - als bioabbaubar.^[27] Im Folgenden soll die Bioabbaubarkeit von Polyethern etwas ausführlicher diskutiert werden, da in dieser Arbeit Etherketon-Sollbruchstellen in Copolymere eingebaut wurden und sich möglicherweise Rückschlüsse von der Bioabbaubarkeit der Polyether auf die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Copolymere schließen lassen.

Die wichtigsten Vertreter von Polyethern sind Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO), welche sich mittels ringöffnender Polymerisation von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid herstellen lassen. Sie werden unter anderem in nichtionischen Tensiden, Kosmetik- und Medizinprodukten, Frostschutzmitteln, Farben und als Schmiermittel eingesetzt sowie zu Polyurethanen weiterverarbeitet.^[27,39] Sie sind, je nach Länge und Substituenten, entweder wasserlöslich oder ölige Flüssigkeiten, die über verschiedene Wege in die Umwelt gelangen können. Obwohl sie – chemisch betrachtet - als aliphatische Ether sehr stabil und außerdem xenobiotisch sind, d.h. keine dem biologischen Stoffkreislauf bekanntes Strukturmotiv aufweisen, wurde von einer Akkumulation von Polyethern in der Umwelt noch nie berichtet.^[27] Im Gegenteil gibt es eine Reihe von Studien verschiedener Autoren, die von einer aeroben bakteriellen Abbaubarkeit von Polyethern bis zu einem Molekulargewicht von 20 000 g/mol berichten.^[40] Auch von einem anaeroben Abbau von PEG von in Abwässern vorkommenden Mikroben wurde berichtet.^[41] Neben dem biologischen Abbau wurde auch von einer chemischen Depolymerisation von

Polyglyoxylyaten in Abwässern berichtet, sobald diese den pH-Wert von 7 unterschritten.^[42] Auch oxidativ können Polyether abgebaut werden.^[43]

Die aerobe Verstoffwechslung von PEG verläuft vermutlich über eine Oxidation, dafür sind maßgeblich die Enzyme Alkoholdehydrogenase (ADH), Aldehyddehydrogenase und PEG-Dehydrogenase verantwortlich.^[44] Mit Alkohol-Gruppen terminierte Polyether zeigten dabei im Vergleich zu mit Ether-Gruppen terminierten Polymere eine deutlich bessere Abbaubarkeit. Es wird vermutet, dass zumindest eine freie Alkoholgruppe für den Abbau von Polyethern benötigt wird. Auch zeigte sich, dass die Abbaubarkeit besser war, je kürzer die Polymerketten waren.^[39]

Das mit einer Alkoholgruppe terminierte Kettenende wird von einer ADH zunächst oxidiert, ehe die terminierende Ether-Bindung gespalten wird.^[27] Am Ende des Stoffwechselweges entsteht Glyoxylsäure.^[27]



Schema 4: Links: Schema des aeroben Abbaus von PEG, rechts: Schema des anaeroben Abbaus von PEG.^[27] *Nachgedruckt mit Genehmigung von Springer Nature.*

Polyether lassen sich auch anaerob abbauen (siehe Schema 4 rechts). Eine Hypothese besagt, dass nur ein einziges Enzym, PEG-Acetaldehyd-Lyase, analog zu einer Dioldehydratase, Acetaldehyd abspaltet.^[45] Dabei konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, warum Polyether, obwohl sie xenobiotisch sind, trotzdem über biochemische Wege mittels Enzyme abgebaut werden können. Eine Theorie besagt, dass die entsprechenden Alkoholdehydrogenasen „versehentlich“ auf Polyether einwirken können, da ihre aktive Seite groß genug ist, um mit Makromolekülen zu interagieren.^[46] Das Ether-spaltende Enzym wiederum könnte eigentlich eine α -Hydroxysäure-Dehydrogenase sein.^[27] In diesem Zusammenhang ist eine weitere ungeklärte Frage, welches Molgewicht die Polyether maximal haben dürfen, um durch die Zellmembran zu diffundieren, um

anschließend mit den sie spaltenden Enzymen in Kontakt zu kommen. Polyether bis zu 20 000 g/mol scheinen – im Anbetracht der in 4.1.2 vorgestellten Obergrenze für den intrazellulären biologischen Abbau von etwa 1 000 g/mol - zu groß für eine direkte intrazelluläre Aufnahme.^[27]

Neben den hier bisher vorgestellten Klassen an biologisch abbaubaren Kunststoffen gibt es auch noch eine Möglichkeit, aus erdölbasierten Monomeren wie beispielsweise Vinylacetat, biologisch abbaubare Polymere zu synthetisieren. Dazu werden die Monomere mit zyklischen Ketenacetalen, welche eine radikalisch ringöffnende Polymerisation, rROP, eingehen, copolymerisiert. Durch die rROP findet eine Umlagerung der Ketenacetal-Funktionalität zu einer Sollbruchstelle, z.B. ein Ester, statt. Dies soll in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert werden.

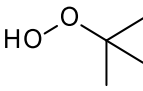
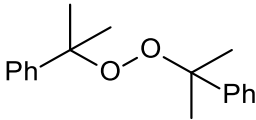
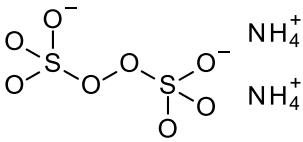
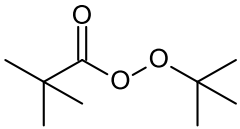
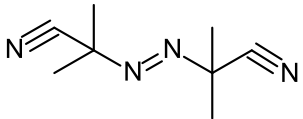
4.2 Radikalische Polymerisationen

4.2.1 Grundlegendes

Industriell werden unter anderem Ethylen^[47,48], Vinylacetat^[48,49], Vinylchlorid^[48,50], Acrylnitril^[48], Acrylate^[48] und Styrol^[48] mittels radikalischer Polymerisation zu Polymeren umgesetzt. Die radikalische Polymerisation läuft in vier Schritten ab, der Initiierung, des Kettenstarts, des Kettenwachstums und des Abbruchs.

Im ersten Schritt einer radikalischen Polymerisation müssen Radikale gebildet werden. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz von Initiatoren, welche zu Radikalen zerfallen, erfolgen. Initiatoren weisen typischerweise eine spaltbare Peroxid- oder Azo-Gruppe auf. Der Zerfall dieser Initiatoren zu polymerisationsstartenden Radikalen erfolgt bei erhöhten Temperaturen (Tabelle 1).

Tabelle 1: In dieser Arbeit verwendete Initiatoren und ihre Temperaturen für die Einstunden- und Zehnstunden-Halbwertszeiten.^[51]

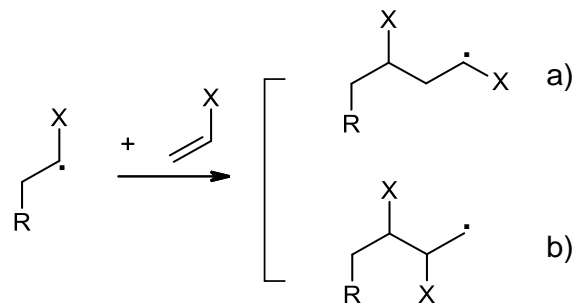
Initiator	Strukturformel	T /°C -1h	T /°C -10h
tert-Butylhydroperoxid		247	224
Dicumolperoxid		135	113
Ammoniumperoxodisulfat (APS)		87	69
tert-Butylperoxyvalat (PPV)		75	57
2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN)		81	63

Eine weitere Strategie, Radikale zu bilden, besteht darin, eine Redoxreaktion zu initiieren. Dazu werden Reduktionsmittel, wie beispielsweise in der Literatur^[52] beschrieben Eisen(II)-, Cobalt(II)-, Mangan(III) und Cer(IV)-Salze oder auch Verbindungen aus Sulfit, Bisulfit, Thiosulfat, Metabisulfit und Dithionat mit Peroxiden zu einer Redoxreaktion zusammengebracht, die ihrerseits Radikale bildet. Der Vorteil in dieser Methode besteht darin, im Gegensatz zur thermischen Initiation, schon bei milden Temperaturen eine Polymerisation zu initiieren, was beispielsweise für zersetzungsempfindliche Monomere, wie sie auch hier in der Arbeit vorgestellt werden, ein Vorteil sein kann.

Ferner können durch UV-, Gamma-, oder Elektronenbestrahlung Radikale zur Polymerisation erzeugt werden.^[48] Der Initiatorzerfall ist dabei der langsamste Schritt der gesamten Polymerisation, für Peroxodisulfat-Ionen wird beispielsweise bei 70°C und pH 1 ein Reaktionskoeffizient k_z von $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ angegeben.^[53]

Im nächsten Schritt der radikalischen Polymerisation erfolgt durch die Addition des erzeugten Radikals an ein Monomer der Kettenstart. Zu beachten ist dabei, dass bei einigen Monomeren, beispielsweise Propen, resonanzstabilisierte Allylradikale gebildet werden, die ihrerseits nur

langsam eine weitere Polymerisation eingehen und nur zu kurzen Polymerketten führen.^[54] Beispielsweise wurde für das in dieser Arbeit untersuchte Monomer 2-Methylen-1,3-Dioxepan (MDO) –mehr dazu in Kapitel 4.2.3- bei 70°C ein Reaktionskoeffizient von $2.4 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben.^[55] Das so gebildete Startradikal addiert weitere Monomere und bildet so eine wachsende, mit einem am Ende der Polymerkette sitzenden Radikal. Die Anlagerung des Monomers kann dabei in zwei unterschiedlichen Weisen, namentlich einer Kopf-Schwanz- (a) und einer Kopf-Kopf-(b)-Verknüpfung, stattfinden (Schema 5).^[48]



Schema 5: Die zwei Möglichkeiten der Kettenpropagation durch a) Kopf-Schwanz-Verknüpfung und b) Kopf-Kopf-Verknüpfung.^[48] Nachgedruckt mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Da sich im Falle von a) ein höher substituiertes Radikal bildet - welches in der Regel besser stabilisiert ist - wird meist die Kopf-Schwanz-Verknüpfung bevorzugt.^[48] Ausnahmen können auftreten, wenn der Substituent X stark elektronenziehend ist. Als Beispiel wird für die Kettenpropagation für die MDO-Homopolymerisation bei 70°C ein Reaktionskoeffizienten k_w von $2.4 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben, die Kettenpropagation ist damit vergleichbar schnell wie der Kettenstart.^[55]

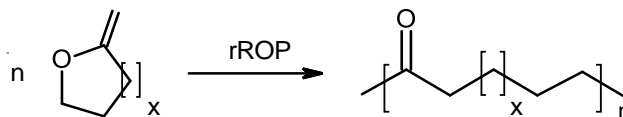
Der letzte Schritt der Reaktionskaskade ist der Kettenabbruch, dieser erfolgt entweder durch Rekombination von Radikalen oder durch Disproportionierung. Für den Kettenabbruch werden typischerweise Reaktionskoeffizienten k_{ab} um $1.0 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen.^[55] Dieser Schritt ist also der schnellste aller Teilreaktionen.

Werden radikalische Polymerisationen durchgeführt, so wird beobachtet, dass schon bei geringen Monomerumsätzen lange Polymerketten neben unverbrauchtem Monomer vorliegt. Dies liegt daran, dass der Initiatorzerfall gegenüber dem Kettenwachstum deutlich langsamer abläuft und somit für die gesamte Polymerisation geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit v kann über das „Wurzel-I-Gesetz“ beschrieben werden, welches den Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls k_z , des Abbruchs k_{ab} des Kettenwachstums k_w sowie der Monomerkonzentration $[M]$ und des Initiators $[I]$ herstellt:

$$v = k_w \sqrt{\frac{k_z}{k_{ab}}} \sqrt{[I]} [M] \quad (1)$$

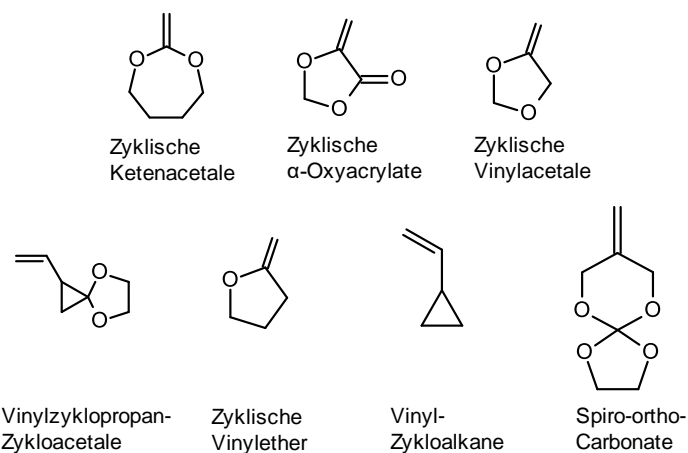
4.2.2 Die radikalisch-ringöffnende Polymerisation rROP

Als eine besondere Form der radikalischen Polymerisation gilt die radikalisch ringöffnende Polymerisation (rROP), die es erlaubt, funktionelle Gruppen und Heteroatome in die wachsende Polymer-Hauptkette einzubauen.^[11] Voraussetzung für ein Monomer, unter rROP zu polymerisieren, ist eine exozyklische Doppelbindung. In α -Stellung zur Doppelbindung befindet sich – abgesehen von den Vinylzykloalkanen – meist ein Sauerstoffatom, welches sich bei der Ringöffnung zu einem Keton umwandelt (Schema 6).



Schema 6: Allgemeine Strukturen eines rROP-fähigen Monomers in seiner ringförmigen Struktur (links) und seiner ringgeöffneten, polymerisierten Struktur rechts. *Bildrecht besitzt Autor.*

Abgeleitet von dieser allgemeinen Struktur in Schema 6 wurden in der Literatur^[11,13,56,57] von verschiedenen Monomerklassen berichtet, bei denen rROP beobachtet wurde. So wurden unter anderem von zyklischen Ketenacetale von *McElvain* und *Curry* bereits seit 1948^[58], von zyklischen α -Oxyacrylaten von *Bailey* et al 1987^[59], der Polymerisation von zyklischen Vinylacetale 1964^[60], von Vinylzyklopropan-Zykloacetale von *Endo* et al. 1993^[61], zyklischen Vinylacetale von *Bailey* et al. 1985,^[13] Vinylzykloalkane 1949^[62] und Spiro-ortho-Carbonate 1975^[63] von *Endo* et al. Arbeiten publiziert. Nachfolgend ist jeweils ein Derivat der wichtigsten Vertreter aufgezeichnet:



Schema 7: Überblick über verschiedene Monomere, die sich mittels rROP polymerisieren lassen. *Bildrecht besitzt Autor.*

Grund für die Entwicklung der verschiedenen Monomere und die Erforschung der rROP war zum einen, dass die rROP die Vorteile der klassischen radikalischen Polymerisation mit denen der ringöffnenden Polymerisation vereint.^[11] Dadurch können in Abhängigkeit der Monomerstruktur die verschiedensten funktionellen Gruppen durch (Co)-Polymerisation in die Hauptkette von Polymeren eingebaut werden. Dadurch lassen sich Copolymere erzeugen, die auf anderem Wege, beispielsweise einer Polykondensation, nicht herstellbar wären.^[64] Potentiell Verwendung finden diese Polymere, aufgrund ihrer spaltbaren funktionellen Gruppe in der Hauptkette, als bioabbaubare Materialien.^[10,11] Da bei der rROP die Bildung neuer (Polymer)-Bindungen durch den Aufbruch des Zyklus einhergeht, verläuft die rROP mit einem deutlich geringeren Volumenverlust ab als bei einer klassischen radikalischen Polymerisation, bei der die Monomere während der Polymerisation von dem van-der-Waals Abstand auf den kovalenten Bindungsabstand einer C-C-Bindung zusammenrücken. Somit eröffnen sich für die rROP auch Anwendungen beispielsweise in Dental-Füllungen.^[10]

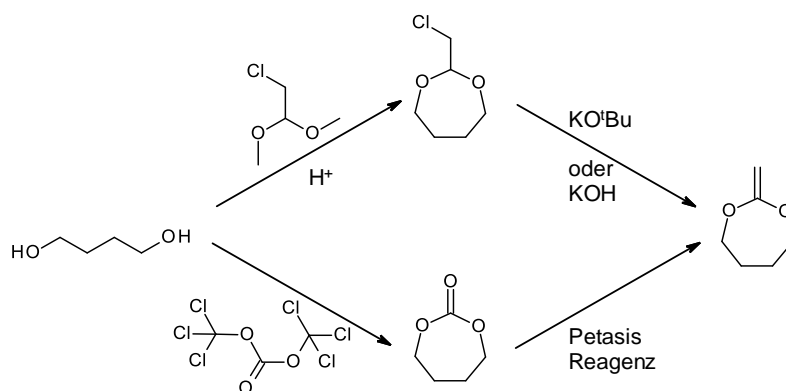
Als Nachteil stellt sich heraus, dass als Konkurrenzreaktion zur rROP-Reaktion auch die „normale“ 1,2-Vinyl-Polymerisation auftreten kann. Dies ist unerwünscht, da dann nicht die C-C-Hauptkette durch Heteroatome unterbrochen wird und die funktionelle Gruppe sich nur in der Seitenkette befindet. Die durch rROP gebildete Verbindung ist das thermodynamisch bevorzugte Produkt, die unter Ringhalt entstandene Verbindung das kinetisch bevorzugte Produkt. Zu welchem Anteil rROP erfolgt, hängt von vier Faktoren ab:^[10] Zum einen der Ringspannung des Monomers. Je höher die Ringspannung, desto eher neigt ein Monomer dazu, unter rROP zu reagieren. Zum anderen ist die Ringöffnung dann bevorzugt, wenn durch Isomerisierung des Heteroatoms X (siehe Schema 6) eine thermodynamisch bevorzugtere Struktur gebildet wird, welches zum Beispiel dann der Fall ist, wenn aus einem Ether ein Keton entsteht. Drittens ist die Ringöffnung dann bevorzugt, wenn das intermediär gebildete Radikal durch geeignete Substituenten, z.B. Phenyl-Gruppen, mit +I und/oder +M-Effekt stabilisiert wird und so nicht sofort unter Vinyladdition ein weiteres Monomer anlagert. Ferner läuft die rROP, wie jede kinetisch benachteiligte Reaktion, bei geringeren Monomerkonzentration, also beispielsweise einer Lösungspolymerisation im Vergleich zu einer Polymerisation in Masse, bevorzugt ab.

Neben dem Problem der oft nicht vollständigen Ringöffnung ergeben sich für die rROP entwickelten Monomere weitere Schwierigkeiten. So wird, besonders bei den zyklischen Vinylacetalen, oft von einer geringen Reaktivität, gekennzeichnet durch eine sehr langsame Polymerisation, unvollständigen Umsatz und geringen Molekulargewichten, berichtet.^[64-79] Ferner ist auch die Copolymerisierbarkeit mit kommerziellen Monomeren, beispielsweise der von

Styrol mit MDO,^[15] oder der von MMA mit MDO,^[9,80] eingeschränkt, sodass nicht wie gewünscht statistisch eingebaute Sollbruchstellen erzeugt werden. Ein weiteres Problem, welches besonders die zyklischen Ketenacetale betrifft, ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Alkoholen,^[58,81] Säuren^[82] und besonders Wasser.^[19,58,83,84] Dies erschwert den Einsatz von zyklischen Ketenacetalen -auch wenn es dazu schon Beispiele in der Literatur^[16-18] gibt- in Emulsionspolymerisationen ganz erheblich und führt zu schlechten Einbauraten bzw. Ausbeuten.^[19] Die Konkurrenz zwischen Hydrolyse und rROP von zyklischen Ketenacetalen wurde in dieser Arbeit in den Kapiteln 5.1 bis 5.3 untersucht.

4.2.3 Zyklische Ketenacetale

Zyklische Ketenacetale (CKAs), wie der am meisten untersuchte Vertreter 2-Methylen-1,3-dioxepan (MDO), sind dafür bekannt, dass sie über einen rROP-Mechanismus biologisch abbaubare Sollbruchstellen in Form von Estern in ansonsten nicht biologisch abbaubare Polymere einführen können.^[5,10,57] Die erste Synthese von CKAs 1948^[58] erfolgte in einem zweistufigen Prozess (Schema 8, oben): Zunächst wurde ein säurekatalysierter Alkoholaustausch durchgeführt, indem Chlor -oder Brom-Dimethyl- oder Diethylacetale mit entsprechenden Diolen zu Heterozyklen umgesetzt wurden. Im nächsten Schritt erfolgte die Eliminierung von Halogenwasserstoff mittels Kalium-tert-Butoxid. Dieser Syntheseroute hat sich etabliert, auch in aktuellen Publikationen wird diese Route noch angewandt.^[12]



Schema 8: Synthesewege zu zyklischen Ketenacetalen am Beispiel von MDO.^[12] *Nachgedruckt mit Genehmigung von Elsevier.*

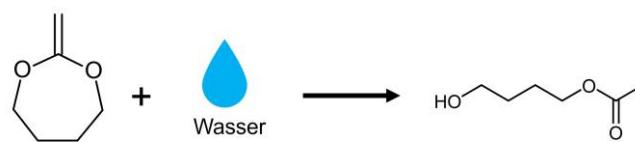
Alternativ kann als Base auch Kaliumhydroxid genutzt werden.^[57,85] Eine weitere Route zu zyklischen Ketenacetalen besteht in der Umsetzung entsprechender Dirole mit Triphosgen und anschließender Methylierung des Carbonats mit dem *Petasis*-Reagenz (Schema 8, unten).^[12] Bei dem *Petasis*-Reagenz handelt es sich um Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethyltitan, welches unter

Ausnutzung der Oxophilie des Titans Carbonylgruppen zu endständigen Alkenen umwandelt. Den Autoren zufolge erhöht diese Methode jedoch nicht die Ausbeute und stellt einen höheren synthetischen Aufwand dar, weswegen sie sich vermutlich nicht durchsetzen wird.^[12]

Als Schwierigkeit bei der Synthese zyklischer Ketenacetale generell erwies sich, dass vor allem die kleineren Heterozyklen – die Dioxolane und Dioxane-, nur eine geringe Stabilität aufweisen und zur spontanen Polymerisation neigen.^[58,86] Da gleichzeitig die Neigung zur rROP vom 5- über den 6- bis zum 7-gliedrigen Ring, zunimmt,^[87] setzte sich MDO als wichtigster Vertreter in der rROP-Forschung durch. Bei 8-gliedrigen Ringen, den Dioxocanen, wurde verglichen mit MDO ein geringerer Umsatz bei etwa gleich hohem Anteil an rROP beobachtet.^[87]

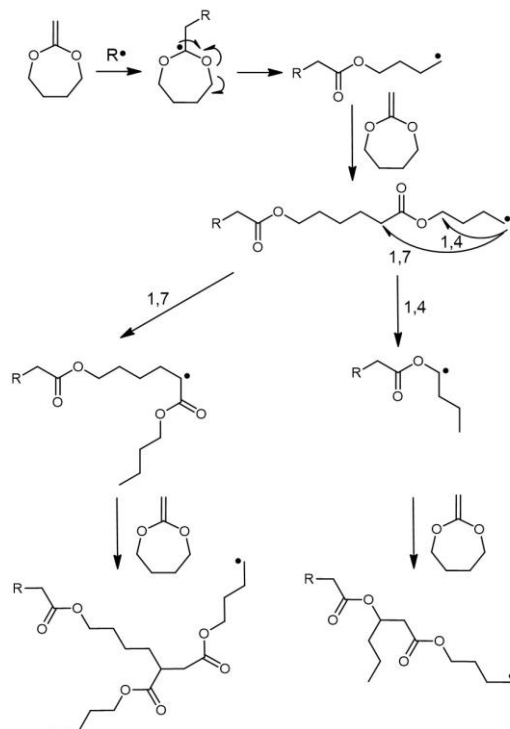
Bereits die Entdecker der zyklischen Ketenacetale *McElvain* und *Curry* stellten 1948 fest:^[58]

„...These [cyclic ketene] acetals have an extraordinary affinity to moisture...“



Schema 9: MDO reagiert mit Wasser zu nicht polymerisationsfähigen Produkten, u.a. 4-Hydroxyacetat (4-HBA). *Bildrecht besitzt Autor.*

Deshalb beschränkt sich die Anwendungen von zyklischen Ketenacetalen weitestgehend auf Masse- und Lösungspolymerisationen. Für diese Fälle wurden die Polymerisationen von zyklischen Ketenacetalen in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht. Unter anderem kann es neben einer linearen Polymerisation auch zu einem 1,4- und einem 1,7-H-Shift und somit zu Verzweigungen kommen (Schema 10).^[3]



Schema 10: Links:1,4- und 1,7-H-Shift während der rROP führt zu verzweigten Strukturen von Poly-MDO.^[3] *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Die ersten Copolymere von MDO mit Styrol, 4-Vinylanisol, Methylmethacrylat (MMA) und Vinylacetat (VAc) wurden 1982 von *Bailey et al.* beschrieben.^[57] Dabei konnte bei allen diesen Copolymeren eine quantitative Ringöffnung festgestellt werden. Dadurch konnte eine neue Methode entwickelt werden, Polyester-Copolymere zu synthetisieren. Problematisch stellte sich heraus, dass das Copolymerisationsverhalten zwischen den einzelnen Comonomer stark variiert und nicht überall ein statistisches Copolymer erhalten wird. So betragen die Copolymerparameter für MDO und Styrol $r = 0,021$ und $r = 22,6$ ^[88] und sind somit als ungünstig zu betrachten, während sie für VAc und MDO $r = 1,53$ und $r = 0,47$ ^[5] beziehungsweise $r = 3,25$ und $r = 0,43$ ^[6,6] ausgesprochen günstig sind. Die Methode, auf diese Weise mit Ester-Gruppen funktionalisierte Copolymere zu erzeugen, beispielsweise für den Einsatz in bioabbaubaren Kunststoffen, Ionomeren und anorganisch-polymeren Hybridmaterialien^[10] erfreut sich zunehmender Beliebtheit (Abbildung 2):

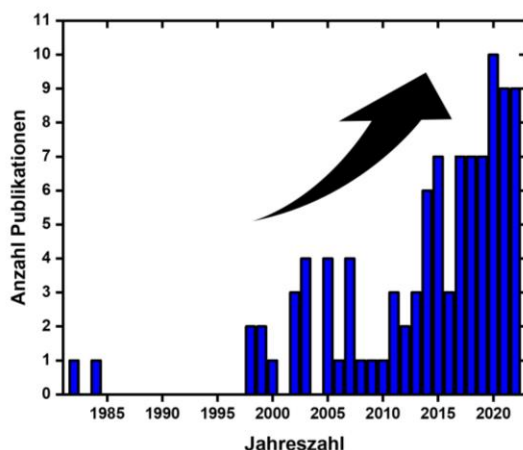
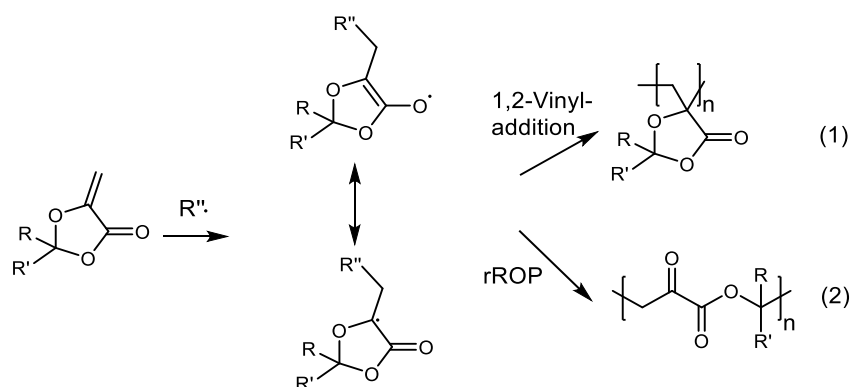


Abbildung 2: Suchergebnisse in SciFinderⁿ für das Schlagwort „2-methylene-1,3-dioxepane“ and „copolymerization“ geordnet nach Jahreszahl. *Bildrecht besitzt Autor.*

Moderne Forschungsthemen auf dem Gebiet der zyklischen Ketenacetale sind zum einen weiterführende Untersuchungen der Polymerisationskinetik^[6], Verbesserung der Polymerisationsrezeptur^[89], des Polymerisationsmechanismus^[87,90] sowie die Möglichkeit, mittels zyklischer Ketenacetale bioabbaubare Dispersionen zu erzeugen,^[16–19,91] wozu auch diese Arbeit einen Beitrag leisten soll.

4.2.4 Zyklische Acrylate

Eine weitere Klasse der potenziell ringöffnend polymerisierenden Monomere sind zyklische α -Oxyacrylate. Es handelt sich dabei um zyklische Acrylate mit einer exozyklischen Doppelbindung in α -Position.^[11] Eine Besonderheit dieser Monomere besteht in dem synergetischen Zusammenspiel der elektronenziehenden Estergruppe einerseits und der elektronenschiebenden Ether-Gruppe andererseits.^[92,93] Die mit diesem captodativen Effekt ausgestatteten Olefine sind somit gute Radikal-Akzeptoren, wodurch auch spontane Polymerisationen ohne Initiatoren beobachtet wurden.^[94] Die Literatur erwähnt als Nachteile, dass zyklische Acrylate instabil gegenüber Spuren von Wasser und Säuren sind, und dass eine allgemein geringere Reaktivität mit kommerziell erhältlichen Co-Monomeren beobachtet wurde.^[64] Diese Monomere können prinzipiell über rROP und 1,2-Vinylpolymerisation zu Makromolekülen umgesetzt werden.



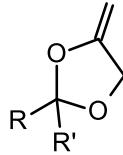
Schema 11: Nach der Addition eines Radikals an ein zyklisches Acrylat entsteht ein Mesomerie-stabilisiertes Monomer-Radikal, welches dann entweder über eine 1,2-Vinyladdition polymerisiert (bevorzugt) oder theoretisch über eine Ringöffnung zu einem α -Ketoester polymerisieren könnte. *Bildrecht besitzt Autor.*

Sobald ein Radikal an die exozyklische Doppelbindung addiert, entsteht durch die benachbart befindliche Carbonylgruppe ein mesomeriestabilisiertes Radikal (Schema 11, Mitte).^[11] Dieses kann dann durch 1,2-Vinyladdition direkt an ein weiteres Monomer addieren, wobei ein Polymer mit einem ununterbrochenem Kohlenstoff-Rückgrat (Schema 11, (1)) entsteht. Dies ist das kinetisch bevorzugte Produkt.

In der Literatur^[8,11,95,96] wird zudem ein weiterer Mechanismus diskutiert, bei dem das Radikal durch Ringöffnung derart umlagert wird, dass ein durch α -Ketoester in der Hauptkette befindliches Polymer generiert wird (Schema 11, (2)). Triebkraft sei dabei zum einen die freiwerdende Ringspannungsenergie und zum anderen die Formierung einer weiteren Carbonylgruppe. Dieser Reaktionsweg bilde das thermodynamisch bevorzugte Produkt. Dieses wäre durch die zwei Carbonylgruppen zum einen photochemisch gut abbaubar, zum anderen wäre die α -Ketoester-Gruppe durch die stark polarisierte Esterbindung hydrolytisch leicht spaltbar.^[8] Zuletzt stellt die α -Ketoester-Gruppe dasselbe Strukturmotiv wie in Pyruvat da, was auf eine möglicherweise gute biologische Abbaubarkeit schließen ließe. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, dass dieser Reaktionsweg nicht abläuft.^[92,97,98]

4.2.5 Zyklische Vinylacetale

Die Synthese von zyklischen Vinylacetalen wurde erstmals 1930 von *E. Fischer* beschrieben.^[99] Dazu wurde 4-Chlormethyl-2,2-Dimethyl-Dioxolan mit Kaliumhydroxid auf 125°C erwärmt und anschließend das Produkt abdestilliert.



Schema 12: Allgemeine Struktur eines zyklischen Vinylacetals. *Bildrecht besitzt Autor.*

Es wurde unter anderem festgestellt, dass das Produkt in Wasser schwer löslich ist sowie dass das zyklische Vinylacetal sich mittels Zugabe von Schwefelsäure zu Hydroxyaceton hydrolysieren lässt. Das Produkt wurde zuerst nicht in Polymerisationen eingesetzt, sondern diente als Synthesebaustein für die Darstellung weiterer Verbindungen, so wurde beispielsweise Brom addiert und die Verbindung anschließend mit Silberacetat zum 1,2-Diacetyl-Derivat umgesetzt sowie durch Oxidation mit Peroxybenzoesäure das Dihydroxyaceton erhalten.^[99]

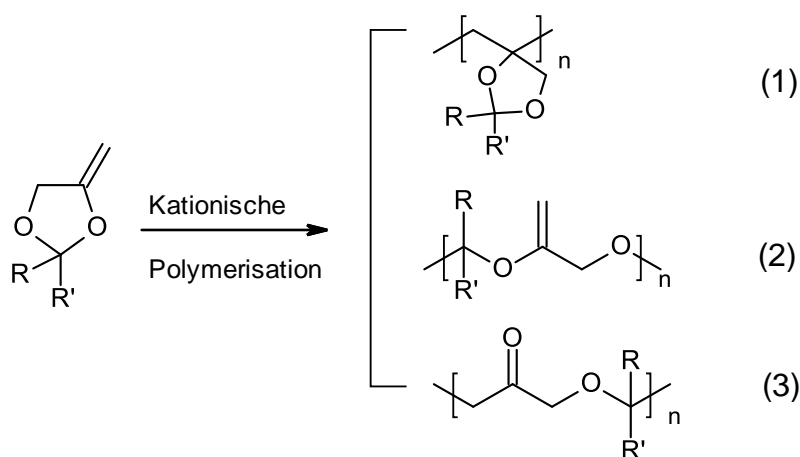
Die Polymerisation dieser Verbindungen wurden erstmals in den 1940er Jahren in mehreren Patentschriften der *Eastman Kodak Company*^[100,101] sowie der *Firestone Tire & Rubber Company*^[102] beschrieben. Zunächst wurde festgestellt, dass sich mit zyklischen Vinylacetalen keine Homopolymere erzeugen lassen, wenn sich an Position 2 des Dioxolan-Rings eine Wasserstoff- oder eine Alkylgruppe befindet.^[100] Ein Homopolymer wurde nur erhalten, wenn an Position 2 zwei Methylgruppen oder eine Phenylgruppe installiert ist. Jedoch wurden hier keine Ausbeuten genannt.^[100,101]

Hingegen waren Copolymerisationen, beispielsweise mit (Meth-)Acrylsäure, Methylacrylat, Methylvinylketon, Vinylacetat oder Maleinsäureanhydrid, auch ohne Zugabe eines Initiators oder Katalysators, leicht zugänglich. Die Erfinder vermuteten, dass ein Teil des Acetals während der Polymerisation abgespalten wird, sodass aus dem einpolymerisierten zyklischen Vinylacetalen zwei Struktur motive hervorgehen, zum einen ein einpolymerisierter Dioxolan-Ring sowie aus der Acetal-Spaltung resultierend eine Dialkohol-Wiederholungseinheit. Ferner wurde beobachtet, dass mit zunehmendem Anteil an zyklischem Vinylacetal das Polymer zunehmend weich wird und die Mischung mehr Zeit zum Aushärten benötigt, so war beispielsweise ein Polymerisationsansatz mit 90 Gew.% 2-Methyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan mit Acrylsäure nach 15 Tagen bei 60°C noch nicht ausgehärtet, während mit nur 20 Gew.% des zyklischen Vinylacetals nach 2 Stunden Reaktionsdauer ein hartes Polymer erhalten wurde.^[100,101]

Nahezu zeitgleich beschrieb *Radcliffe et al.* in seiner Patentschrift^[102] ebenfalls die Copolymerisation von 4-Methylen-1,3-Dioxolan mit Lewis-Säuren wie Zn(II)-, Sn(IV)-, Al(III)- und Fe(III)- Chlorid, die Copolymerisation mit Acrylnitril initiiert mittels Radikalstarter, Temperatur

oder UV-Licht, sowie die Emulsionscopolymerisation von 4-Methylen-1,3-Dioxolan mit Acrylnitril sowie Methyl- oder Ethylacrylat.

Die Polymerstrukturen, die bei der kationischen Polymerisation von zyklischen Vinylacetalen entstehen, wurden erstmals 1964 von *Goodman* et al. genauer untersucht und diskutiert.^[60] Er stellte fest, dass 2,2-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan, 2-Methyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan sowie 4-Methylen-1,3-Dioxolan mit klassischen kationischen Initiatoren (Bortrifluorid und Aluminiumchlorid) bei Raumtemperatur oder bei Kühlung mittels Trockeneis-Aceton-Mischung grundsätzlich drei Polymerstrukturen ausbilden können (Schema 13), eine Vinylpolymerisation unter Erhalt des Dioxolan-Rings (Schema 13, (1)), einer ringöffnenden Polymerisation, wobei die Doppelbindung intakt bleibt (Schema 13 (2)) sowie einer gekoppelten Vinyl- und Ringöffnungspolymerisation, wobei eine Ketoether-Wiederholungseinheit generiert wird (Schema 13 (3)).^[60]



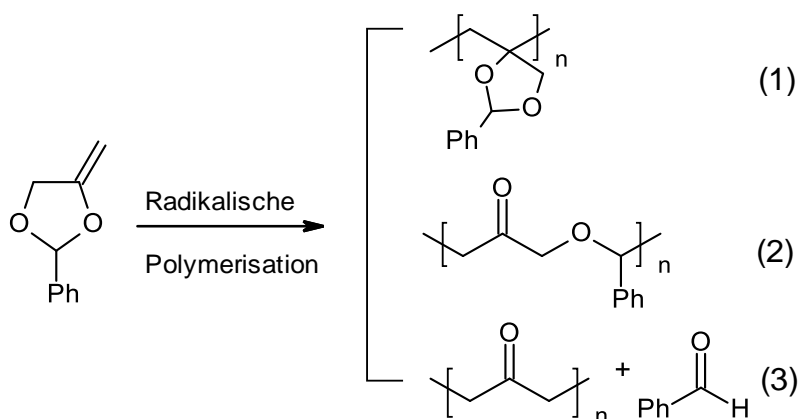
Schema 13: Bei der kationischen Polymerisation von zyklischen Vinylacetalen kann es zu einer Vinylpolymerisation unter Ringerhalt (1), einer Ringöffnungspolymerisation unter Erhalt der Doppelbindung (2) sowie zu einer gekoppelten Vinyl- und Ringöffnungspolymerisation unter Ausbildung einer Ketogruppe (3) kommen.^[60] *Nachgedruckt mit Genehmigung von John Wiley & Sons.*

Mittels IR-Spektroskopie wurde bei den Polymerisationsprodukten ein Absorptionspeak bei 1730 cm^{-1} beobachtet, was für eine Ausbildung von Ketoether-Einheiten nach der Struktur von (Schema 13 (3)) spricht.^[60]

Im Jahre 1982 stellten *Fukuda* et al. eine Publikation vor, in der zyklische Vinylacetale ohne Initiator bei Raumtemperatur mit Maleinsäureanhydrid (MSA) copolymerisiert wurden.^[103] Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Copolymerisation über einen Charge-Transfer (CT)-Komplex abläuft, den das als Elektron-Donor fungierende zyklische Vinylacetal mit dem Elektronenziehenden MSA eingeht. Als Resultat entsteht ein alternierendes Copolymer mit intakten

Dioxolan-Ringen.^[103] Die Bildung von CT-Komplexen bei der Copolymerisation von 2-Phenyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan mit Methylmethacrylat oder Acrylnitril, die auch in Anwesenheit von Radikalstartern ohne Ringöffnung abläuft, konnte wenig später von *Bailey et al.*^[69] und *Caiyuan et al.*^[72] bestätigt werden.

Die radikalische Homo-Polymerisation des zyklischen Vinylacetals 2-Phenyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan wurde ausführlich von *Bailey et al.* 1987 beschrieben.^[68] Dabei wurden drei verschiedene Polymerisationsrouten festgestellt (Schema 14): Eine 1,2-Vinylpolymerisation unter Ringerhalt (Schema 14 (1)), eine ringöffnende Polymerisation unter Ausbildung einer Etherketon-Struktur (Schema 14 (2)) sowie eine Polymerisation unter Abspaltung von Benzaldehyd (Schema 14 (3)), welches zu einer Polyketon-Struktur führt.^[68]



Schema 14: 4-Phenyl-2-Methylen-1,3-Dioxolan kann unter Vinyladdition (1), unter radikalsicher Ringöffnung (2) oder unter Eliminierung von Benzaldehyd (3) polymerisieren.^[68] *Nachgedruckt mit Genehmigung von John Wiley & Sons.*

Dabei wurden in allen Polymerisationsansätzen alle drei Struktur motive beobachtet, deren Anteil vom verwendeten Initiator, der Monomerkonzentration, dem Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur abhängt, wobei festgestellt werden konnte, dass mit abnehmender Monomerkonzentration der Anteil an Ringöffnung zunimmt.^[68] Die Ringöffnung ließ sich unter anderem an den Keton-Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum bei 205 und 207 ppm gut erkennen. Jedoch waren die erhaltenen Molekulargewichte mit 1.2 bis 1.7 kg/mol sehr niedrig.^[68]

In den Jahren 1989-1991 sind besonders viele Publikationen zu zyklischen Vinylacetalen erschienen. So konnten unter anderem *Endo et al.* bei in Position 2 mit Phenyl substituierten zyklischen Vinylacetalen zeigen, dass deren radikalische Polymerisation entweder über Ringerhalt oder über Ringöffnung unter Abspaltung eines entsprechenden Ketons abläuft.^[78] Im Falle von 2,2-Diphenyl-1,3-Dioxolan wurde sogar ausschließlich eine Polymerisation unter Eliminierung von Benzophenon beobachtet, welches die Synthese von Polyketonen zugänglich macht. Als Triebkraft

der Reaktion wurde vermutet, dass trotz der geringen Ringspannung von fünfgliedrigen Dioxolanen die Bildung stabiler Ketone überwiegt.^[78] Die resultierenden Molekulargewichte waren mit 1.3-2.7 kg/mol auch hier sehr gering.^[78] Basierend auf diesen Erkenntnissen stellten die selben Autoren wenig später eine weitere Studie vor, in der para-substituierte Varianten von 2,2-Diphenyl-1,3-Dioxolan untersucht wurden.^[104] Dabei stellten sie fest, dass auch hier hauptsächlich eine rROP gekoppelt mit einer Keton-Eliminierung stattfindet, besonders bevorzugt dann, wenn die Polymerisationstemperatur erhöht und die Monomerkonzentration verringert wird.^[104] Auch stellten sie fest, dass die Ausbeute sich dann erhöht, wenn weniger stark elektronenziehende Substituenten, beispielsweise eine Methoxy- oder Methylgruppe anstelle einer Chlor- oder Nitrilgruppe in para-Position des Phenylrestes vorliegt.^[104] Liegt hingegen ein ortho-substituierter Chlorphenylrest am zyklischen Vinylacetal vor, so wird – unter radikalischer Polymerisation - zum Teil auch ein Polymer mit einer exozyklischen Doppelbindung analog zu Schema 13 (2) gebildet, welches sonst nur mittels kationischer Polymerisation zu erreichen wäre.^[105] Die kationische Polymerisation von para-substituierten 2-Phenyl-4-Methylen-1,3-Dioxolanen mit *Lewis*-Säuren wie WCl_6 oder BF_3 führt nahezu zu vollständiger Ringöffnung.^[76,77]

Eine weitere Studie zu phenylsubstituierten zyklischen Vinylacetalen wurde von *Gong* et al. vorgestellt.^[74] Sie fanden heraus, dass unter Einstrahlung von Sonnenlicht entsprechende zyklische Vinylacetal-Derivate zu 100% unter Ringöffnung ohne anschließende Eliminierung polymerisieren. Werden Radikalstarter eingesetzt, so überwiegt im Allgemeinen immer noch die einfache rROP, im Falle eines Isopropylrestes und eines Methoxyrestes in para-Position des Phenyl-Rings wurde zusätzlich ein Teil unter Keton-Eliminierung polymerisiert. Die Molekulargewichte bewegten sich zwischen 2.1 und 7.2 kg/mol.^[74] Um den Anteil an ringgeöffneten Wiederholungseinheiten weiter zu erhöhen, untersuchten die Autoren in einer weiteren Studie die photoinduzierte Polymerisation von 2-Phenyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan.^[67] Dabei konnten unter fast allen Bedingungen 100% Ringöffnung beobachtet werden. Die resultierenden NMR-Spektren der photoinduzierten Produkte unterschieden sich von jenen, die von den thermisch induzierten Polymerisationsprodukten, die über eine Mischung aus Vinyl-, rROP- und Eliminierungspolymerisation ablaufen, erhalten wurden.^[67] Als Grund für die Selektivität an rROP wurde genannt, dass unter Photoinitiiierung einerseits der Dioxolan-Ring bevorzugt geöffnet wird, aber nicht genug Energie für die Eliminierung eines Ketons andererseits vorhanden ist.^[67] Auch waren die Molekulargewichte der Homopolymere mit bis zu 11 kg/mol deutlich größer als von allen zuvor veröffentlichten Studien zu zyklischen Vinylacetalen.

Gong et al. untersuchten auch die radikalische Polymerisation von 2-Methoxy-2-Methylen-2-Phenyl-1,3-Dioxolan.^[65] Sie stellten fest, dass besonders bei einer Polymerisationstemperatur von

65°C die einfache radikalische Ringöffnung ohne Eliminierung von Ketonen unter Ausbildung eines Polyetherketons (rROP) stattfindet. Eine Polymerisation unter Ringerhalt wurde kaum beobachtet, bei höherer Reaktionstemperatur, 125°C, wurde zunehmend eine radikalische Polymerisation unter Eliminierung festgestellt. Auch hier waren die Molekulargewichte mit 1.7-5.6 kg/mol klein.^[65]

1993 stellte *Park et al.* bei der kationischen Polymerisation von 2-Isopropenyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan fest, dass dieses zyklische Vinylacetal selektiv unter Ringöffnung polymerisiert und das zyklische Vinylacetale, anders als zyklische Ketenacetale, stabil gegenüber Hydrolyse in Wasser ist.^[71] Obwohl das Monomer über zwei Doppelbindungen verfügt, wurde unter milden Bedingungen keine Quervernetzung beobachtet.^[71,106]

Dass sich Copolymere von 2,2-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan und 4-Hydroxystyrol photochemisch abbauen lassen, wurde 2011 von *Ishikawa et al.* gezeigt.^[107] Dabei konnte ein deutlicher Rückgang der Molekulargewichte verzeichnet werden, als entsprechende Copolymere mit UV-Licht bestrahlt wurden. Der Abbau wird dabei vermutlich durch die in die Hauptkette eingeführte Keto-Gruppe über *Norrish* Typ I und II-Reaktionen, welche eine photochemische Spaltung von Carbonylverbindungen darstellen, begünstigt.^[107]

4.3 Emulsionen, Dispersionen und deren Herstellung

Dispersionen sind heterogene Gemische, die mindestens zwei nicht miteinander mischbare Stoffe enthalten. Dabei ist der eine Stoff in einem anderen Stoff, der sogenannten kontinuierliche Phase, fein verteilt, im Sonderfall der Polymerdispersionen sind Polymerpartikel kolloidal in einer meist wässrigen Phase fein verteilt.^[108] Emulsionen sind eine Unterart von Dispersionen, bei denen sowohl die dispergierte als auch die kontinuierliche Phase flüssig sind.^[108] Dispersionen können langsam zerfallen, dieser Prozess kann in Sedimentation, Ausflockung, Koaleszenz und Oswald-Reifung unterteilt werden.^[109,110] Dispersionen können jedoch durch Tenside oder Schutzkolloide stabilisiert werden.^[108,110]

Das ursprüngliche Ziel der Herstellung von Polymerdispersionen bestand - im Zuge von Lieferengpässen während des 2. Weltkrieges – darin, Naturkautschuk zu imitieren.^[110] Zur Herstellung von Polymerdispersionen können verschiedene Verfahren eingesetzt werden. Zum einen können Polymere in einer wässrigen Phase dispergiert werden. Dabei wird eine Polymerlösung in Wasser fein verteilt und eine sogenannte Sekundärdispersion erhalten.^[111] Das Lösungsmittel, in dem das Polymer gelöst wurde, wird anschließend entfernt. Eine andere Technik

besteht in der fortschreitenden Dispergierung von Wasser in ein Polymer, bis eine Phasenumkehr eintritt.^[111]

Andererseits können durch Emulsionspolymerisation und Suspensionspolymerisation Dispersionen direkt aus den Monomeren - sogenannte Primärdispersionen- hergestellt werden. Die wesentlichen Bestandteile eines Polymerisationsansatzes in Wasser sind Wasser, ein wasserlöslicher Radikalinitiator (z. B. ein Peroxodisulfatsalz) und ein hydrophobes, hydrolysestabiles und radikalisch polymerisierbares Monomer. Beispielsweise werden Butadien, Styrol, Acrylnitril, Acrylester, Vinylchlorid und Vinylacetat häufig in Emulsionspolymerisationen umgesetzt. Zum Erreichen von stabilen Dispersionen werden Tenside und Schutzkolloide eingesetzt.^[48,110] Wird hingegen ein im Monomer löslicher Initiator verwendet, wird von einer Suspensions- oder Perlpolymerisation gesprochen.^[48,110]

Der Ablauf der Emulsionspolymerisation lässt sich in drei Schritte unterteilen (Abbildung 3).

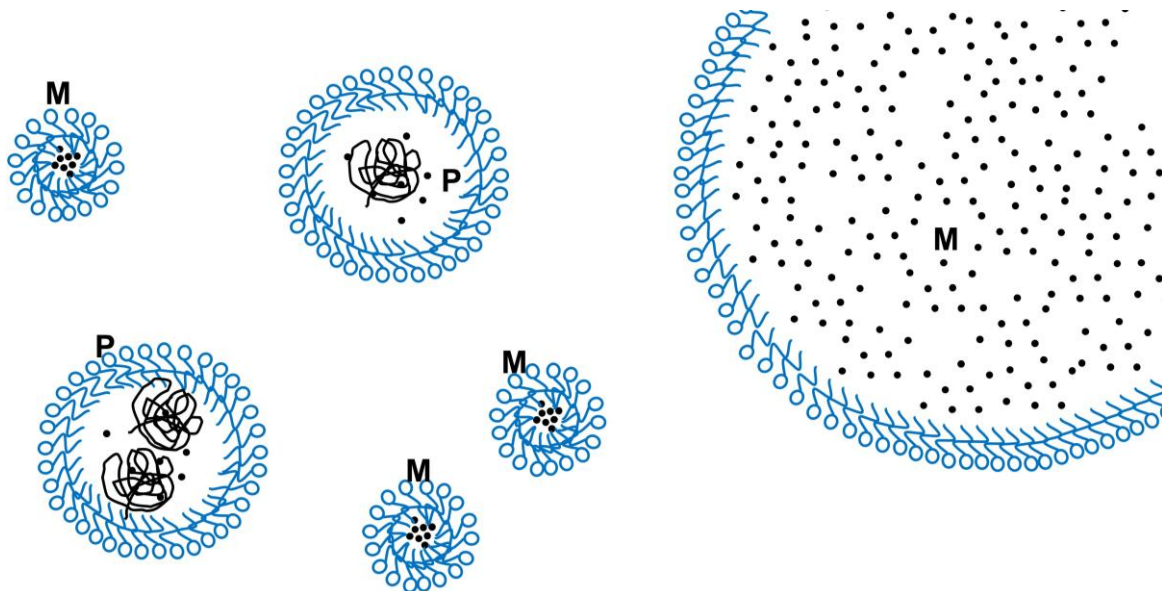


Abbildung 3: Allgemeines Schema einer Emulsionspolymerisation mit M= Monomertröpfchen, P = Partikelkeim, M = Tensidmizelle, • = Monomermolekül, \curvearrowright = Tensidmolekül.^[48] Nachgedruckt mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Nach Zugabe der oben benannten Reagenzien bildet sich ab einer bestimmten Konzentration des Tensids, der so genannten kritischen Mizellenbildungskonzentration, kurz CMC, Mizellen, die etwa 5-10 nm groß sind, in denen später die Polymerisation stattfindet. Das Monomer befindet sich hingegen – abgesehen von einem kleinen Anteil, welcher sich in der Wasserphase gelöst und in den Mizellen befindet - in von Tensiden stabilisierten Monomertröpfchen, welche mit einer Größe von 1-10 μm deutlich größer sind als die Mizellen.^[109,112] Der Initiator zerfällt in der Wasserphase und reagiert dort mit den wenigen Monomermolekülen, die darin gelöst sind. Mit jedem Anlagerungsschritt eines Monomers werden die zuvor hydrophilen Radikale zunehmend

hydrophob und werden so zunehmend von den Mizellen absorbiert. In diesen Mizellen reagieren die Oligomerradikale mit den darin befindlichen Monomeren. Aus der Mizelle wird so ein Partikelkeim. Aus diesem wachsenden Partikelkeim wandern Tenside aus leeren Mizellen zu den Partikelkeimen, um sie weiter zu stabilisieren. Dabei wird nur aus etwa jeder 100. bis 1000. Mizelle ein wachsender Partikelkeim. Sobald alle leeren Mizellen verbraucht sind, endet die erste Phase der Emulsionspolymerisation.^[109] Bis dahin sind etwa 10-20 % des Monomers verbraucht. Dieser erste Schritt der Emulsionspolymerisation ist auch entscheidend für die spätere Partikelgröße und -verteilung. Dabei ist die Partikelgröße etwa umgekehrt proportional zur eingesetzten Tensidkonzentration.^[109,112]

Im nächsten Schritt, dem Partikelwachstum, werden etwa 20-60% an Monomer verbraucht. Die großen Monomertröpfchen dienen nur als Reservoir für das Monomer, die Monomere werden erst nach der Diffusion von den Monomertröpfchen zu den Partikelkeimen polymerisiert.^[109,112]

Dabei bleibt die Anzahl der wachsenden Partikel gleich und die Partikelverteilung ist annähernd monodispers. Dringt ein weiteres Radikal in die wachsenden Partikel ein, so findet sofort ein Abbruch statt. Dies führt dazu, dass jeder Partikel entweder ein oder kein Radikal enthält und wegen der gleichbleibenden Anzahl an Partikeln wird eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht.^[109,112]

Sind alle Monomerreservoirs verbraucht, beginnt die dritte Phase der Emulsionspolymerisation. Dabei verarmen die wachsenden Partikel zunehmend an Monomer und der Monomerverbrauch sinkt. Dieser Schritt ist für die Qualität der Dispersion wichtig, da ein hoher Restmonomeranteil für Anwendungen unerwünscht ist.^[109,112] In der Regel werden mit der Emulsionspolymerisation dadurch auch höhere Molekulargewichte erzielt als bei Lösungs- oder Masse-Polymerisationen.^[48] Dispersionen haben eine breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten, z. B. als synthetische Gummis, Beschichtungen, Dispersionsfarben und vieles mehr.^[48,109] Der Vorteil von Dispersionen besteht dabei unter anderem darin, dass Wasser statt einem organischen Lösungsmittel eingesetzt werden kann, was besonders günstig, umweltfreundlich sowie weder brennbar noch giftig ist.^[112]

Die Fähigkeit, aus den dispergierten Partikeln einen kontinuierlichen Film zu bilden, wenn die kontinuierliche Phase trocknet, ist besonders wichtig für ein optisch einheitliches Bild der zu veredelnden Oberfläche.

Wenn die kontinuierliche Phase trocknet, sollen die dispergierten Partikel eine einheitliche Oberfläche bilden. Diese Filmbildungseigenschaft ist besonders wichtig, denn dadurch entsteht ein optisch einheitliches Bild der zu veredelnden Oberfläche. Für diesen Zweck wurden unter anderem Dispersionsfarben auf PVAc-Basis entwickelt.^[4,113] Diese sorgen für gute

Bindeeigenschaften der Pigmente und ermöglichen so die Herstellung von hochwertigen Farben und Lacken. Entsprechende Polymerdispersionen werden auch in der Bauindustrie verwendet, um Putz auf Ziegeln und Beton haften zu lassen. Sie können auch zur Herstellung von weichmacherfreien Kunststoffen verwendet werden. In Hygieneartikeln, zum Beispiel in feuchtem Toilettenpapier, erhöht es die Saugfähigkeit.^[113] Ein großer Fortschritt wäre es, wenn diese Dispersionen, z.B. für den Einsatz in Einwegprodukten, biologisch abbaubar wären. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit Wege evaluiert, wie bioabbaubare Primärdispersionen synthetisiert werden können.

5 Resultate

5.1 Hydrolysestudie von MDO

-Teile dieser Arbeit wurden in B. R. Kordes, L. Ascherl, C. Rüdinger, T. Melchin, S. Agarwal, Macromolecules 2023, 56, 1033–1044 veröffentlicht-

Das Haupthindernis für die Verwendung von zyklischen Ketenacetalen (CKAs) in Emulsionspolymerisationen ist ihre Tendenz, mit Wasser zu hydrolysieren und unerwünschte Nebenprodukte zu bilden, die nicht polymerisiert werden können. ^[4,83,84]

Eine Publikation von Carter et al.^[16] gibt jedoch an, dass bei 40°C und unter leicht alkalischen Bedingungen bei pH 8 ein quantitativer Einbau von MDO in Emulsionspolymerisationen möglich sei. Ziel dieser Arbeit war es daher zunächst zu klären, ob, und wenn ja, unter welchen Bedingungen Emulsionspolymerisationen mit MDO möglich sind. Daher wurde in dieser Arbeit zunächst die Reaktion von MDO mit Wasser als Funktion von pH-Wert und Temperatur in wässrigen Lösungen und Emulsionen untersucht.

MDO löst sich nicht gut in Wasser, aber reagiert unter Hydrolyse schnell und stark exotherm, besonders unter neutralen und sauren Bedingungen und dann, wenn durch Schütteln oder Rühren eine große Phasengrenzfläche geschaffen wird. Kinetische Messungen sind deshalb eine Herausforderung. Um einen aussagekräftigen Eindruck von der Kinetik der MDO-Hydrolyse zu erhalten, wurden daher verschiedene Methoden sowohl in homogener Lösung als auch in heterogener Phase angewandt und verglichen.

5.1.1 Hydrolyse in homogener Lösung

Für die Betrachtung der MDO-Hydrolyse unter homogenen Bedingungen wurde die Veränderung der chemischen Struktur von MDO zum Hydrolyseprodukt 4-HBA mittels einer ¹H-NMR-Kinetikstudie untersucht. Da während des Messvorgangs in dem NMR-Gerät nicht gemischt werden kann, wird ein Lösungsmittel benötigt, um die wässrige und die MDO-Phase zu einer homogenen Lösung zu vereinigen und große Ungenauigkeiten durch Phasentrennung zu vermeiden. Ethylencarbonat (EC) zeichnet sich zum einen durch eine hohe Polarität und zum anderen durch eine Nicht-Reaktivität gegenüber MDO aus. Es ist auch deshalb gut geeignet, weil es im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln, wie etwa Pyridin, den pH-Wert nicht beeinflusst und selbst nicht mit zyklischen Ketenacetalen reagiert, wie dies beispielsweise bei Alkoholen der Fall

ist.^[81] Das molare Mischungsverhältnis von 1:40:100 MDO:EC:Pufferlösung stellt die Homogenität bei allen gewählten Parametern sicher. Aufgrund des schnellen Wärmeaustauschs des kleinen Reaktionsvolumens (NMR-Röhrchen) mit der Umgebung wurden keine messbaren Temperaturschwankungen beobachtet.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 4) zeigt die Signaländerungen, die in einem Experiment mit einer Mischung von 1:40:100 MDO:EC:H₂O unter neutralen Bedingungen und bei 25°C auftreten.

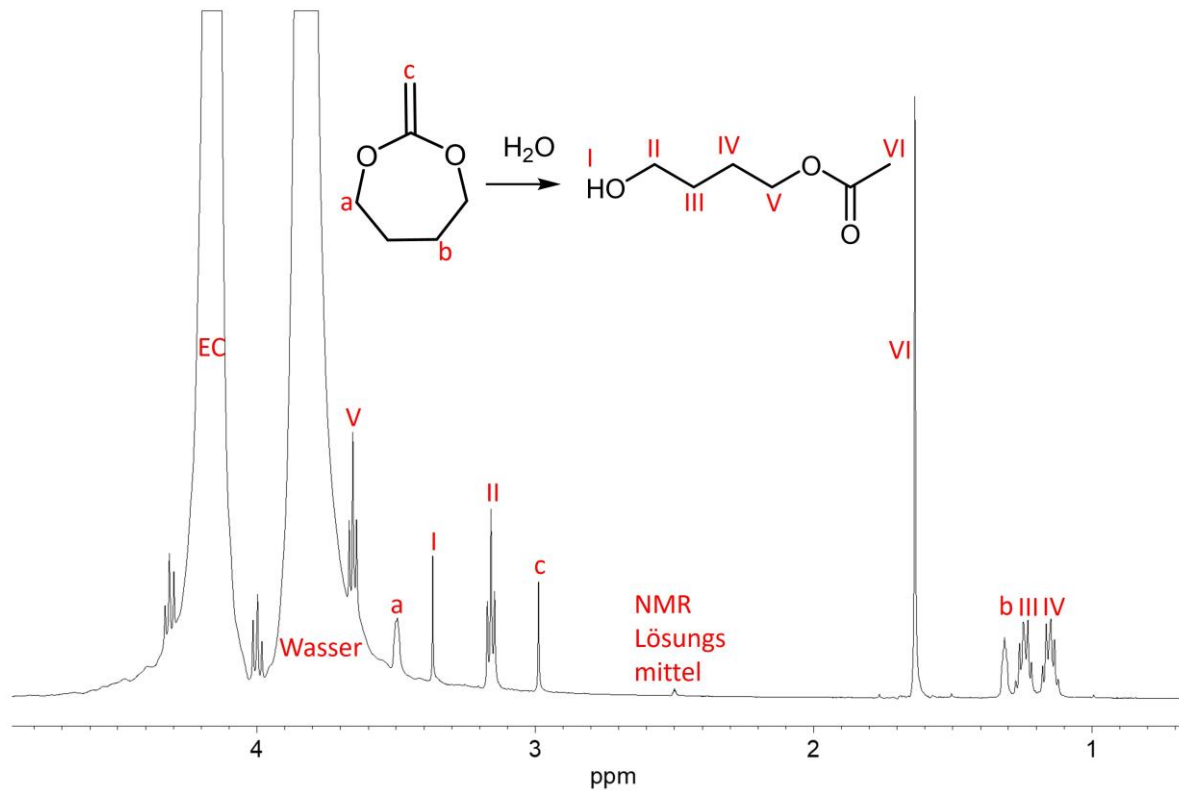


Abbildung 4: ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-D₆ eines Hydrolyseexperiments (pH 7, 25°C, 1:40:100 MDO:EC:Wasser) bei 77 % Umsatz mit den markierten Peaks für MDO (Kleinbuchstaben), 4-HBA (römische Ziffern), EC und Pufferlösung. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Als Hauptprodukt wurde die Bildung von 4-Hydroxy-1-butylacetat (4-HBA) beobachtet. Bei der Analyse der Hydrolyseprodukte mittels ¹³C-NMR und GC (Abbildung 5 bis Abbildung 6) wurden jedoch überraschenderweise neben 4-HBA auch andere Verbindungen gefunden. Dazu wurde eine Probe des frisch hydrolysierten MDO-Wasser-Gemisches mittels GC und GC-MS analysiert. Die Nebenprodukte 1,4-Diacetoxybutan und 1,4-Butandiol konnten in einigen Versuchen in tatsächlich großen Mengen nachgewiesen werden (Abbildung 5 und Tabelle 2). Per NMR-Spektroskopie konnte die Existenz der jeweiligen nicht- bzw. doppelt acetylierten 1,4-Butandiol-Derivate im ¹³C-NMR-Spektrum als "Pseudo-Dubletts" gut erkannt werden, da ihre chemische Verschiebung sehr nahe beieinander liegt (Abbildung 6).

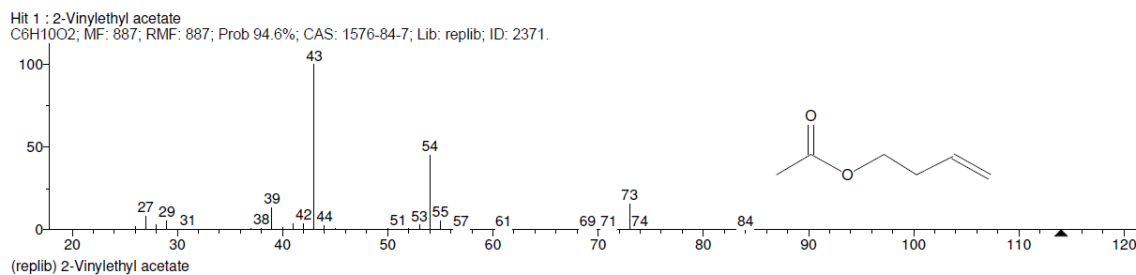
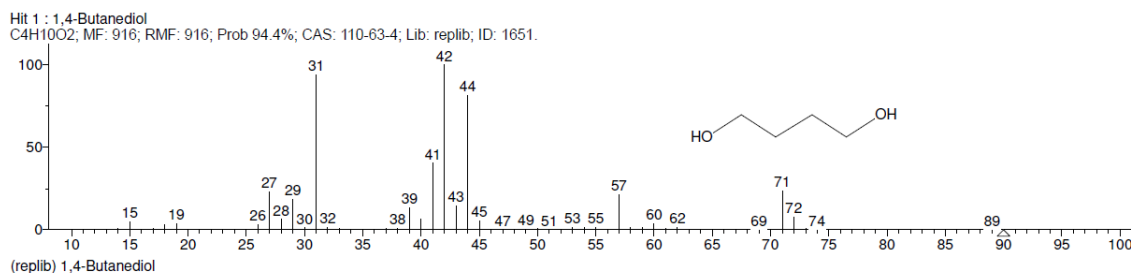
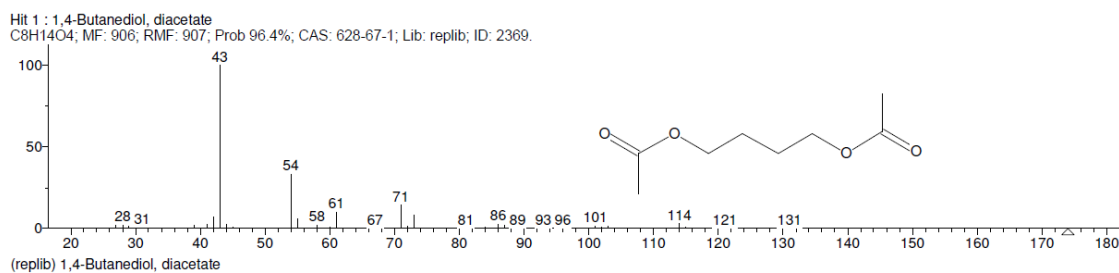


Abbildung 5: GC-MS-Diagramme (gemessen 24 h nach Ende der Reaktion) des Hydrolyseprodukts von MDO (Hydrolyse bei pH 7, 40°C). Oben: 1,4-Diacetoxybutan (1,4-DABD), Mitte: 1,4-Butandiol, unten: 4-Acetoxybutandiol (4-HBA), fragmentiert als 2-Vinylethylacetat. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 2: GC-Ergebnisse (gemessen 24 h nach Ende der Reaktion) des Hydrolyseprodukts von MDO (Hydrolyse bei pH 7, 40°C).

Stoff	Quantität [Area%]
1,4-Butandiol	18.82
4-HBA	52.31
1,4-Butandiol	26.17

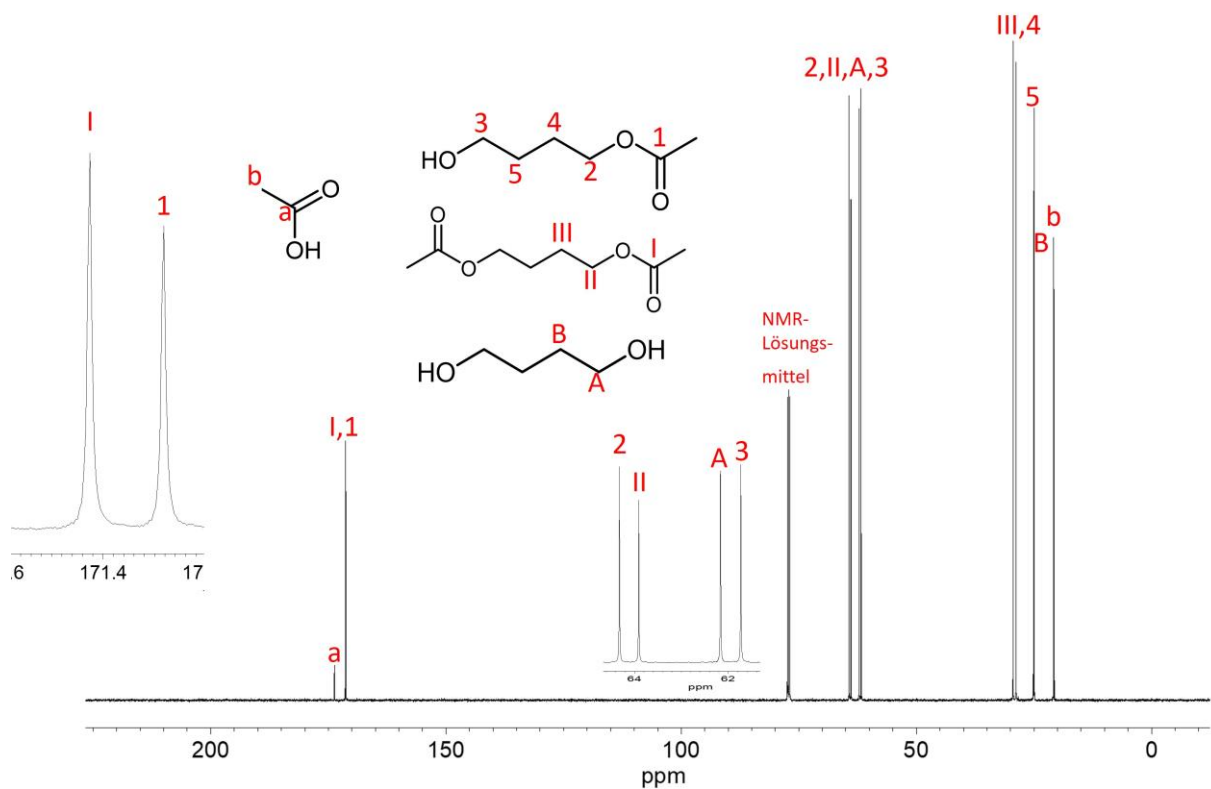
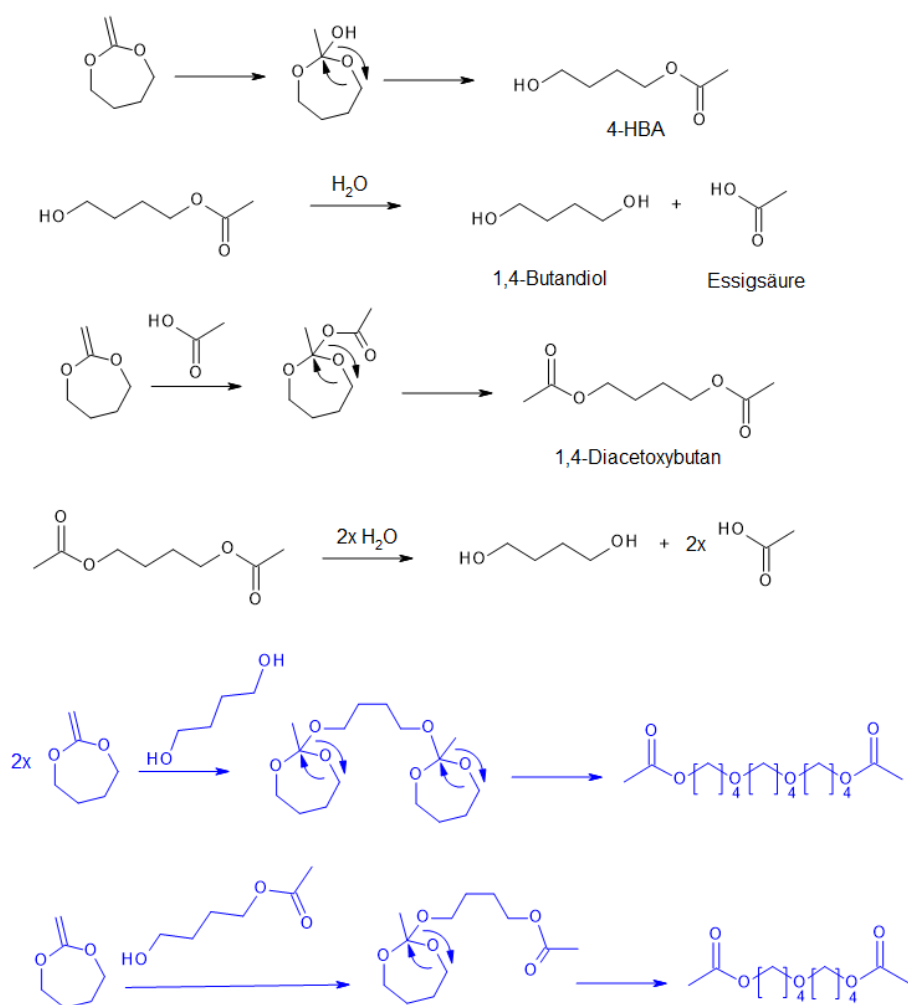


Abbildung 6: ^{13}C -NMR (gemessen 24 Stunden nach Ende der Reaktion) des Hydrolyseproduktgemisches von MDO (Hydrolyse bei pH 7, 40°C), in CDCl_3 . Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion nicht bei 4-HBA stoppt, sondern in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen -Temperatur und pH-Wert- weiter reagiert. So wurden in den Reaktionsmischungen neben 4-HBA auch 1,4-Diacetoxybutan, Essigsäure und 1,4-Butandiol gefunden (Schema 15). Die Bildung von 1,4-Diacetoxybutan lässt sich durch eine anschließende Reaktion von Essigsäure mit MDO erklären, ähnlich wie Acrylsäure mit einem CKA wie 5,6-Benzo-2-methylen-1,3-dioxepan (BMDO) durch In-situ-Bildung von (3-Methyl-1,5-dihydrobenzo[e][1,3]dioxepin-3-ylmethacrylat) reagiert.^[82]

In der Literatur^[81] wurde gezeigt, dass CKAs auch mit Alkoholen reagieren und die Zersetzung von MDO katalysieren können. Daher können 4-HBA und seine anderen alkoholischen Zersetzungsprodukte auch mit MDO reagieren, wie in Schema 15 blau dargestellt, aber diese Nebenreaktionen wurden für weitere Überlegungen in dieser Arbeit vernachlässigt, da sie nicht beobachtet wurden. Entweder waren diese Reaktionen nicht vorhanden oder die Reaktionsprodukte lagen in extrem niedriger Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der angewandten Analysemethoden vor.



Schema 15: Die Nebenreaktionen der MDO-Hydrolyse: Schwarz: Das Haupthydrolyseprodukt (4-HBA) der MDO-Hydrolyse wird weiter zu 1,4-Butandiol und Essigsäure hydrolysiert. Addition der entstandenen Essigsäure an nicht hydrolysiertes MDO und Umlagerung zu 1,4-Diacetoxybutan. Blau: Die möglichen Reaktionen von 4-HBA und Butandiol mit MDO, die in dieser Arbeit nicht beobachtet wurden. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Um zu zeigen, dass diese Reaktion abläuft, wurde MDO (2.0 g; 0.0176 mmol) mit Essigsäure (1.05 g; 0.0176 mmol) unter Eiskühlung gemischt. Das Reaktionsproduktgemisch wurde nach 24 h mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Die destillative Aufreinigung des Produkts war nicht möglich, da sich der Dioxepan-Ring beim Erhitzen zu 1,4-Diacetoxybutan zersetzte. Die Spektren zeigen, dass bei der Reaktion von MDO mit Säuren, ähnlich wie bei der Hydrolyse, zum einen eine Addukt-Spezies (mit intaktem Ring) und einmal eine ringgeöffnete Struktur gebildet werden kann. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren das intakte Ringprodukt ((2-Methyl-1,3-dioxepan-2-yl)-Acetat) und 1,4-Diacetoxybutan (12% bezogen auf das intakte Ringprodukt) sowie unreaktierte Essigsäure (29% bezogen auf das Dioxepan-Derivat) nachweisbar. Es wurde bereits gezeigt, dass 5,6-Benzo-2-methylen-1,3-dioxepan (BMDO) mit Acrylsäure auf die gleiche Weise reagiert wie MDO mit Essigsäure.^[82]

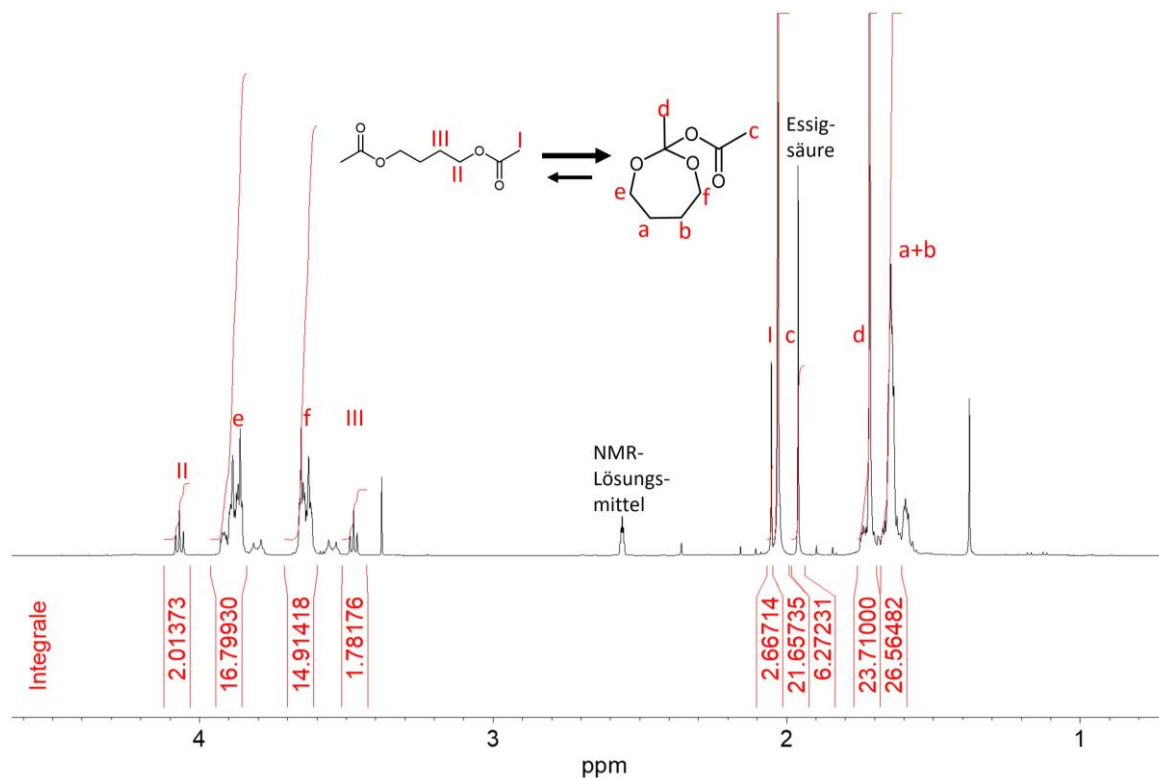


Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von MDO mit Essigsäure in DMSO-D₆. Sowohl die Signale der ringgeöffneten Struktur als auch des Dioxepan-Adduktes sind erkennbar. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

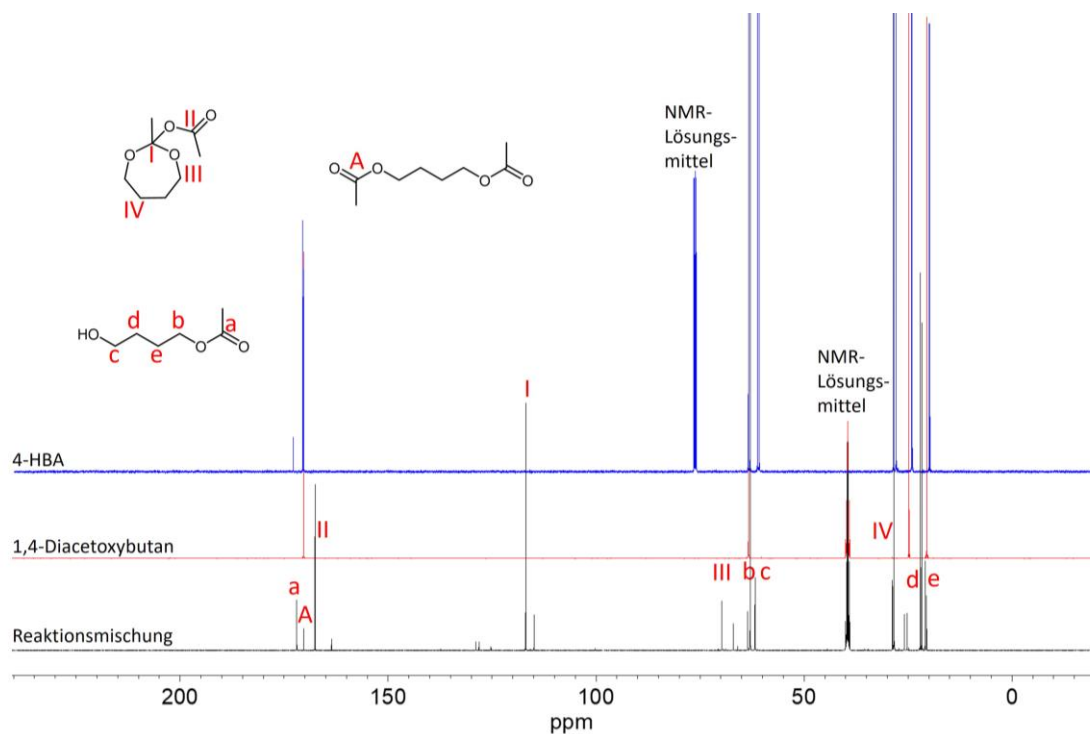


Abbildung 8: ^{13}C -Spektrum des Produktgemischs der 1:1-Reaktion von MDO mit Essigsäure (schwarz) und zum Vergleich die reinen Spektren von 4-HBA (blau) und 1,4-Diacetoxybutan (rot), gemessen in DMSO-D₆. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Da jedoch bei der Hydrolyse von MDO mit Wasser 4-HBA unter den hier vorliegenden Bedingungen (pH 7-9, 25-40°C) als Hauptkomponente ermittelt wurde, wurden die Integrale von 4-HBA (1.62-1.74 ppm, 3H) und MDO (3.0-3.1 ppm, 2H) zur Berechnung des Konzentrationsverlaufs von MDO verwendet. Das Signal von EC (4.1-4.5 ppm, 4H) wurde als interner Standard verwendet. Eine entsprechende Kalibrierungskurve, die das EC-Integral ins Verhältnis zum MDO-Integral setzt, wurde erstellt (siehe Kapitel 6.3.2, Abbildung 75).

Im Folgenden wird die Umrechnung X_{MDO} (Umsatz an MDO) anstelle der Konzentration c_{MDO} verwendet (Gleichung 2).

$$X_{\text{MDO}} = \frac{c_{\text{MDO},0} - c_{\text{MDO}}}{c_{\text{MDO},0}} \quad (2)$$

Das Ergebnis war, dass der MDO-Umsatz (X_{MDO} = MDO-Umsatz; $c_{\text{MDO},0}$ = Anfangskonzentration von MDO und c_{MDO} = MDO-Konzentration nach der Hydrolyse) mit der Zeit zunahm, und so waren beispielsweise bei pH 7 und Raumtemperatur nach 40 Minuten keine Spuren von MDO mehr sichtbar. Dies steht im Gegensatz zu der Studie von *Carter et al.*, die eine Hydrolyse von MDO bei Raumtemperatur und neutralem pH-Wert von null bis 50 % innerhalb von einer Stunde feststellt haben.^[16]

Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur auf die MDO-Hydrolyse untersucht (Abbildung 9).

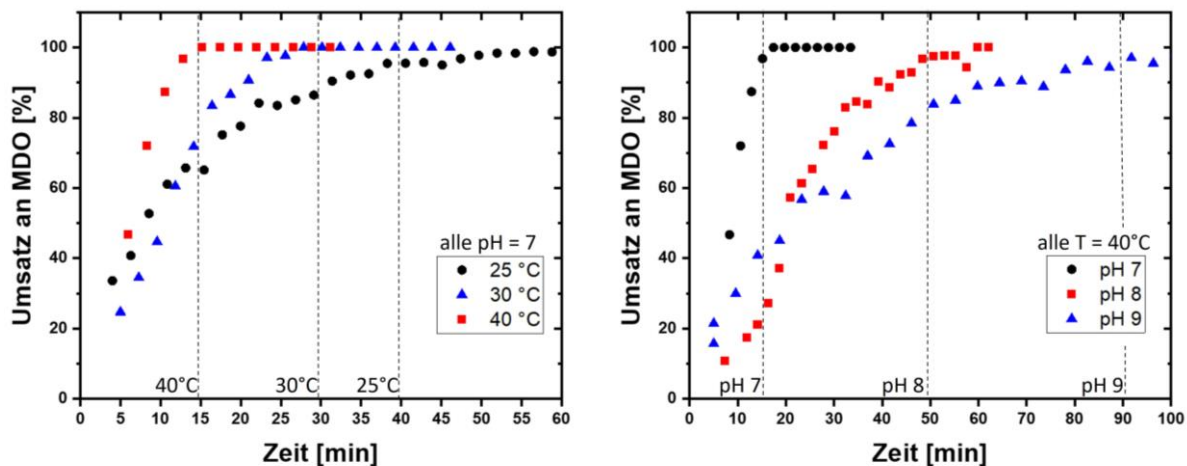


Abbildung 9: Fortschritt der MDO-Umsetzung (Hydrolyse) in EC-Pufferlösungen (1:40:100 MDO:EC:Puffer) als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen und pH 7 (links) und mit verschiedenen Pufferlösungen (pH 7 bis 9) bei einer Temperatur von 40°C (rechts). In jedem Fall wurden zwei vergleichbare Messungen durchgeführt. Die Zeit, zu der die Hydrolyse unter einer bestimmten Bedingung abgeschlossen ist, ist durch die vertikalen Linien angegeben. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, sodass bei 40 °C bereits am ersten messbaren Probenpunkt nach 6 Minuten ein Umsatz (Hydrolyse) von etwa 50 % nachgewiesen wurde. Daher wurde im linearen Bereich bei pH 7 und 40 °C eine Steigung von etwa

6 % Umsatz pro Minute beobachtet (Abbildung 9, links, rote Punkte), während bei pH 7 und 25 °C eine Steigung von etwa 1,6 % Umsatz pro Minute erzielt wurde (Abbildung 9, links, schwarze Punkte).

Beim Übergang von neutralen zu leicht alkalischen pH-Werten wurde eine Abnahme der Hydrolyse-Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, die wahrscheinlich durch die verringerte Protonenkatalyse bei steigendem pH-Wert zurückzuführen ist (Abbildung 9, rechts). Zum Beispiel beträgt die Steigung im linearen Bereich bei pH 8 und 40°C 2 % Umsatz pro Minute (Abbildung 9, rechts, rote Punkte) im Vergleich zu 6 % Umsatz pro Minute bei pH 7 (Abbildung 9, rechts, schwarze Punkte). Zwischen den pH-Werten 8 und 9 wurden jedoch keine größeren Unterschiede festgestellt.

Die Bedingungen, die bei Emulsionspolymerisationen vorherrschen, sollten untersucht werden. Dazu gehört der Umstand, dass das Monomer in der Regel nicht in einem einzigen Schritt zu Beginn zugegeben wird - wie es bisher in den kinetischen Experimenten getan wurde - sondern kontinuierlich über einen längeren Zeitraum. Um dies zu berücksichtigen, wurden kinetische Experimente durchgeführt, bei denen MDO in zwei Intervallen mit zeitlichem Abstand dazwischen zugegeben wurde (Abbildung 10, links).

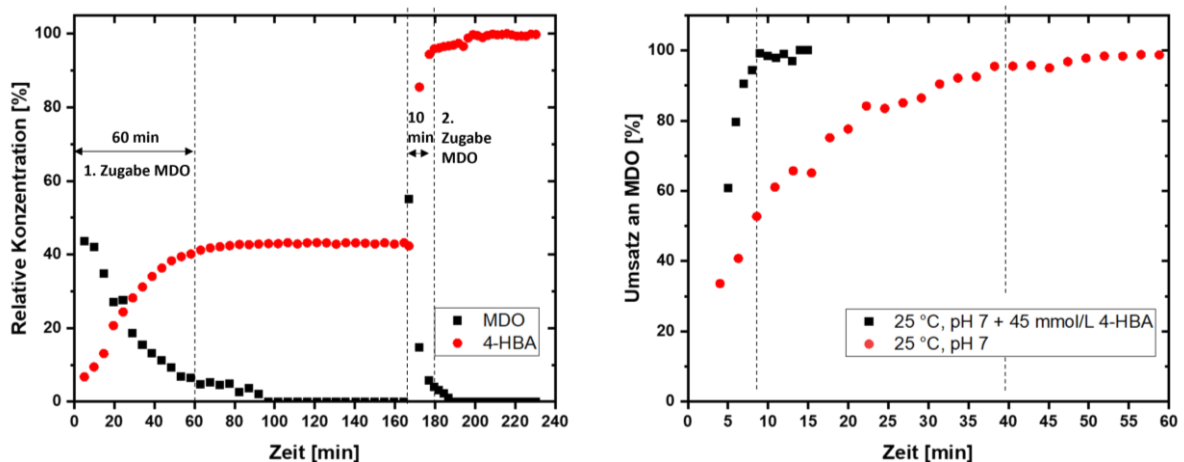


Abbildung 10: Links: Konzentrationskurve von MDO (schwarz) und 4-HBA (rot) während eines Experiments bei 25°C bei dem die gleiche Menge MDO in zwei Intervallen zugegeben wird. Rechts: Hydrolyseversuch bei 25°C einmal ohne (rot) und einmal mit anfänglicher Zugabe von 45 mmol/L 4-HBA (schwarz). In beiden Fällen wurde das System 1:40:100 MDO:EC:Wasser verwendet. Die Zeit, zu der die Hydrolyse unter den jeweiligen Bedingungen abgeschlossen ist, wird durch die vertikalen Linien angezeigt. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

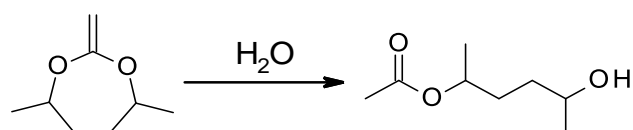
Überraschenderweise wurde festgestellt, dass das MDO bei der zweiten Zugabe viel schneller hydrolysiert wurde als bei der ersten Zugabe, und dass, obwohl alle Parameter konstant gehalten wurden. So verringerte sich die Zeit, in der 90 % des MDOs umgewandelt wurden, von 60 min auf

10 min (Anstieg der Steigung von 1 % Umsatz pro Minute im ersten Lauf auf 5 % Umsatz pro Minute im zweiten Lauf).

Um zu untersuchen, ob dieser Effekt durch das 4-HBA verursacht wird, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem zu Beginn der Reaktion zusätzlich 45 mmol/L 4-HBA (dies entspricht einem molaren Mischungsverhältnis von 0,2:1:40:100 4-HBA:MDO:EC:H₂O) zugegeben wurde (Abbildung 10, rechts). Die Beobachtung, dass das Hydrolyseprodukt selbst die Reaktion von MDO mit Wasser beschleunigt, deutet auf Autokatalyse hin. Autokatalytisches Verhalten ist für die Esterhydrolyse im Allgemeinen gut bekannt.^[114]

Wie bereits erwähnt lässt die pH-Abhängigkeit der MDO-Hydrolyse auf eine Protonenkatalyse schließen. Außerdem wurde ein beschleunigender Effekt von 4-HBA beobachtet. Es wird vermutet, dass sich je nach Bedingungen die Protonenkatalyse - Pseudoreaktion 1. Ordnung (da Wasser bei allen Messungen immer im großen Überschuss eingesetzt wurde) – sich mit einem autokatalytischen Mechanismus vermischt, wobei die Autokatalyse bei leicht alkalischen Bedingungen tendenziell überwiegt, während bei pH 7 ein größerer Einfluss der Protonenkatalyse auf die Hydrolyse vermutet wird. Da eine anschließende Reaktion des 4-HBAs zu Essigsäure und 1,4-Butandiol stattfindet, könnte darin die beobachtete Autokatalyse begründet sein. Möglicherweise ist Essigsäure der "wahre" Autokatalysator. Als schwache Säure befindet sich Essigsäure in den schwach alkalischen Medien immer noch im Gleichgewicht mit ihrer undissoziierten Form und kann mit MDO reagieren. Obwohl das MDO-Essigsäure-Addukt in den Hydrolyse-Experimenten nicht nachgewiesen werden konnte - wahrscheinlich aufgrund seiner geringen Konzentration und wahrscheinlich geringen Stabilität in Wasser - wurde gezeigt, dass Essigsäure eine hohe Tendenz zur Reaktion mit MDO aufweist. Auch in der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass CKAs, wie z. B. 5,6-Benzo-2-methylen-1,3-dioxepan (BMDO), mit Acrylsäure auf die gleiche Weise reagieren wie MDO mit Essigsäure.^[82]

Um zu untersuchen, ob die Methylgruppen das Monomer hydrophober machen und so möglicherweise weniger anfällig für Hydrolyse in Wasser sein könnte, wurde ein Derivat von MDO, 4,7-Dimethyl-2-methylen-1,3-dioxepan (2MMDO), ebenfalls auf seine hydrolytische Stabilität hin untersucht.



Schema 16: Reaktionsschema der Reaktion von 2MMDO mit Wasser zum entsprechenden Hydrolyseprodukt. *Bildrecht hat Autor.*

Die Messungen mit NMR-Spektroskopie (Abbildung 11) zeigten jedoch keinen Unterschied in der Hydrolyse-Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu MDO.

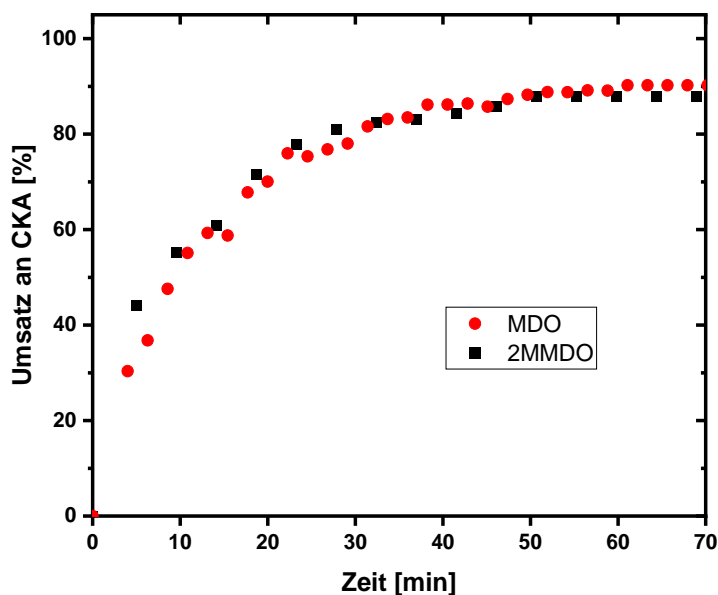
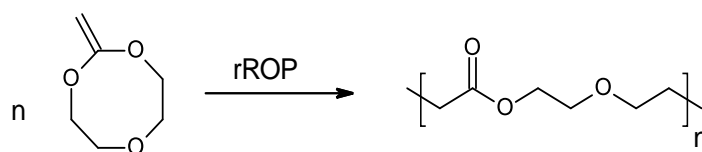


Abbildung 11: Verlauf der Umsetzung der Hydrolyse von 2MMDO (rote Punkte) im Vergleich zu MDO (schwarze Quadrate) in einer 1:40:100 CKA:EC:H₂O-Mischung, gemessen mittels NMR bei 25°C und neutralem pH-Wert. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Die Methylsubstitution hat, im Rahmen der Messungenauigkeit, keinen erkennbaren Einfluss auf die hydrolytische Stabilität des zyklischen Ketenacetals. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde auch die Hydrolysestabilität von 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan untersucht. Dieses Monomer wurde entwickelt, um eine Ester-Ether-Funktionalität in die Hauptkette einzuführen (Schema 17).^[115]



Schema 17: Die rROP von 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan führt zu einer Ester-Ether-Funktionalität. *Bildrecht hat Autor.*

Es wurde vermutet, dass dieses Monomer aufgrund seines größeren Ringes eine geringere Ringspannung und durch das zusätzliche Sauerstoffatom eine geringere Elektronendichte an der Doppelbindung aufweist und so hydrolysestabiler wäre. Die genannten Effekte hatten aber nur einen geringen Einfluss auf die Stabilität des Moleküls in Wasser, mehr dazu in Kapitel 5.1.2 und 5.2.

Es wurde auch festgestellt, dass die Art und Menge des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit von MDO haben. In *tert*-Butylalkohol (tBuOH)-Wasser-Gemischen

als Lösungsmittel kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren tBuOH-Konzentrationen so weit verlangsamt werden, dass in den NMR-Spektren auch nach mehreren Stunden keine Hydrolyse mehr beobachtbar ist (Abbildung 12).

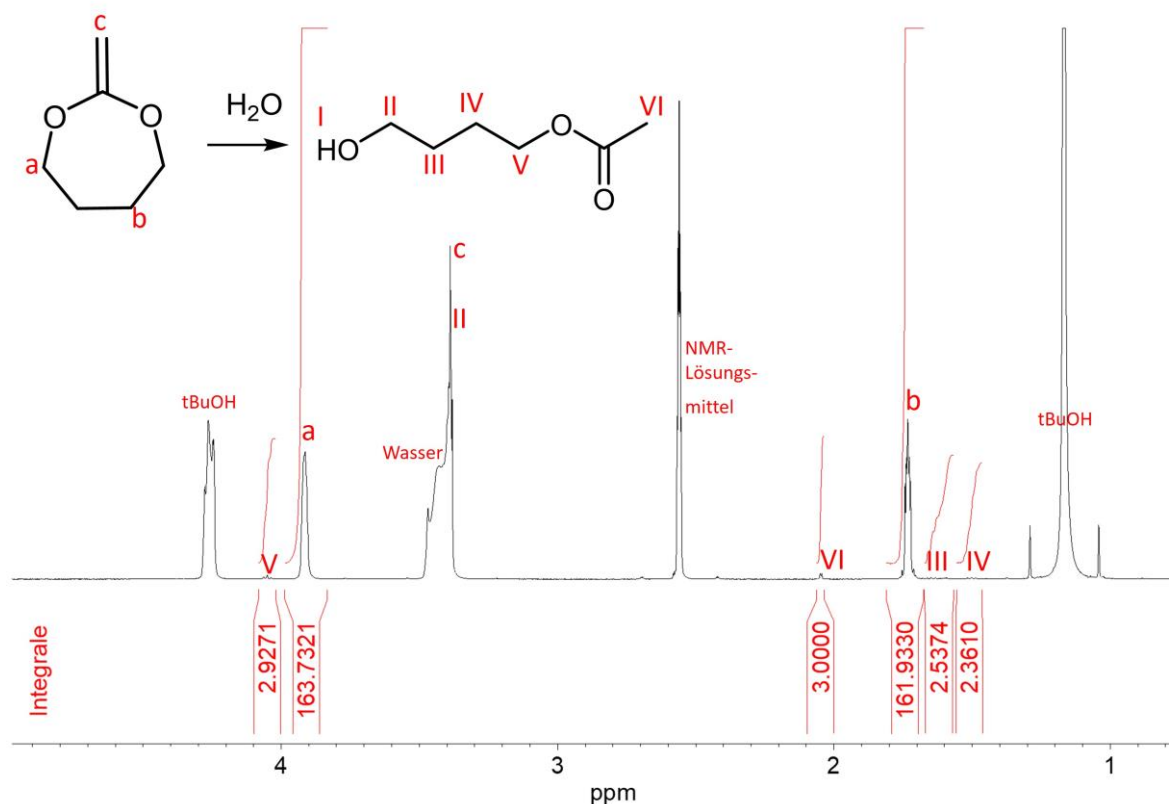


Abbildung 12: ¹H-NMR-Spektrum der Mischung 1:5:11 (MDO:Wasser:tBuOH) nach 24 h. Keine Hydrolyse: Nur 3 % 4-HBA, aber eine große Menge MDO ist sichtbar. Die Peaks von MDO sind mit *a*, *b* und *c* gekennzeichnet, die Peaks von 4-HBA sind fast nicht sichtbar. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

So konnte an dem hier gezeigten Spektrum berechnet werden, dass nur 3 mol% des MDOs hydrolysiert wurden.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten, die mit diesen verschiedenen neutral reagierenden Lösungsmitteln erzielt werden, sind unterschiedliche Protonentransferraten in den entsprechenden Lösungsmitteln im Vergleich zu Wasser.^[116] In dem Bemühen, einen Ersatz für Wasser für die Emulsionspolymerisationen von MDO zu finden, wurde der Einfluss des Wechsels von H₂O zu D₂O in dem Aufbau mit EC untersucht. Es zeigte sich, dass die Hydrolyse in D₂O im Vergleich zu H₂O langsamer verläuft (Abbildung 13), aber nicht langsam genug, um Emulsionspolymerisationen darin durchzuführen (Kapitel 5.2, Tabelle 6, Versuche VII und VIII, Abbildung 90 und Abbildung 91).

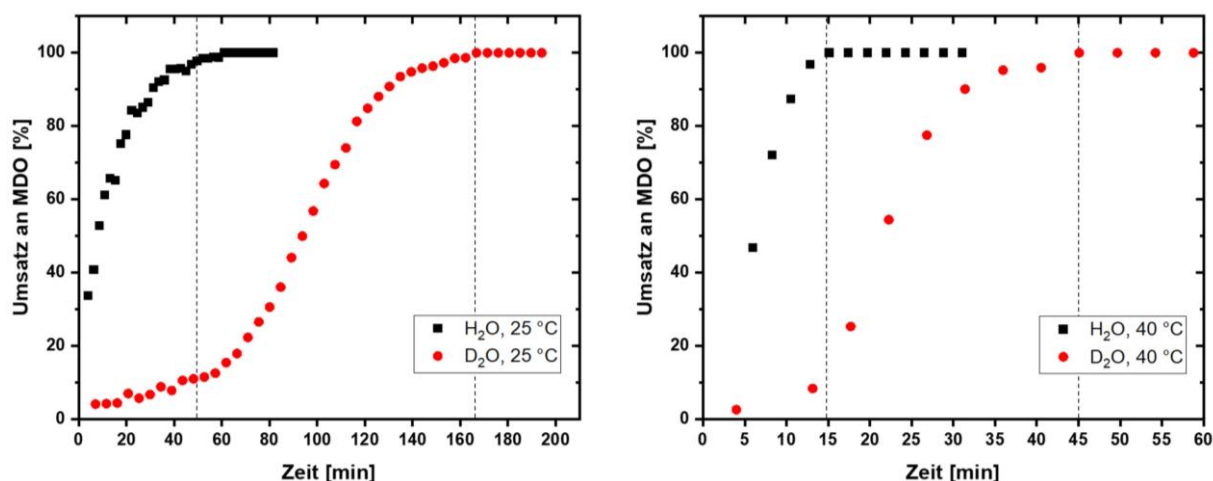
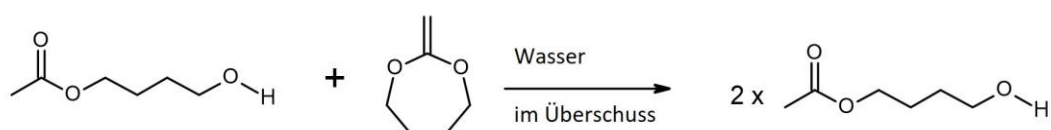


Abbildung 13: Vergleich des Umsatzes von MDO mit H₂O (schwarz) und D₂O (rot) bei 25 °C (links) und 40 °C (rechts). Die Zeit, zu der die Hydrolyse unter einer bestimmten Bedingung abgeschlossen ist, wird durch die vertikalen Linien angezeigt. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Die Hydrolyse von MDO in D₂O ist etwa dreimal langsamer als die Hydrolysegeschwindigkeit in H₂O. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Carter et al.^[16], die ebenfalls langsame Hydrolyseraten von MDO in D₂O/DMSO-D₆ feststellten. D₂O unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften von H₂O, dies kann zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit führen, jedoch kann der starke Isotopeneffekt bei der Hydrolyse von MDO hier nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Um die Reaktionskoeffizienten k der Hydrolyse von MDO mit Wasser zu bestimmen, wurde eine entsprechende Funktion (3) abgeleitet. Eine s-förmige Kurve würde auf ein autokatalytisches Reaktionsverhalten hindeuten (anfängliche Verzögerungsphase mit nahezu konstantem Umsatz, dann exponentieller Anstieg, schließlich Annäherung an den vollständigen Umsatz).^[114] Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse von MDO nicht bei 4-HBA stoppt. Stattdessen wird 4-HBA unter Hydrolysebedingungen sehr langsam weiter umgewandelt. Da jedoch die Abnahme von 4-HBA unter den für die Messungen verwendeten Hydrolysebedingungen unbedeutend sind, wurde die Zersetzung von 4-HBA bei der Ableitung der folgenden Gleichungen für den Umsatz von MDO ignoriert. Es wurde die Reaktionsgleichung angenommen, bei der ein MDO-Molekül mit einem Wassermolekül in Gegenwart eines 4-HBA-Moleküls reagiert (Schema 18).



Schema 18: Die vereinfachte Reaktionsgleichung, auf der die mathematische Beschreibung beruht, ohne Berücksichtigung der Folgereaktionen des 4-HBA-Zerfalls. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Für die Berechnung der Reaktionskoeffizienten für eine Autokatalysereaktion im Allgemeinen ist es wichtig zu berücksichtigen, dass parallel zur Autokatalyse immer auch unkatalysierte Reaktionen ablaufen, die als Reaktion pseudo-erster Ordnung angesehen werden können, da das Wasser in großem Überschuss vorhanden ist. Die ermittelten Parameter sind daher immer als kombinierte Parameter zu verstehen, bei denen Autokatalyse und unkatalysierte/protonenkatalysierte Reaktion erster Ordnung kumulativ sind. Der MDO-Umsatz X_{MDO} kann durch (3) ausgedrückt werden:

$$X_{\text{MDO}} = \frac{c_{\text{MDO},0} - c_{\text{MDO}}}{c_{\text{MDO},0}} \quad (3)$$

Die Umformung von (3) führt zu Gleichung (4), mit der sich die Konzentration von MDO berechnen lässt:

$$c_{\text{MDO}} = (1 - X_{\text{MDO}}) c_{\text{MDO},0} \quad (4)$$

Unter der Annahme, dass MDO direkt in 4-HBA umgewandelt wird (keine langlebigen Zwischenprodukte), kann die folgende Beziehung (5) formuliert werden:

$$c_{\text{MDO},0} = c_{\text{MDO}} + c_{\text{HBA}} \quad (5)$$

Die Veränderung der MDO-Konzentration im Laufe der Zeit kann durch die folgende Gleichung (6) ausgedrückt werden

$$-\frac{dc_{\text{MDO}}}{dt} = k_H c_{\text{MDO}} c_{\text{HBA}} \quad (6)$$

Setzt man c_{HBA} für $c_0 - c_{\text{MDO}}$ in Gleichung (6) ein, wird Gleichung (7) erhalten

$$-\frac{dc_{\text{MDO}}}{dt} = k_H c_{\text{MDO}} c_{\text{MDO},0} - k_H c_{\text{MDO}}^2 \quad (7)$$

Durch Integration von (7) und durch Substitution von c_{MDO} mit dem fraktionellen Umsatz, führt zu Gleichung (8)

$$\ln \left(\frac{a + X_{\text{MDO}}}{a(1 - X_{\text{MDO}})} \right) = c_0 k_H t \quad (8)$$

Auflösen der Gleichung (8) nach X_{MDO} ergibt einen Ausdruck, der nur von den Startkonzentrationen beider Stoffe abhängig ist (9).

$$X_{\text{MDO}} = \frac{a(e^{c_0 k_H t} - 1)}{a e^{c_0 k_H t} + 1} \quad (9)$$

Gleichung 9 beschreibt die Umwandlung von MDO über die Zeit innerhalb der Grenzen $[\text{4-HBA}]_0$ (Untergrenze) und $[\text{MDO}]_0$ (Obergrenze). Durch Umstellen von Gleichung (9) können die Reaktionskoeffizienten k für die Messungen bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen bestimmt werden (10):

$$\frac{\ln\left(\frac{a+X_{\text{MDO}}}{a(1-X_{\text{MDO}})}\right)}{c_0 t} = k_H \quad (10)$$

In allen Fällen lassen sich die kinetischen Messungen sehr gut mit der Formel (10), die einen Autokatalysemechanismus beschreibt, darstellen (Kapitel 9.1, Abbildung 86 bis Abbildung 88), unabhängig davon, ob eine ausgeprägte Verzögerungsphase zu erkennen ist, die zu einem sichtbaren Wendepunkt und einer s-förmigen Kurve führt, oder ob der Wendepunkt nicht sichtbar ist, was zu einer eher bogenförmigen Kurve führt. Als Beispiel sei hier der Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 9, 40°C in heterogener Phase gemessen mit dem inline-IR nach den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse genannt:

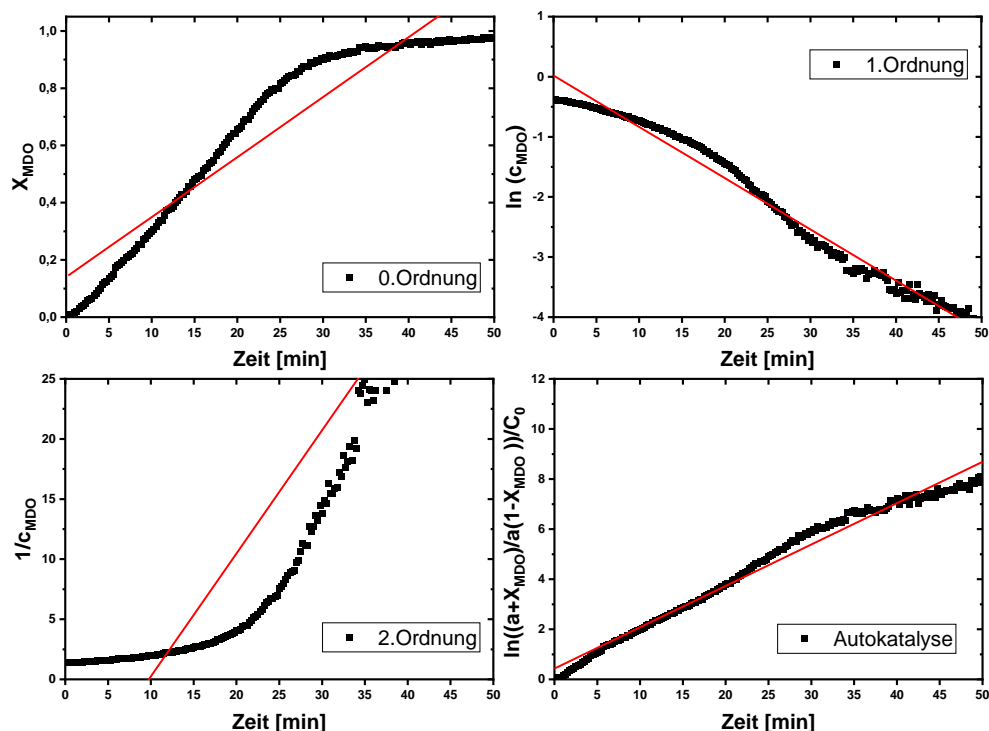


Abbildung 14: Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 9, 40°C in heterogener Phase mit Inline-IR nach den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 3: Bestimmtheitsmaße R^2 der Linearisierungstests.

Linearisierung	R^2 -Wert
0.Ordnung	0.8899
1.Ordnung	0.9008
2.Ordnung	0.8336
Autokatalyse	0.9814

Auch wenn die ermittelten Kurven teilweise nicht s-förmig sind - dies liegt daran, dass Autokatalyse und Reaktion erster Ordnung parallel ablaufen - lassen sich alle kinetischen Experimente gut mit Formel 9 beschreiben. Die Formel ist eine logistische Funktion und beschreibt ein begrenztes Wachstum, entsprechende Ausdrücke wurden in der Literatur zur Beschreibung autokatalytischer Reaktionen verwendet.^[114,117]

Mit der Formel (10) können die entsprechenden Reaktionskoeffizienten k_H berechnet werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Ermittelte durchschnittliche Reaktionskoeffizienten k und ihre Standardabweichung, gemessen per NMR-Spektroskopie für verschiedene Bedingungen in 1:40:100 MDO:EC: Puffer/ D_2O -Lösungen ($c(\text{MDO}) = 0,223 \text{ mol/L}$).

pH	Temperatur /°C	Reaktanden	k_H / $10^{-2} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Standardabweichung / $10^{-2} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
7	25	H ₂ O mit MDO	0.540	± 0.066
7	30	H ₂ O mit MDO	1.094	± 0.001
7	40	H ₂ O mit MDO	1.861	± 0.042
8	40	H ₂ O mit MDO	0.636	± 0.034
9	40	H ₂ O mit MDO	0.277	± 0.023
7	25	D ₂ O mit MDO	0.471	± 0.088
7	40	D ₂ O mit MDO	1.400	± 0.204
7	25	H ₂ O mit 2MMDO	0.330	± 0.016

Der kinetische Isotopeneffekt (KIE) kann nun aus dem Quotienten der beiden Reaktionskoeffizienten ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$) bestimmt werden. Er ergibt 1.15 ± 0.43 bei 25 °C und 1.33 ± 0.26 bei 40 °C. So hohe KIEs wie hier wurden in dieser Form bereits berichtet, z. B. für H/D bei der alkalischen Hydrolyse von Formamid.^[118]

5.1.2 Hydrolyse in heterogener Mischung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Hydrolyse von MDO unter möglichst realistischen Bedingungen zu beschreiben, um Aussagen über das Verhalten von MDO in Emulsionspolymerisationen zu treffen. Daher muss die Hydrolyse unter heterogenen Bedingungen berücksichtigt werden. In mehreren Veröffentlichungen wurden Inline-IR und Raman verwendet, um Reaktionen in heterogener Phase zu untersuchen.^[119] Daher wurde auch hier diese Technik eingesetzt (Abbildung 15).

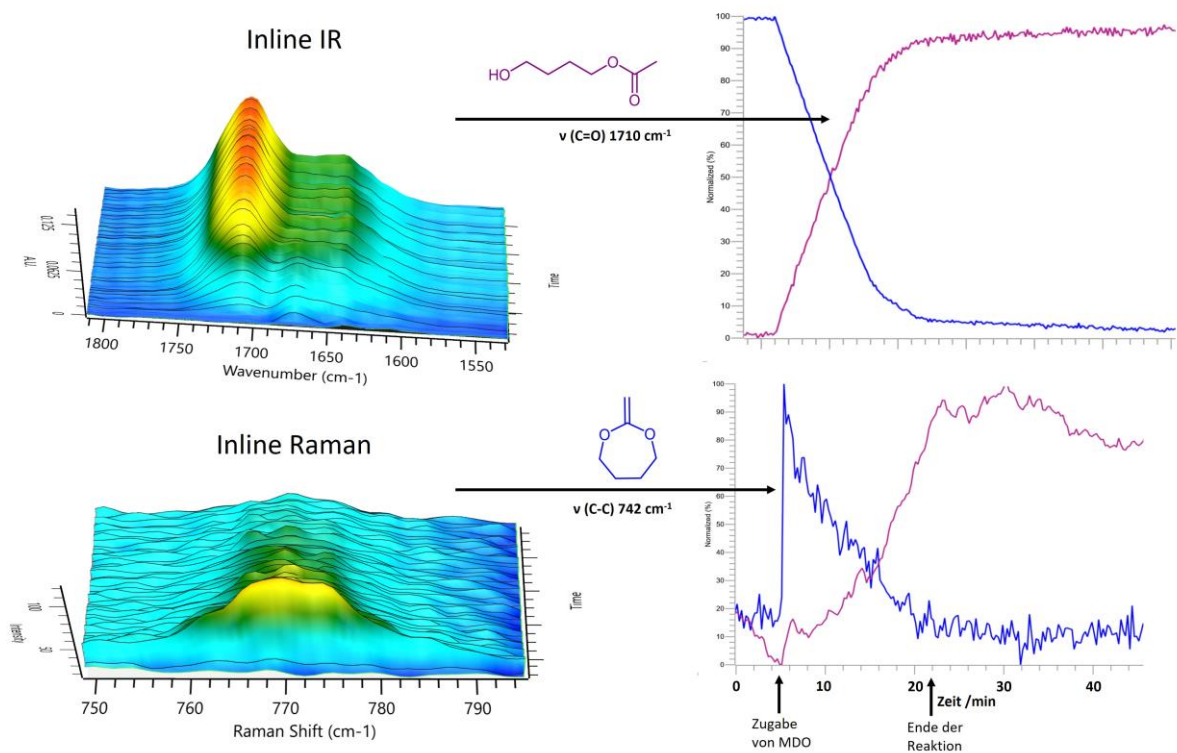


Abbildung 15: Links: Dreidimensionales Absorptions-Wellenzahl-Zeit-Diagramm, gemessen mit In-line-IR (oben) und In-line-Raman (unten) eines Hydrolyse-Experiments bei pH 8 und 40° C, in dem die charakteristischen Wellenzahlbereiche von 4-HBA (oben) und MDO (unten) dargestellt sind, rechts: zweidimensionaler Konzentrationsgradient für MDO (blau) und sein Hydrolyseprodukt 4-HBA (lila), gemessen mit In-line-Raman und IR. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

In den heterogenen Hydrolyse-Experimenten wurde eine Konzentration von 0.72 mol/L MDO verwendet, dies entspricht einem Molverhältnis von 1:77 MDO:Wasser. Das gewählte Verhältnis entspricht den Mischungsverhältnissen, die typischerweise bei einer Emulsions-Copolymerisation von MDO mit VAc in Wasser vorliegen (z. B. 0.333 mol MDO: 25.7 mol Wasser: 2.0 mol VAc (1:77:6)).^[16,17] Diese Konzentration wird für die durchgeführten Hydrolyse-Experimente bevorzugt, da bei höheren MDO-Konzentrationen die proportional höhere Hydrolyse-Wärme isotherme Messungen unmöglich machen würde und bei niedrigeren MDO-Konzentrationen das

Messsignal sehr schwach ist. Zusätzlich wurde der Emulsion 0,028 mol/L Natriumlaurylsulfat (SDS) zugesetzt, um möglichst viele gleichgroße kleine MDO-Tropfen zu erhalten (Abbildung 16), wie es im Szenario der Emulsionspolymerisation der Fall wäre.

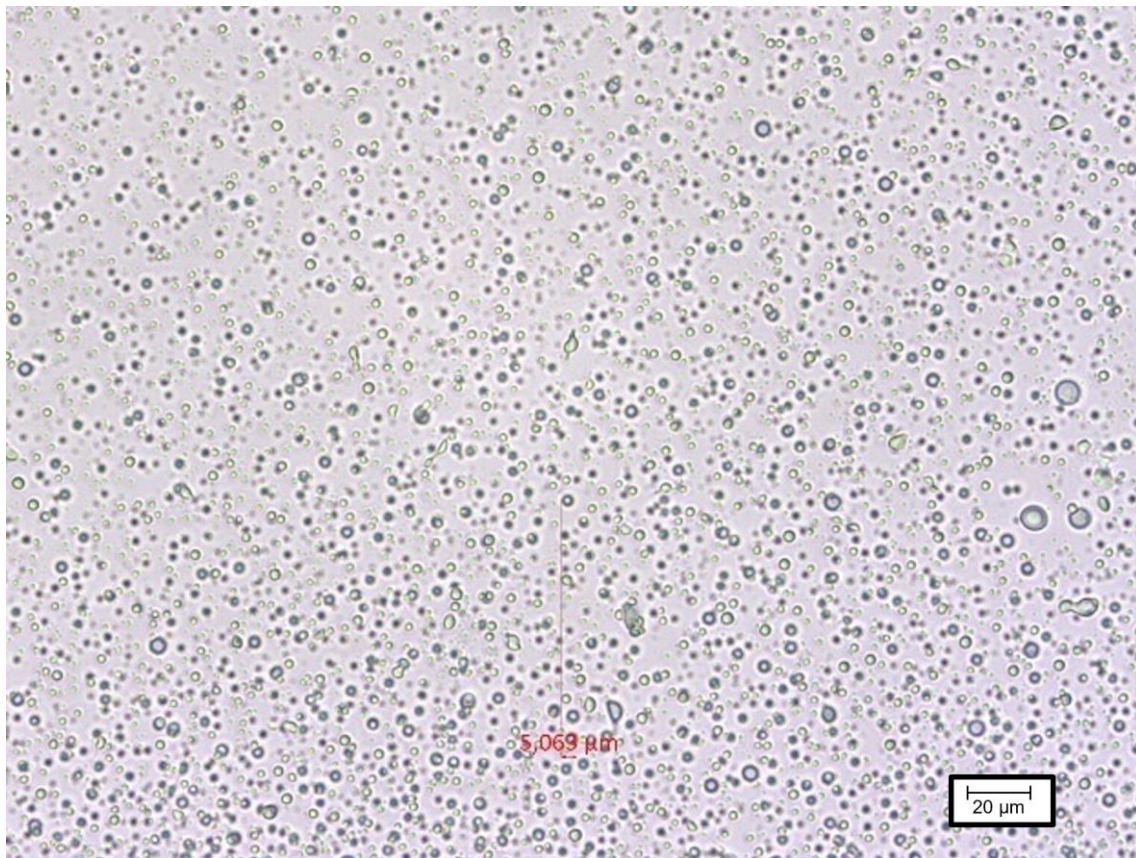


Abbildung 16: Lichtmikroskopische Aufnahme einer frisch hergestellten alkalischen MDO-Dispersion, Durchmesser eines MDO-Tröpfchens ca. 5 µm. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Da angenommen wird, dass die Teilchengröße der MDO-Tropfen die Hydrolysegeschwindigkeit in der Emulsion beeinflusst, wurde versucht, ihre Größe und Größenverteilung zu bestimmen. Da eine Messung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) aufgrund der Hydrolyse von MDO nicht möglich war, wurde ein Mikroskopbild einer frisch hergestellten alkalischen MDO-Dispersion aufgenommen (Abbildung 16).

Da es nicht möglich ist, eine Kalibrierkurve von MDO-Wasser-Dispersionen zu erstellen (Hydrolyseproblem), wurde für die Auswertung eine Zweipunktkalibrierung durchgeführt, bei der das Absorptionsmaximum im Bereich bei $1372\text{-}1264\text{ cm}^{-1}$ im Inline-IR (Abbildung 17, links) und $742\text{-}806\text{ cm}^{-1}$ im Raman (Abbildung 17, rechts) der Anfangskonzentration von MDO ($c(\text{MDO}) = 0.72\text{ mol/L}$) zugeordnet, und der Endpunkt ($c(\text{MDO}) = 0\text{ mol/L}$) wurde als der Punkt bestimmt, an dem die Signalintensität im Inline-Raman und im IR wieder auf das Niveau des Hintergrundrauschens zurückgeht.

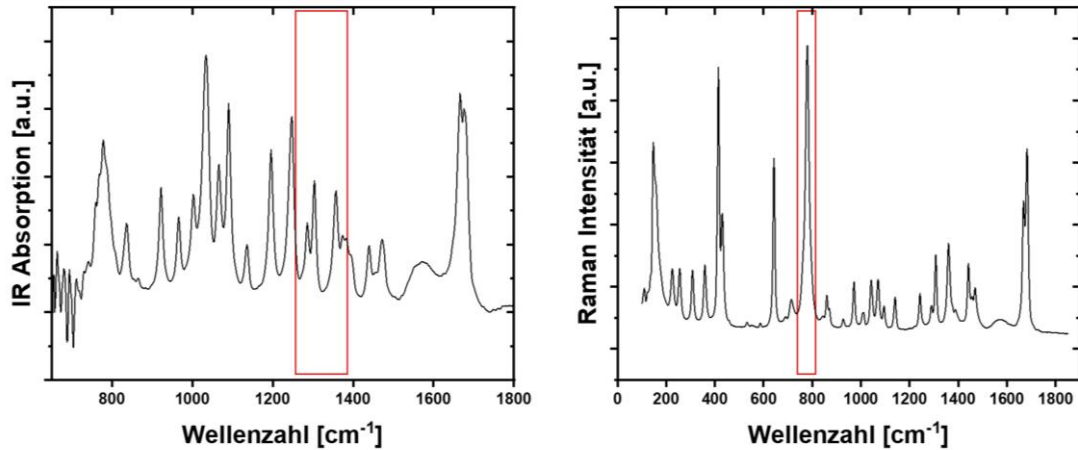


Abbildung 17: Reine Spektren von MDO, gemessen mit dem Inline-IR-Instrument (links) und dem Inline-Raman-Instrument (rechts). Der rote Kasten zeigt den für die Analyse verwendeten Wellenlängenbereich. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Die Auswahl eines geeigneten Wellenlängenbereichs für die Datenauswertung muss sehr sorgfältig vorgenommen werden. Beim Inline-IR-Experiment wurde zum Beispiel der Peak mit der höchsten Absorption nicht ausgewählt, da er stark mit dem 4-HBA interferiert. Um für 4-HBA eine lineare Beziehung zwischen seiner Konzentration und der Absorption im IR-Bereich zu finden, wurde eine Verdünnungsreihe aufgenommen (Durchführung siehe Kapitel 6.3.1). Die Absorption bei 1710 cm^{-1} (Signalhöhe, Zweipunktbasislinie zwischen 1600 und 1800 cm^{-1}) wurde im Vergleich zu einer Blindprobe aufgezeichnet (Abbildung 18), um zu zeigen, dass in diesem Wellenlängenbereich die Quantifizierung von 4-HBA gut möglich ist.

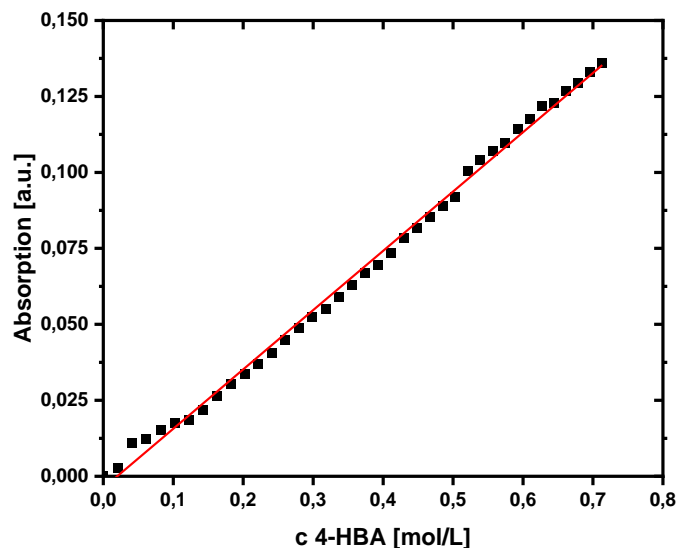


Abbildung 18: Aufzeichnung der Absorption bei einer Signalhöhe von 1710 cm^{-1} mit einer Basislinie von 1800 - 1600 cm^{-1} (4-HBA-Signal) gegen die Konzentration von 4-HBA. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

So konnte eine gut geeignete Bande für die Quantifizierung gefunden werden. Damit wurden kinetische Messungen zunächst bei einem pH-Wert von 4-6 und bei Temperaturen bis zu 70°C durchgeführt. Dies sind die Bereiche, in denen Emulsionspolymerisationen in der Literatur häufig beschrieben wurden, z. B. wird die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat knapp unter pH 7 durchgeführt, um eine Verseifung des Monomers zu verhindern.^[120] Bei pH-Werten unter pH 7 ist die Hydrolyse von MDO jedoch so schnell, dass die Reaktion in weniger als einer Minute abgeschlossen ist, verbunden mit einer enormen Wärmeentwicklung. Unter diesen Bedingungen können keine exakten kinetischen Messungen durchgeführt werden. Dieses Problem tritt auch noch bei pH 7 und 40°C auf (Abbildung 19).

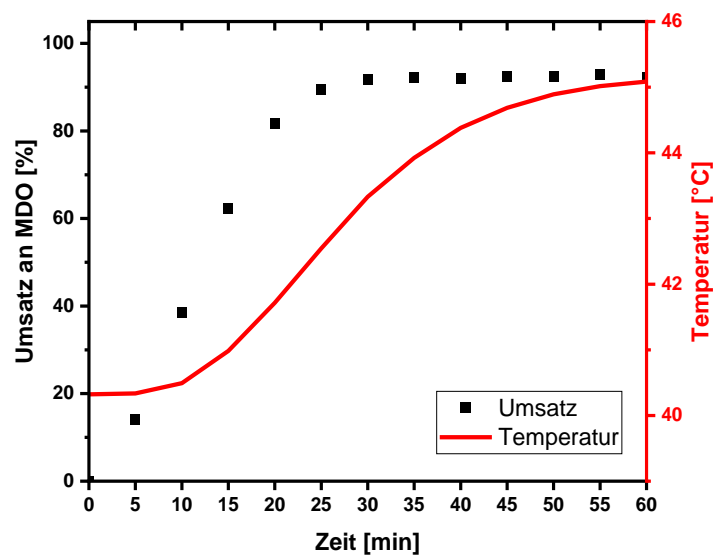


Abbildung 19: Inline-IR-Messung einer Hydrolyse bei einer MDO-Konzentration von 0.72 mol/L bei pH 7 und 40°C mit entsprechendem Temperaturprofil. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Bei der Emulgierung von MDO mit pH 7-Puffer wurden nie isotherme Bedingungen erreicht, da die Reaktion schnell und sehr exotherm verlief (-71.8 ± 3.0) kJ/mol; siehe Kapitel 6.3.4).

Daher konzentrierte sich diese Studie auf mildere Bedingungen, unter denen MDO in wässrigen Medien lange genug nachgewiesen werden kann, um exakte kinetische Messungen durchzuführen (mindestens 10 Minuten). Unter schwach alkalischen Bedingungen (pH 8-10) und bei der hohen Verdünnung wird die freigesetzte Reaktionswärme aufgrund der längeren Reaktionszeit kontinuierlich abgeführt, und so können annähernd isotherme Bedingungen erreicht werden (maximale Temperaturabweichung vom Sollwert + 0.4 °C). Dieser Bereich ist insbesondere für die Frage relevant, ob MDO hydrolysestabil genug für Emulsionspolymerisationen ist, da laut Literatur Emulsions-Copolymerisationen mit MDO und VAc in diesen pH-Bereichen bereits erfolgreich durchgeführt worden sind.^[16,17]

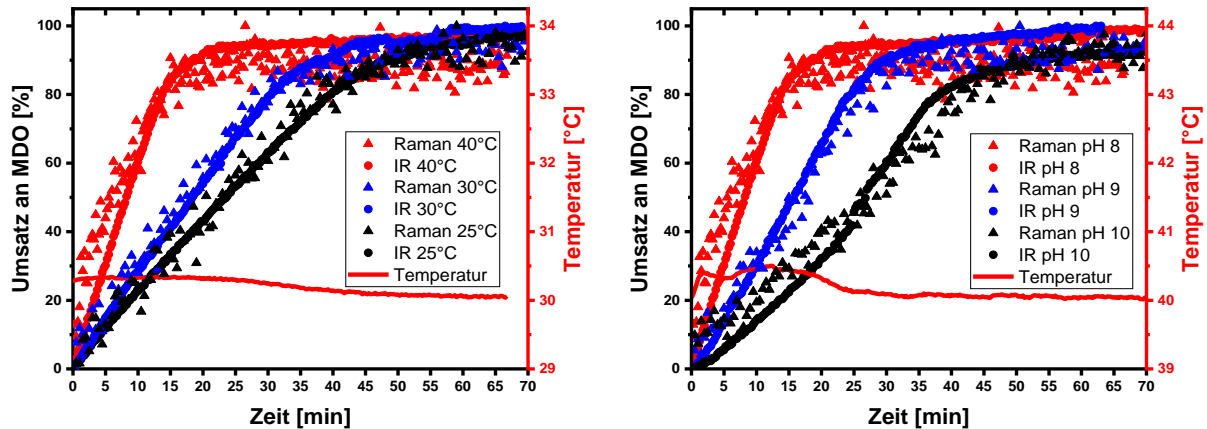


Abbildung 20: Mit Raman (Dreieck) und IR (Kreis) gemessener Reaktionsverlauf der MDO-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen (links) und pH-Werten (rechts) sowie ein exemplarisches Temperaturprofil (rote Linie), jeweils mit einer MDO-Startkonzentration von 0,72 mol/L. Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

Bei der Betrachtung der pH-Abhängigkeit fällt auf, dass die Hydrolyse bei pH 7 (Abbildung 19) in Emulsion erschwert zu messen ist, weil Hydrolyse und Wärmeentwicklung sehr schnell ablaufen, deutlich schneller als bei pH 8 (vollständige Umwandlung von MDO bei pH 7 in 30 s gegenüber 20 min bei pH 8). Zwischen pH 8 und 10 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit weniger stark ab (Abbildung 20, rechts). Diese Beobachtung deutet auf einen protonenkatalytischen Effekt hin, der bei höheren pH-Werten verringert wird. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Hydrolysegeschwindigkeit, wie bereits in der homogenen Phase beobachtet (Abbildung 20, links). Die obere Temperaturgrenze für die Experimente wurde bei 40 °C festgesetzt, da die Hydrolyse-Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zu schnell war, um mit ausreichender Genauigkeit gemessen zu werden.

Die Hydrolyseversuche wurden auch bei stark alkalischen pH-Werten durchgeführt. Bei einem pH-Wert von 14 unterscheiden sich die entsprechenden Kurven von Abbildung 20, rechts, da bei pH 14 der wasserlösliche Ester 4-HBA zu keinem Zeitpunkt nachweisbar war, was wahrscheinlich auf eine schnelle Verseifung zurückzuführen ist. Geht man von einem Autokatalyse-Effekt von 4-HBA bei stark alkalischen pH-Werten aus, so ist die Hydrolysegeschwindigkeit von MDO auch von der Verseifungsgeschwindigkeit von 4-HBA abhängig. Aber selbst bei pH 14 wird eine vollständige Hydrolyse von MDO innerhalb von 1.5 Stunden beobachtet. Diese pH-Werte sind jedoch für die Beurteilung, ob mit MDO Emulsionspolymerisationen durchgeführt werden können, irrelevant, da bei stark alkalischen pH-Werten die von dem polymerisierten MDO gebildete Estergruppe wieder hydrolysiert würde, wie später in Kapitel 5.2 in Tabelle 6 bei Experiment IV gezeigt werden kann.

Um die autokatalytische Wirkung von 4-HBA auf die Hydrolyse von MDO zu demonstrieren, wurde MDO in einem Inline-IR-Versuch (bei dem die Hydrolyse langsam genug ist, um kinetische Beobachtungen über einen längeren Zeitraum zu machen) jeweils zweimal bei pH 10 zugegeben. Nachdem die erste Charge reagiert hatte, wurde ein Zeitintervall pausiert, ehe erneut MDO zugegeben wurde. Die Hydrolyse der zweiten Zugabe von MDO verlief wesentlich schneller, so dass eine doppelt so hohe Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrolyse ermittelt wurde (Abbildung 21).

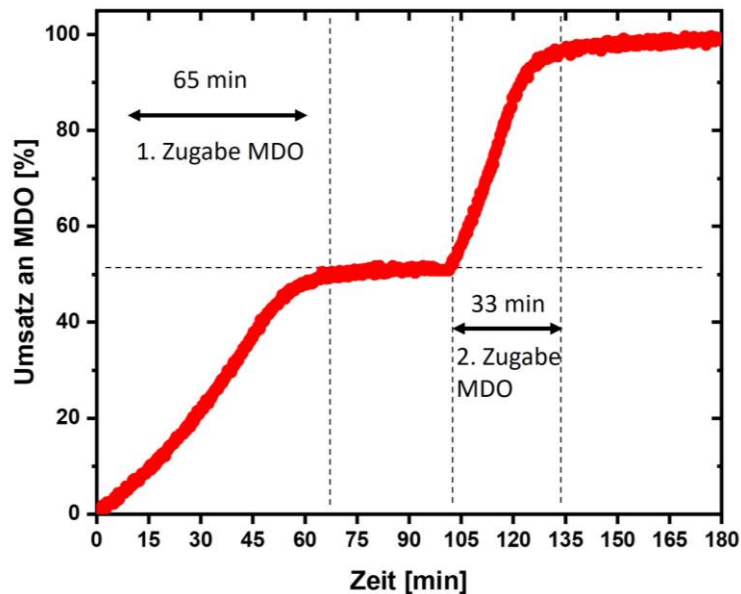


Abbildung 21: Umsatz an MDO mit der Zeit während eines Hydrolyse-Experiments in Emulsion bei 40°C und pH 10, bei dem 2x je 3 ml MDO zu 36,5 ml pH-10-Pufferlösung gegeben wurden. Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

Um zu zeigen, dass die Essigsäure, die bei der anschließenden Reaktion von 4-HBA freigesetzt wird, die Hydrolyse von MDO beschleunigt, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem 10 mol-% Natriumacetat (NaAc) im Verhältnis zu MDO zugegeben wurde. Es wurde keine Essigsäure verwendet, weil, obwohl das System gut gepuffert ist, keine zusätzlichen Protonen eingeführt werden sollten, die das System beeinflussen könnten. Obwohl NaAc basisch ist und sich die Hydrolyse mit steigendem pH-Wert verlangsamt (Abbildung 20, rechts), hat die Zugabe von NaAc (0.072 mol/L) die Reaktionsgeschwindigkeit mehr als verdoppelt (Abbildung 22).

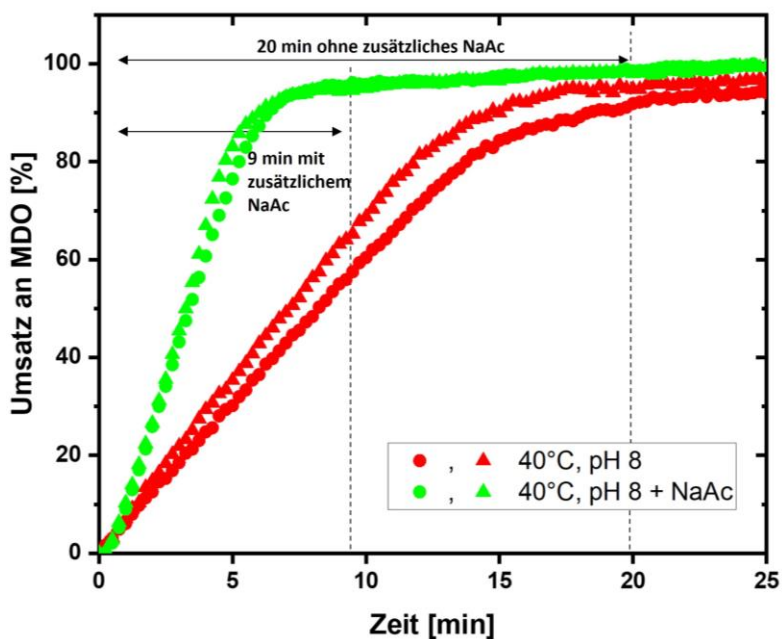


Abbildung 22: Reaktionsverlauf der MDO-Hydrolyse gemessen mit IR bei pH 8 und 40°C, einmal mit zusätzlichem 0.072 mol/L NaAc (grün) und einmal ohne (rot), jeweils mit einer MDO-Starkonzentration von 0.72 mol/L. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Zur Erklärung dieses Phänomens kann die Hypothese aufgestellt werden, dass sich bei der Hydrolyse von MDO ein Dioxepanium-Kation als Übergangszustand bildet, das durch Acetat-Ionen stabilisiert wird. Genauere Aussagen über den Hydrolyse-Mechanismus können mit diesen Methoden jedoch nicht machen, die Aufklärung des Reaktionsmechanismus müsste durch eine DFT-Studie erfolgen, für die diese Arbeit als Grundlage dienen kann.

Die entsprechenden Reaktionskoeffizienten lassen sich aus den erhaltenen Umsatzkurven (Tabelle 5) mit Hilfe des Autokatalyse-Kinetikgesetzes (Formel (10)) berechnen.

Tabelle 5: Ermittelte durchschnittliche Reaktionskoeffizienten k_H und ihre Standardabweichung für verschiedene Temperaturen und pH-Werte, gemessen in heterogener Phase bei einer Startkonzentration von 0,72 mol/L MDO.

pH	Temperatur /°C	k_H / 10^{-2} [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	Standardabweichung / 10^{-2} [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
8	25	0.184	± 0.002
8	30	0.264	± 0.045
8	40	0.549	± 0.049
9	40	0.249	± 0.026
10	40	0.180	± 0.055

Zuletzt wurde mittels inline IR/inline Raman noch ein weiteres Derivat von MDO, 2-Methylen-1,3,5-Trioxocan, untersucht. Der größere Heterozyklus weist eine geringere Ringspannung auf und durch das zusätzliche Sauerstoffatom in Position 5 wird Elektronendichte von der exozyklischen Doppelbindung abgezogen. Daher ergibt sich im Vergleich zu MDO (Abbildung 23 ,rot) eine etwas geringere Hydrolysegeschwindigkeit (Abbildung 23, schwarz).

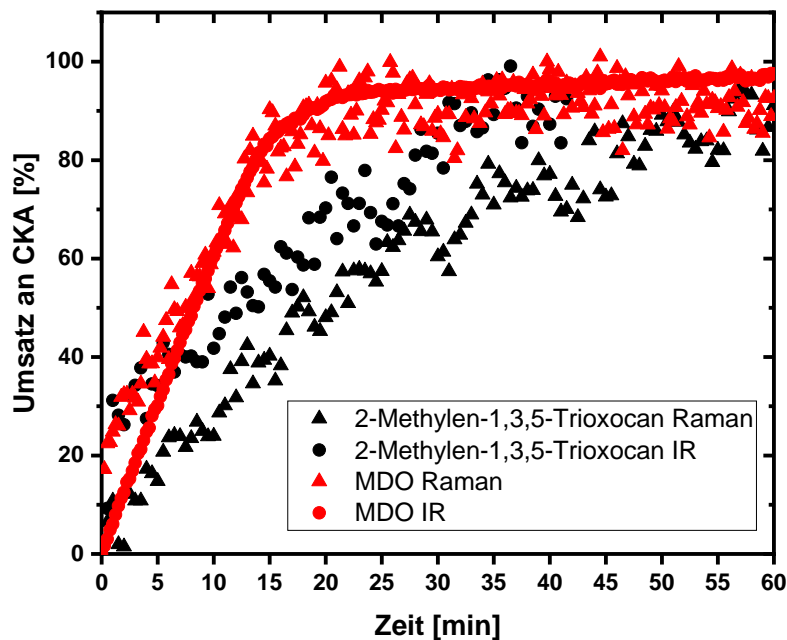


Abbildung 23: Umsatz an MDO (rot) und 2-Methylen-1,3,5-Trioxocan (schwarz) gemessen einmal mittels Raman (Dreieck) und einmal mittels IR (Punkte), jeweils bei 40°C und pH 8, jeweils mit einer CKA-Startkonzentration von 0,72 mol/L. *Bildrecht hat Autor.*

5.1.3 Vergleich der Hydrolyse in homogener Lösung und heterogener Phase

Um zu zeigen, dass die NMR-Spektroskopie, die inline-IR- und die inline-Raman-Methode in den EC-Lösungen jeweils die gleichen Ergebnisse liefern, und dass, obwohl während der NMR-Messungen nicht gerührt werden kann, wurden in allen drei Aufbauten entsprechende Kinetikmessungen durchgeführt und überlagert. Im Rahmen der Messgenauigkeit streuen die Messwerte, aber die Reaktionszeit und die Kurvenform sind in allen Versuchen vergleichbar (Abbildung 24).

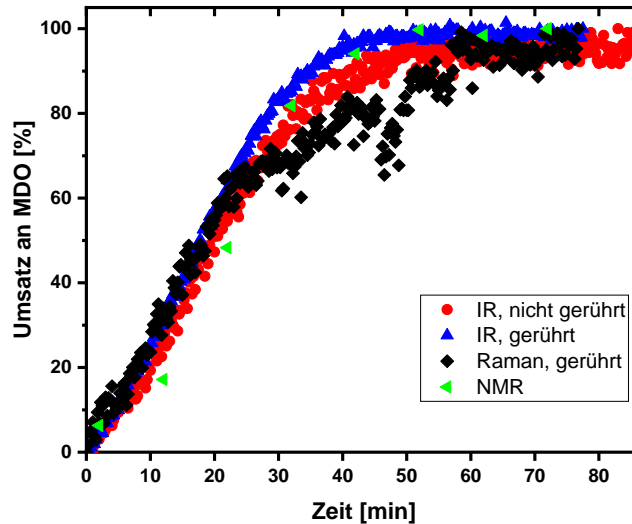


Abbildung 24: Hydrolyse von MDO in einer 1:100:40 MDO:Wasser:EC-Mischung bei neutralen Bedingungen und 25 °C, gemessen durch Inline-IR, Inline-Raman und NMR, jeweils in zweifacher Ausführung, nachdem sie mit einem Vortex (ohne Rühren) geschüttelt oder mit einem Magnetrührer gerührt wurden. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Anders sieht die Situation aus, wenn die Messungen in den MDO-Wasser-EC-Mischungen mit den Ergebnissen aus den Messungen in heterogener Phase verglichen werden. Hier konnte gezeigt werden, dass die Hydrolysegeschwindigkeit im heterogenen System anders ist als im homogenen System mit EC (Lösungsmittelabhängigkeit, Abbildung 25).

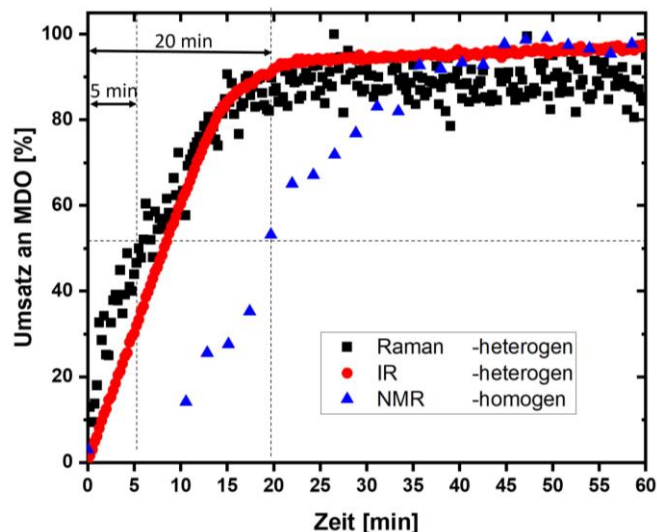


Abbildung 25: Vergleich des Hydrolyseverlaufs bei pH 8 und 40°C, gemessen in homogener Phase (NMR, blaues Dreieck) und in heterogener Phase (schwarze Quadrate für Raman, roter Kreis für IR). In jedem Fall wurde das System 1:40:100 MDO:EC:Wasser verwendet. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Zunächst könnte angenommen werden, dass die Hydrolysegeschwindigkeit in Lösung schneller sein sollte, da der Stofftransport nicht durch eine Phasengrenzfläche limitiert ist. Da das Gegenteil zu beobachten ist, könnte dies auf einen verringerten Protonentransfer in den entsprechenden

EC-Lösungen zurückzuführen sein. Je nach pH-Wert wird davon ausgegangen, dass die Hydrolyse von MDO drei verschiedenen Mechanismen unterliegt: Von sauren bis neutralen pH-Werten überwiegend starke Protonenkatalyse, im leicht alkalischen pH-Bereich eine schwächere Autokatalyse, und bei stark alkalischen pH-Werten > 10 tritt wahrscheinlich ein unkatalysierter Mechanismus aufgrund der sofortigen Verseifung von 4-HBA auf. Die Selbstbeschleunigung wird auch bei anderen Hydrolysereaktionen beobachtet, z. B. bei der Hydrolyse von Estern, die ihrerseits ein Standardbeispiel für eine autokatalytische Reaktion ist.^[114]

Um die Aktivierungsenergien der Hydrolyse in homogenen EC-Lösungen und heterogenen Phasen zu vergleichen, wurden die in Tabelle 4 und Tabelle 5 aufgeführten Werte in Arrhenius-Diagramme eingetragen (Abbildung 26).^[121]

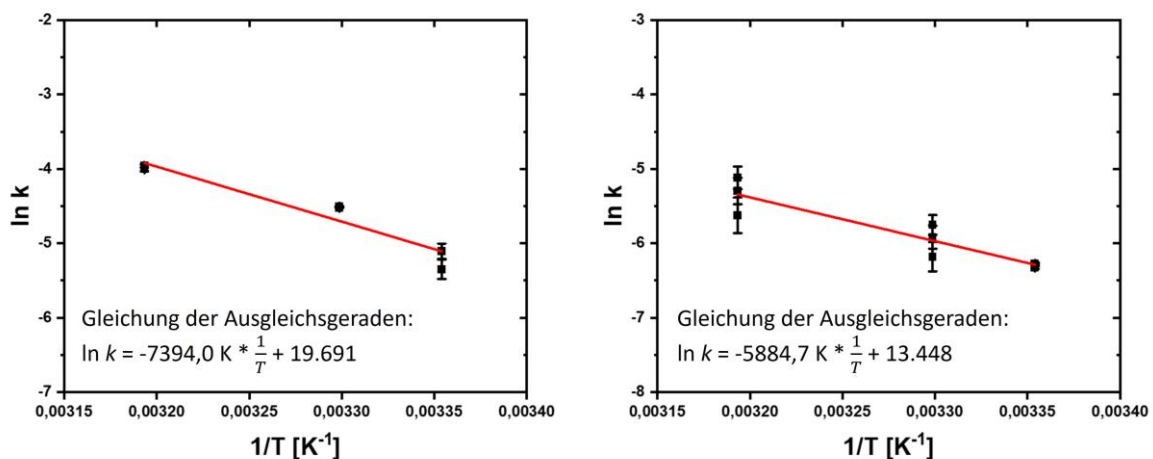


Abbildung 26: Arrhenius-Diagramm für die Hydrolyse von MDO in homogener Lösung (links) und in heterogener Phase (rechts) mit entsprechenden Fehlerbalken. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Die Aktivierungsenergie E_A für die Hydrolyse von MDO in neutralen EC-Pufferlösungen ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden zu $(61.47 \pm 9.39) \text{ kJ/mol}$. Für die Messungen in der heterogenen Phase bei pH 8 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $(48.93 \pm 7.48) \text{ kJ/mol}$. Hier wird auch der Unterschied zwischen homogener Lösung und heterogener Phase deutlich.

5.2 Einsatz von MDO in Emulsionspolymerisationen

-Teile dieser Arbeit wurden in B. R. Kordes, L. Ascherl, C. Rüdinger, T. Melchin, S. Agarwal, *Macromolecules* **2023**, *56*, 1033–1044 veröffentlicht-

Wie in Kapitel 5.1 gezeigt werden konnte, reicht eine leichte Erhöhung des pH-Werts auf 8 nicht aus, um MDO vor Hydrolyse zu schützen. Daher wurden die Emulsionspolymerisationen von MDO unter stark alkalischen Bedingungen untersucht.

Tabelle 6: Versuche zur Emulsionspolymerisation von MDO bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen.

Experiment	pH-Wert	Temperatur /°C	Initiator /mol%	M _n /kg/mol ¹	Ausbeute an Poly-MDO /%
I	7	70	4	n. d.	0.0
II	13	50	4	4.7	2.2
III	14	70	4	4.6	18.6
IV	17.8 mol/L KOH ³	70	4	n. d.	0.0
V	14	70	8	3.6	19.8
VI	14	55	95 ⁵	n. d.	0.0
VII ⁴	7	25	0.6	n. d.	n. d.
VIII ⁴	11	25	2.0	6.0	22.3

¹ bestimmt per GC-MS in THF mit Polystyrol-Standard

² nicht bestimmbar

³ stark konzentrierte KOH-Lösung

⁴ in D₂O

⁵Für die Versuche mit der extrem erhöhten Initiatorkonzentration (Versuch VI) wurde Ammoniumperoxodisulfat (APS) anstelle von KPS verwendet, da es besser wasserlöslich ist.

Während unter den Bedingungen, unter denen Emulsionen in der üblicherweise Literatur durchgeführt werden, kein Polymer isoliert werden konnte (Tabelle 6, Experiment I), steigt die Ausbeute an Poly-MDO unter alkalischen Bedingungen (Experiment II und III). Die MDO-Emulsionspolymerisation bei 70°C unter Verwendung von 4 Mol-% Initiator bei pH 14 ergab eine

Ausbeute von $\approx 19\%$. Wird eine Emulsionspolymerisation in wässriger, bei Raumtemperatur gesättigter KOH-Lösung durchgeführt (Versuch IV), konnte kein Poly-MDO erhalten werden, vermutlich weil das Polymer in situ verseift wird. Die Verdoppelung der Initiatormenge hat nur eine geringe Auswirkung auf die Polymerausbeute (Versuch III gegenüber Versuch V). Wenn jedoch zu viel Initiator verwendet wird (Versuch VI), kann kein Polymer mehr isoliert werden, vermutlich werden unter diesen Bedingungen nur extrem kurze Oligomere gebildet. Versuch III ist jedoch das erste uns bekannte Beispiel für Homo-Poly-Caprolacton, das durch rROP von MDO in wässriger Emulsion hergestellt wurde (NMR-Daten siehe Anhang Abbildung 14 und Abbildung 91). Das Vorhandensein eines zusätzlichen Peaks bei 0.9 ppm bestätigt Seitenkettenverzweigungen, die während der Polymerisation auftreten, ähnlich wie bei der rROP von MDO in der Masse.^[122] Jedoch ist die Copolymerisation von MDO mit VAc unter diesen Bedingungen (pH 14, Temperatur 70°C) wegen der schnellen Hydrolyse der Acetatgruppe nicht möglich.

Nach einer in der Literatur vorherrschenden Hypothese^[16,17] sollte - im Gegensatz zu den bisher diskutierten Emulsionsversuchen mit MDO in Batch-Verfahren- durch die kontinuierliche Zugabe von MDO in einer Emulsionspolymerisation ein quantitativer Einbau von MDO in das Copolymer erreichbar sein, da das MDO unter der Annahme einer sofortigen Monomerumsetzung durch Polymerisation nur eine kurze Verweilzeit im wässrigen System habe. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden mehrere Emulsionspolymerisationsexperimente mit MDO und Vinylacetat gemäß der Literatur^[16,17], bei denen alle Komponenten kontinuierlich dosiert werden, bei pH 8.0 und 40°C durchgeführt (siehe Experimentalteil Kapitel 6.4.1.2). Die Auswertung der erhaltenen ¹H-NMR-Produktspektren hinsichtlich der eingebauten Menge an MDO erwies sich als schwierig, da die MDO-Signale mit anderen Struktureinheiten, die ebenfalls im Copolymer vorkommen, interferieren. Polyvinylalkohol (PVOH), das als Nebenprodukt bei der Emulsionspolymerisation durch Verseifung von Polyvinylacetat -insbesondere bei pH-Werten oberhalb von pH 7- gebildet wird, zeigt Signale in genau denselben Bereichen^[123] (siehe Abbildung 27, rotes Spektrum), und auch vernetztes Polyvinylacetat zeigt ein Signal nahe *b*.^[124]

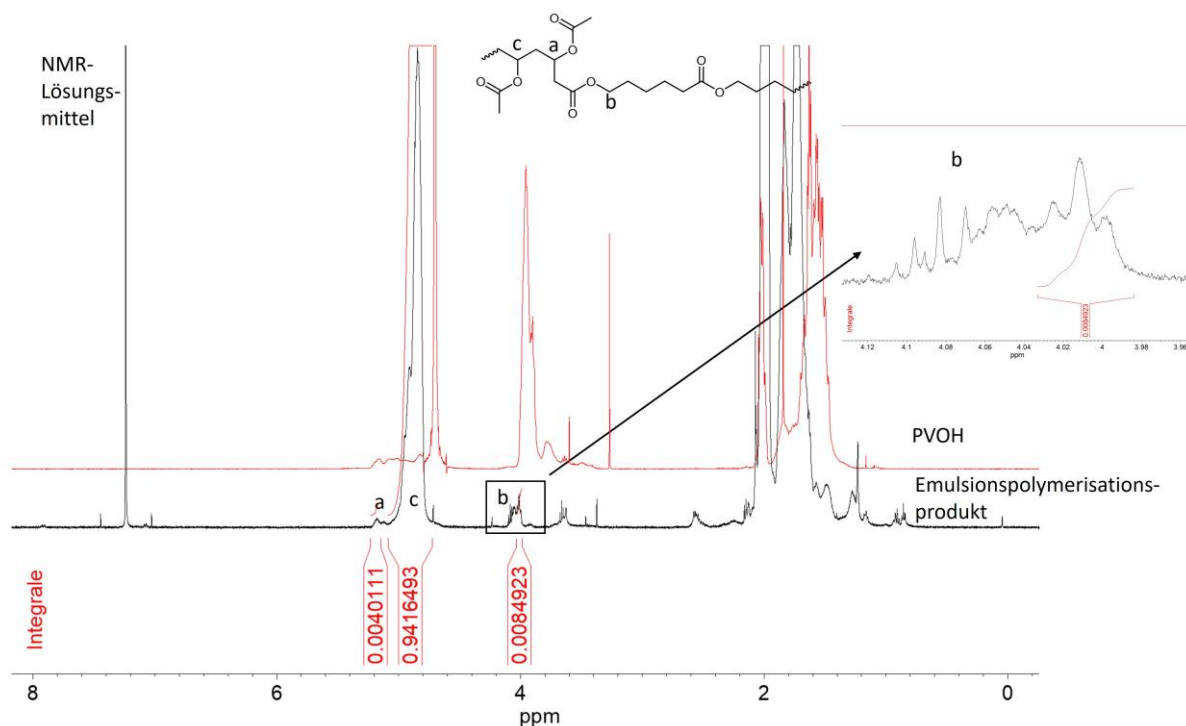


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum des getrockneten Emulsionspolymerisationsprodukts (unten) und von PVOH (oben) sowie die charakteristischen Signale *a*, *b* und *c* des Copolymer in CDCl_3 . Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

Wie in der Abbildung 27 durch die Strukturformel oben veranschaulicht wird das Signal *a* von VAc verursacht, ist aber proportional zum eingebauten MDO (1H) (siehe Struktur Abbildung 27 oben).^[5] Das Signal *a* wird ins Verhältnis zu dem von VAc stammenden Signal *c* (1H) gesetzt. Die nachfolgende Beziehung kann verwendet werden, um das molare Einbauverhältnis direkt aus den Integralen des Spektrums zu berechnen. Ursprünglich wurden 3.8 mol% MDO verwendet, aber nur die folgende Menge wurde als ringgeöffnete Polyesterfunktion in das Polymer eingebaut:

$$\frac{a}{a + c} = 0.0043 = 0.43 \text{ mol\%}$$

Andererseits kann auch das Signal *b* verwendet werden, das direkt von dem eingebauten MDO abgeleitet ist.^[5] *b* überschneidet sich jedoch, wie bereits oben erläutert, mit Signalen, die nicht dem MDO zugeordnet sind. Bei Verwendung des Signals *b* kommt nur das Triplet im Bereich 4.02-3.96 ppm zur Quantifizierung der eingebauten MDO-Menge in Frage.^[5] Da das Signal *b* durch 2 Protonen, *a* aber nur durch ein Proton verursacht wird, gelten folgende Beziehungen: $2a = b = 2c$. Unter Berücksichtigung des Signals *b* ergibt sich die molare MDO-Inkorporation wie folgt:

$$\frac{b}{2(b + c)} = 0.0045 = 0.45 \text{ mol\%}$$

Unabhängig davon, welches Signal ausgewertet wird, führt ein anfänglicher Einsatz von 3.6 mol% MDO zu einem Einbau von nur etwa 0.45 mol% MDO in das Copolymer, was einer Ausbeute an copolymerisiertem MDO von nur 11.8% entspricht. In den Experimenten bei pH 8 und 40°C konnte also kein quantitativer Einbau von MDO beobachtet werden. Das Emulsionspolymerisationsexperiment wurde mit einem MDO-Gehalt von 16.1 mol% in der Monomermischung und dem gleichen Verfahren wie oben beschrieben wiederholt. Auch hier konnte nur ein kleiner Teil des zugesetzten MDO, 2,4 mol%, was knapp 15 % d.Th. entspricht, im fertigen Polymer gefunden werden (Abbildung 28).

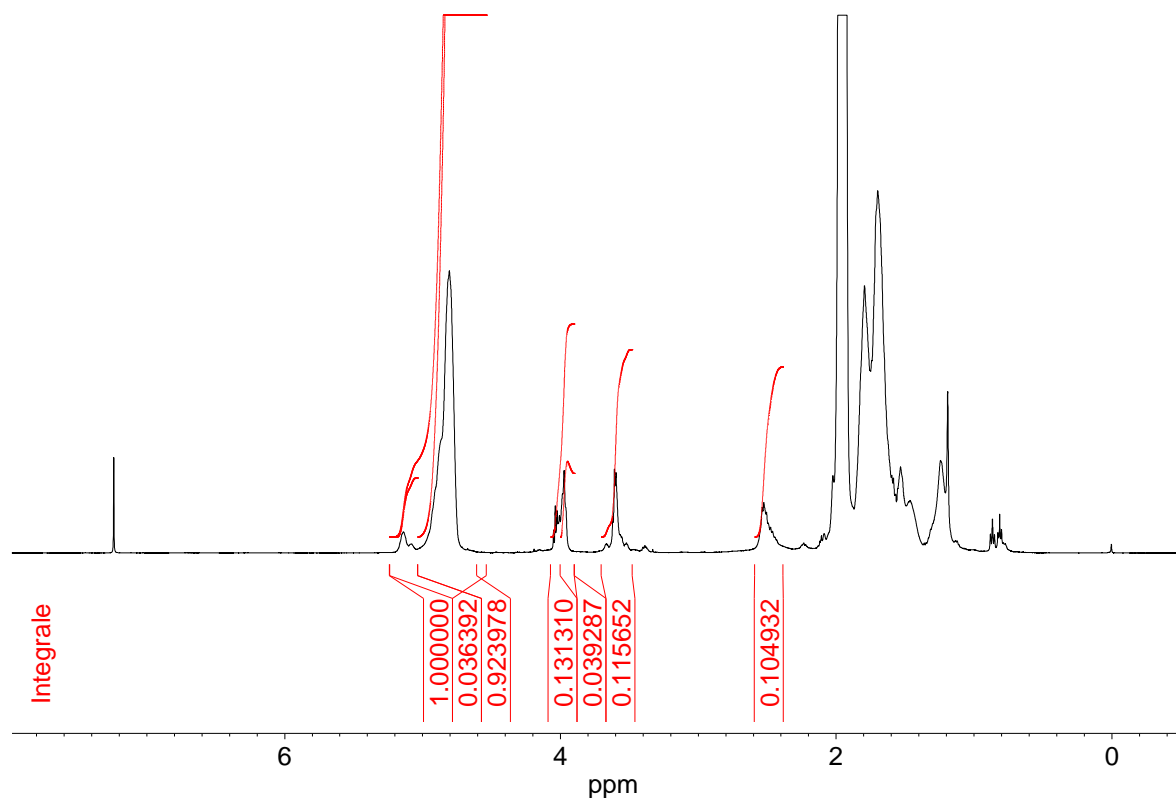


Abbildung 28: ¹H-NMR Spektrum der Nachstellung von Carter et al.^[16,17] mit einer MDO-Startkonzentration in der Monomermischung von 16.1 mol%. Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die Auswirkung des Einbaus von MDO auf den hydrolytischen Abbau von Copolymeren wurde durch Verseifung und Wiederveresterung der fragmentierten Copolymere untersucht. Die Wiederveresterung wurde durchgeführt, um eine Interaktion der Hydroxygruppen des Polyvinylalkohols mit dem Säulenmaterial der GPC – was zu Messungenauigkeiten führen würde - zu vermeiden. Die GPC-Analyse zeigte nach der Verseifung eine Verschiebung in den Bereich niedriger Molmassen (Abbildung 29, Tabelle 7).

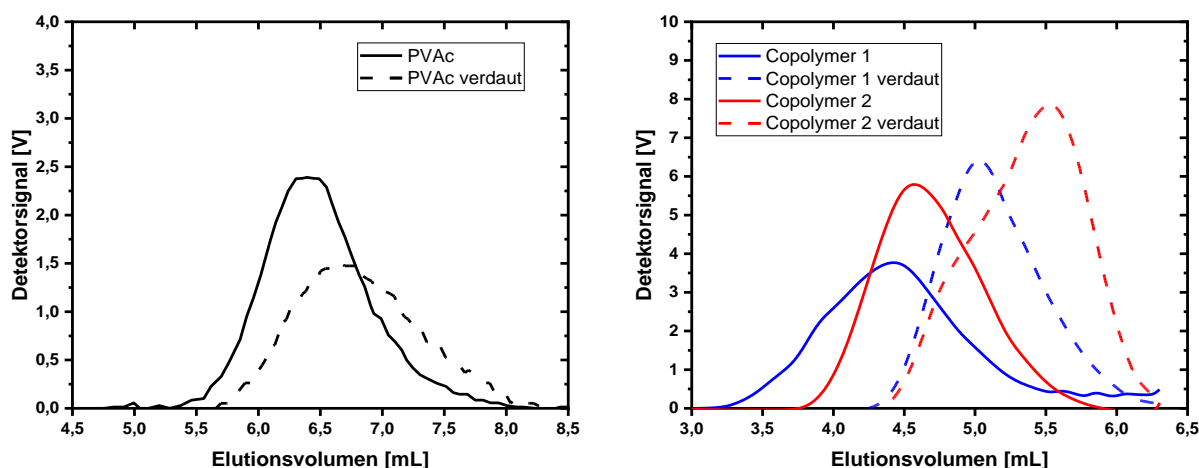


Abbildung 29: GPC-Chromatogramme vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) dem Abbau von PVAc-MDO-Copolymeren mit unterschiedlichem MDO-Gehalt. Links: Homo-PVAc (schwarz), rechts: PVAc-MDO-Emulsionscopolymer mit 3.8 mol% MDO in der Monomermischung (Copolymer 1, blau) und PVAc-MDO-Emulsionscopolymer mit 16.1 mol% MDO in der Monomermischung (Copolymer 2, rot). Mit zunehmendem MDO-Gehalt in der Monomermischung nimmt der Grad des Abbaus zu. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 7: Daten der in dieser Arbeit synthetisierten Copolymeren mit den Abbaudaten von Copolymeren aus der Literatur.

Experiment	MDO in der Monomermischung	M_p vor Verdau ¹	M_p nach Verdau ¹
	[mol%]	[kg/mol]	[kg/mol]
Copolymer-1	4.0	120	14 ²
Copolymer-2	16.1	75	2.4 ²
Poly-VAc Homopolymer			
Poly-VAc	0.0	52	29

¹ bestimmt mittels GPC in THF mit Polystyrol-Standard

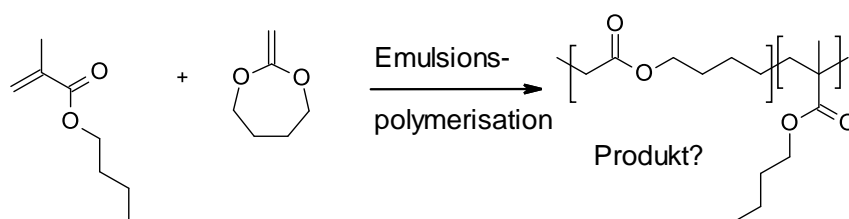
² Abbaubedingungen: 1. Spaltung aller Esterbindungen: 50 Gew.-% NaOH, MeOH, rt, 24 h, 2. Wiederveresterung der Alkoholgruppen Ac₂O, Pyridin, 70°C, 72 h

Bei allen drei Polymeren konnte nach dem Verdau ein Rückgang im Molekulargewicht verzeichnet werden, der höchste Rückgang wurde bei dem Copolymer mit dem höchsten MDO-Anteil beobachtet. Jedoch zeigte auch das Poly-VAc-Homopolymer nach der Verseifung eine Abnahme der Molmasse ($M_p = 52$ kg/mol vor dem Abbau auf 29 kg/mol nach dem Abbau). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Wiederveresterung des entstandenen PVOH

nicht zu 100 % abgeschlossen war und dass das Polymer während des Aufschlusses mechanisch und thermisch belastet wurde. Außerdem werden bei der Ausfällung der Polymere während der Aufarbeitung des Aufschlussversuchs bevorzugt die größeren Fragmente ausgefällt, was zu weiteren Verschiebungen in der ursprünglichen Molekulargewichtsverteilung führt.

Der Einbau von weniger als 0.45 mol% MDO-Einheiten in die Copolymere (3.8 mol% MDO in der Monomermischung; Copolymer-1 in Tabelle 7) führte zu einer signifikanten Verschiebung der Molmasse hin zu niedrigeren Molekulargewichten ($M_p = 120 \text{ kg/mol}$ vor dem Abbau bis 14 kg/mol nach dem Abbau). Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) veränderte sich indes von 363 kg/mol auf 19 kg/mol nach dem Abbau. Für das Copolymer mit $\sim 2.4 \text{ mol\%}$ an MDO-Einheiten (16.1 mol% MDO in der Monomermischung, Copolymer-2 in Tabelle 7) wurden nach der Verseifung kleinere Fragmente erhalten ($M_p = 75 \text{ kg/mol}$ vor dem Abbau zu $M_p = 2.4 \text{ kg/mol}$, nach dem Abbau: $M_w = 100 \text{ kg/mol}$ vor und $M_w = 11 \text{ kg/mol}$ nach dem Abbau). Die Abbauergebnisse lassen den Rückschluss darauf zu, dass die Copolymere nur geringe Mengen an MDO-Einheiten enthalten.

Der hier zunächst drastische Rückgang des Molekulargewichtes während dem Verdau ergibt sich aus dem in der Literatur angegebenen Reaktivitätsverhältnis von $r_{VAc} = 1.53$ und $r_{MDO} = 0.47$ für die VAc- und MDO-Copolymerisation in Masse.^[5] Auf der Grundlage der Copolymerisationsparameter wird eine zufällige Verteilung der MDO-Einheiten auf der Poly-VAc-Hauptkette erwartet, die dazu beiträgt, die makromolekularen Ketten in kleinere Segmente aufzubrechen, selbst bei sehr geringen Mengen an MDO in den Copolymeren. Für eine mögliche Verwendung als biologisch abbaubare Dispersion wird davon ausgegangen, dass die Fragmente nach dem Abbau der entsprechenden Polymere - wie auch schon in Kapitel 4.1.2 besprochen - zu groß sind ($M_w = 11\text{-}14 \text{ kg/mol}$), um von Mikroorganismen aufgenommen und von diesen metabolisiert zu werden. Obwohl die Emulsionspolymerisation von MDO mit VAc von besonderem Interesse ist, weil - wie auch schon angemerkt - die Copolymerisationsparameter sehr günstig sind,^[5,6] wurde auch eine Emulsionscopolymerisation von MDO mit n-Butylmethacrylat (nBuMeAc) bei pH 9 und 40°C durchgeführt, um zu zeigen, dass das Problem der schnellen MDO-Hydrolyse neben VAc auch mit anderen Comonomeren auftritt.



Schema 19: Reaktionsschema der Copolymerisation von MDO mit nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

Im Produktspektrum der Emulsionscopolymerisation von nBuMeAc mit 20 mol% MDO (Abbildung 30) waren nur die Signale von poly-nBuMeAc zu erkennen, und auch bei dieser Copolymerisation trat eine vollständige Hydrolyse von MDO auf.

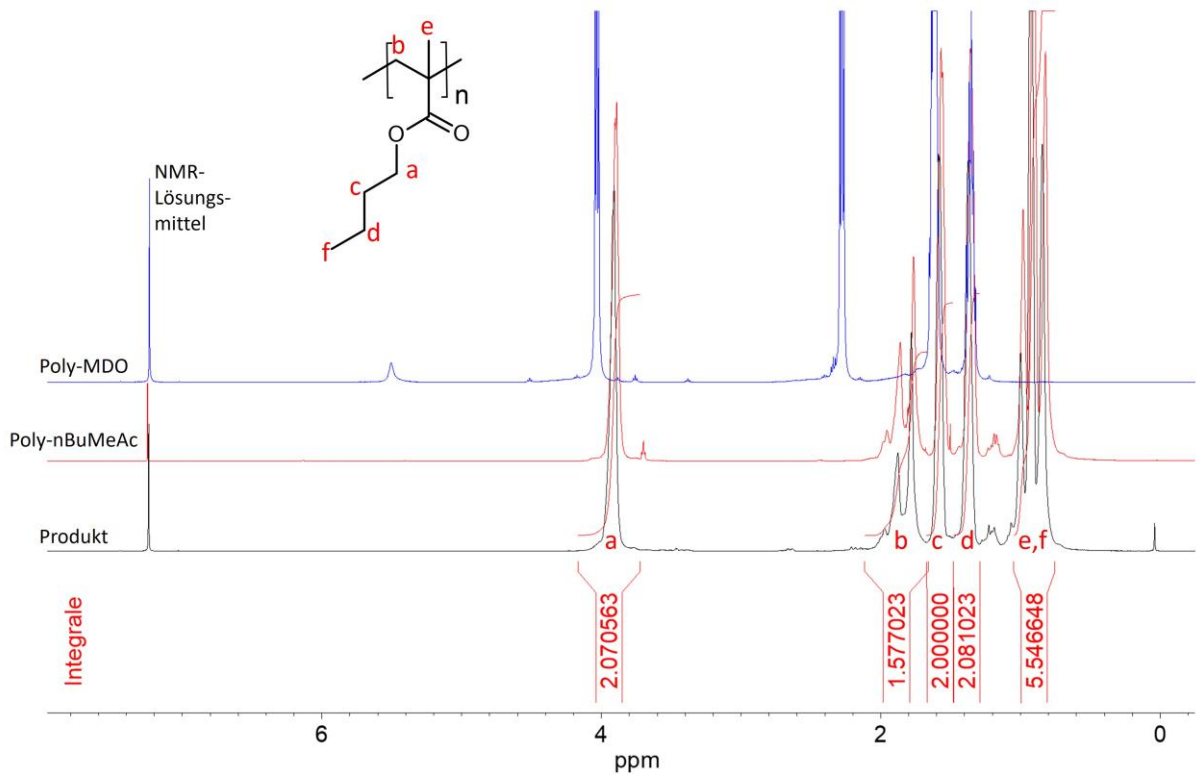
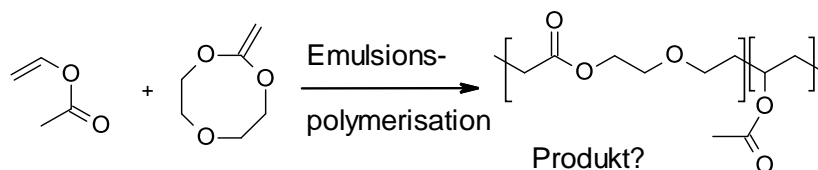


Abbildung 30: ¹H-NMR-Spektrum einer MDO-nBuMeAc-Copolymerisation mit 20 mol% MDO in der Monomermischung. Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

Auch mit einem anderen zyklischen Ketenacetal, 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan, wurde bei pH 8 und 40°C mit VAc eine Emulsionscopolymerisation durchgeführt. Während in der Monomermischung 10 mol% 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan enthalten war, konnte im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Einbau von 2.1 mol% festgestellt werden (Abbildung 31). Dies entspricht einer Ausbeute von 21%, welche mit den Ausbeuten der Emulsionscopolymerisationen von MDO mit VAc vergleichbar sind (Schema 20).



Schema 20: Reaktionsschema der Copolymerisation von 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan mit VAc. Bildrecht hat Autor.

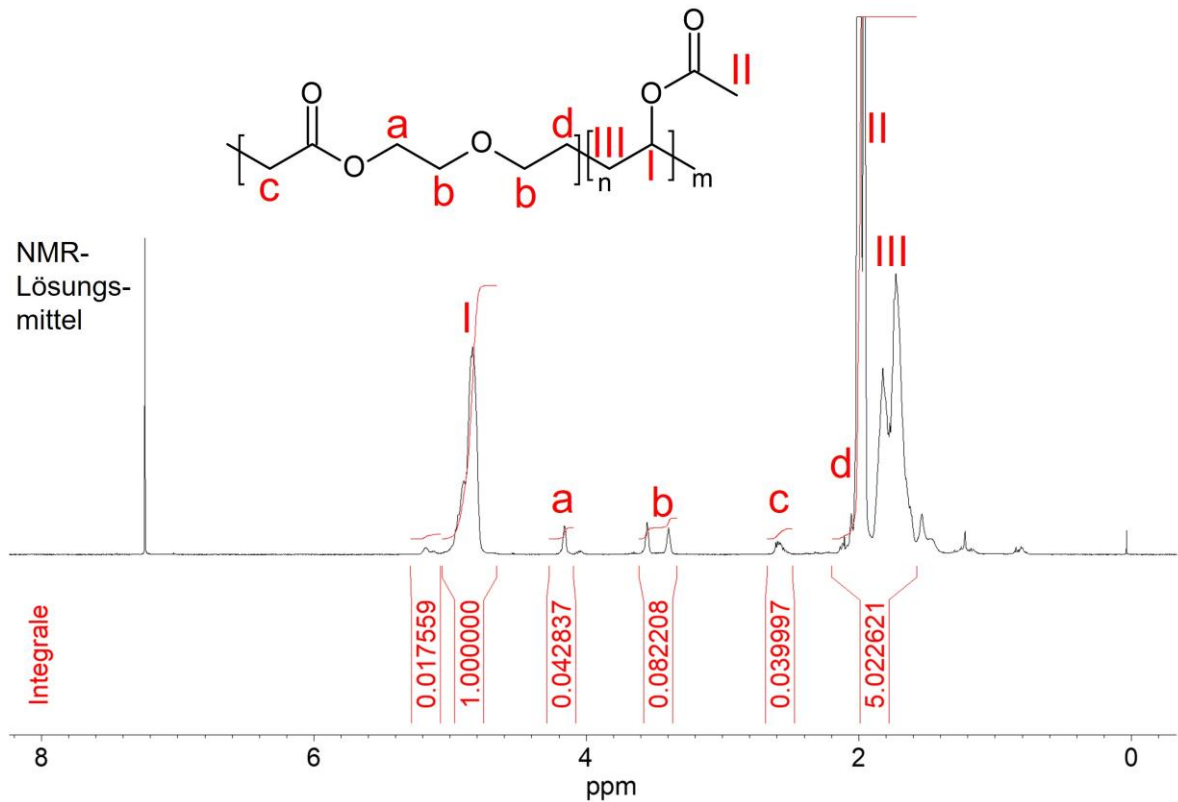


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum einer 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan-VAc-Copolymerisation mit 10 mol% 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan in der Monomermischung. *Bildrecht hat Autor.*

5.3 Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten der MDO-Hydrolyse und der Copolymerisation von MDO mit VAc

-Teile dieser Arbeit wurden in B. R. Kordes, L. Ascherl, C. Rüdinger, T. Melchin, S. Agarwal, *Macromolecules* **2023**, 56, 1033–1044 veröffentlicht-

Ein direkter Geschwindigkeitsvergleich zwischen Hydrolyse und Polymerisation von MDO in einer Emulsionspolymerisation ist nicht möglich, da keine experimentellen kinetischen Daten zur Emulsionspolymerisation von MDO vorliegen (Hydrolyseproblem). Daher wurden Literaturdaten von kinetischen Messungen der MDO-Polymerisation in Masse verwendet und mit den Geschwindigkeitskoeffizienten der MDO-Hydrolyse verglichen.^[6,55,125] Die hier getroffenen Vergleiche sind als grobe Schätzung zu verstehen. Alle Reaktionskoeffizienten wurden mit der Arrhenius-Beziehung extrapoliert, um Polymerisation und Hydrolyse bei 70°C zu vergleichen.

Tabelle 8: Reaktionskoeffizienten k und ihre charakteristischen Zeiten τ_c für die Hydrolyse und Polymerisation von MDO und dem KPS-Zerfall, alle angegeben bei einer Temperatur von 70°C.

Reaktionsschritt	Reaktionskoeffizient k	Literatur
Zerfall von KPS	$1.1 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	[125]
Kettenstart	$2.4 \cdot 10^3 \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$	[55]
Kettenwachstum $\sim\text{MDO}^* + \text{MDO} \rightarrow \sim\text{MDO-MDO}^*$	$2.4 \cdot 10^3 \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$	[55]
Kettenwachstum $\sim\text{MDO}^* + \text{VAc} \rightarrow \text{MDO-VAc}^*$	$5.6 \cdot 10^3 \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$	[6,55]
Kettenabbruch	$1.0 \cdot 10^7 \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$	[55]
Hydrolyse von MDO bei pH 8 (ermittelt in heterogener Phase)	$0.110 \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$	Diese Arbeit

Um die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Hydrolysegeschwindigkeit zu vergleichen, wurden die folgenden Überlegungen angestellt: Die Rate der Abnahme der Monomerkonzentration $[M]$ über die Zeit t ist die Summe der Polymerisationsrate r_p und der Hydrolyserate r_H (11):

$$\frac{d[M]}{dt} = r_p + r_H \quad (11)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit r_p selbst ist das Produkt aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Kettenausbreitung k_p und der Gesamtkonzentration eines beliebigen Radikals T^* (12)^[126]

$$r_p = k_p T^* \quad (12)$$

mit

$$T^* = \sqrt{\frac{k_D [I]_0}{k_T}} \quad (13)$$

wobei k_D der Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls, $[I]_0$ die Startkonzentration des Initiators und k_T der Geschwindigkeitskoeffizient des Radikalabbruchs ist und die Annahme gilt, dass aus jedem Initiator-molekül zwei Radikale gebildet werden, von denen eines aktiv ist. Der Faktor R bestimmt das Verhältnis der konkurrierenden monomerverbrauchenden Reaktionen und kann zur Klassifizierung der Hydrolysestabilität von MDO verwendet werden (14):

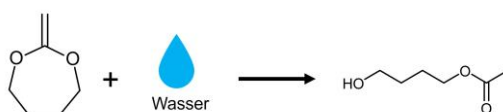
$$R = \frac{r_p}{r_H} = \frac{k_p \sqrt{\frac{k_D [I]_0}{k_T}}}{k_H [\text{H}_2\text{O}]} \quad (14)$$

Wenn R gleich 1 ist, sind Hydrolyse und Polymerisation gleich schnell. Je kleiner R ist, desto schneller ist die Hydrolyse von MDO im Vergleich zu seiner Polymerisation. Nimmt man die Werte in Tabelle 8 an, so beträgt der R -Wert 0.007 in der homogenen Phase ($c(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol/L}$) und 0.00015 in der heterogenen Phase ($c(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mol/L}$).

Da die Polymerisationsgeschwindigkeit in einer Emulsion von vielen Faktoren abhängt und die einzelnen Koeffizienten variieren können, kann der R -Wert erheblich schwanken. Unter der Annahme realistischer Emulsionspolymerisationsszenarien (niedrige Initiatorkonzentration, langsamer Initiatorzerfall in Kombination mit schneller Kettenausbreitung und hohe Wasserkonzentrationen) wurde jedoch stets ein R -Wert < 1 festgestellt, so dass die Hydrolyse von MDO in allen Fällen schneller verläuft als seine Polymerisation.

5.4 Einsatz von zyklischen Acrylaten in Emulsionspolymerisationen

In den Kapiteln 5.1 bis 5.3 konnte gezeigt werden, dass zyklische Ketenacetale für Emulsionspolymerisationen ungeeignet sind, da zum Großteil eine Hydrolyse anstelle einer Polymerisation stattfindet.

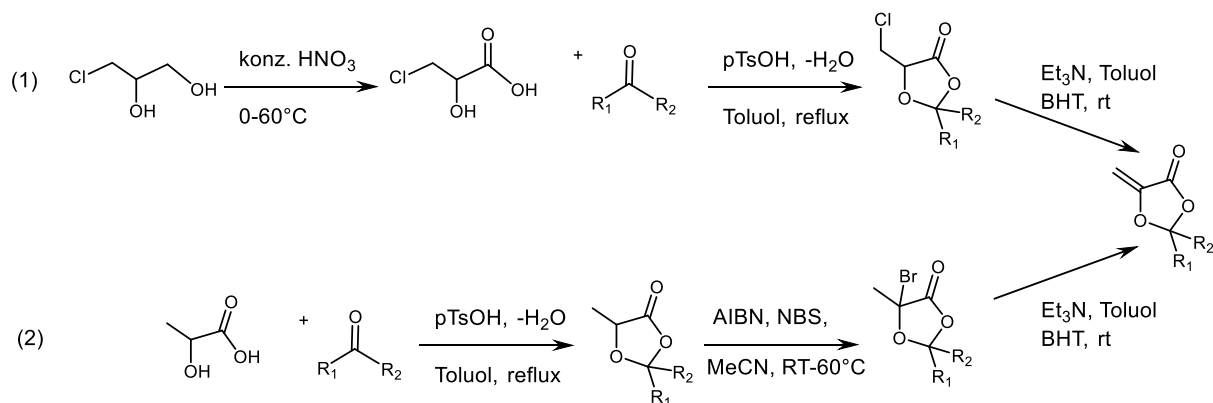


Schema 21: MDO als Vertreter für zyklische Ketenacetale reagiert mit Wasser zu nicht polymerisationsfähigen Produkten, u.a. 4-Hydroxyacetat (4-HBA). *Bildrecht hat Autor.*

Es wurden daher alternative Monomere untersucht, die die rROP in Emulsion ermöglichen. Eine Idee waren hierbei zyklische Acrylate. Die in α -Position zur exozyklischen Doppelbindung befindliche Carbonylgruppe könnte Elektronendichte von der Doppelbindung abziehen und diese Monomerklasse so robuster gegen Hydrolyse machen. Auch wurde von rROP dieser Monomerklasse berichtet.^[8,95]

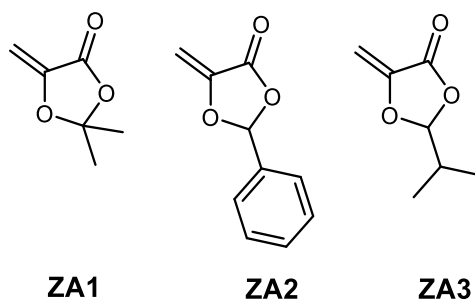
Die Synthese von zyklischen Acrylaten wurde in dieser Arbeit über zwei verschiedene Routen durchgeführt: Die eine Synthese (Schema 22, (1)) geht von 3-Chlor-1,2-Propandiol aus.^[127,128] Diese wird oxidativ mit Salpetersäure zu 3-Chlormilchsäure umgesetzt. Anschließend findet die säurekatalysierte Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung zu 5-Chloromethyl-1,3-dioxolan-4-on-Derivaten statt. Im dritten Schritt wird durch Eliminierung von Chlorwasserstoff mittels Basen wie z.B. Triethylamin oder DBU, das entsprechende zyklische Acrylat hergestellt. Problematisch an dieser Syntheseroute stellte sich - zumindest im Hinblick auf

eine mögliche Skalierung in industriellen Maßstab - die erste Stufe heraus. Es entstehen in stöchiometrischen Mengen nitrose Gase, welche über mit KOH und Ammoniumsulfat gefüllte Gaswaschflaschen neutralisiert werden müssen. Ein weiteres Problem ist die Aufreinigungen derselben Stufe. Nach Neutralisation der verbliebenen Salpetersäure liegt das gut wasserlösliche Produkt, 3-Chlormilchsäure, in wässriger Lösung vor und muss dann mit Extraktion in die organische Phase überführt werden. Um annehmbare Ausbeuten (Tabelle 9) zu erhalten, musste die wässrige Phase zehn Mal mit Ethylacetat extrahiert werden.



Schema 22: Die zwei Synthesewege zur Darstellung von zyklischen Acrylaten (1) über die Chlormilchsäure und (2) über die Wohl-Ziegler-Synthese.^[98,127] *Bildrecht hat Autor.*

Daher wurde die Darstellung von zyklischen Acrylaten auch über eine andere Route durchgeführt (Schema 22, (2)).^[129] Diese ging von Milchsäure aus, welche zunächst mit den entsprechenden Aldehyden/Ketonen säurekatalysiert unter Abspaltung von Wasser zu den entsprechenden 5-Methyl-1,3-Dioxolan-4-on-Derivaten umgesetzt werden. Anschließend werden in einer Wohl-Ziegler-Reaktion mit N-Bromsuccinimid (NBS) und AIBN die entsprechenden Heterozyklen in die 5-Bromo-Variante überführt, ehe sie dann, wie bei der ersten Route in einer Eliminierungsreaktion, zu den entsprechenden zyklischen Acrylaten überführt werden. Diese Methode ist für **ZA2** (siehe Schema 23) nicht anwendbar, da aufgrund der Phenyl-Gruppe ein stabileres Radikal an Position 2 des Heterozyklus (am Acetal-Kohlenstoffatom) gebildet werden würde und so die Reaktion nach einer anderen, unerwünschten Regioselektivität ablaufen würde. Folgende zyklische Acrylate wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt:



Schema 23: Die in dieser Arbeit untersuchten zyklischen Acrylate **ZA1**, **ZA2** und **ZA3**. *Bildrecht hat Autor.*

Tabelle 9: Die Synthesen der zyklischen Acrylate **ZA1** und **ZA2** und ihre Ausbeuten.

Monomer	Route	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute
		1.Stufe /%	2.Stufe /%	3.Stufe /%
ZA1	2	34	31	6
ZA2	1	35	62	14
ZA3	2	81	quantitativ	23

Die Wahl auf diese Monomere fiel deshalb, weil nach einer rROP ein stabiles Radikal erwartet wird.^[95] Es stellte sich heraus, dass alle auf einem zyklischen Acrylat basierenden Monomere sehr reaktionsfreudig sind und selbst bei Lagerung unter Schutzgas bei Raumtemperatur oder in einem Kühlschrank bei +5°C und ohne Zugabe eines Initiators – auch bei Zugabe von Hydrochinon als Initiator- spontan unter Ringerhalt polymerisieren. Dies stellte sich als großes Problem heraus, da die gewünschte Temperatur, bei der die Polymerisation durchgeführt werden soll, oft gar nicht erreicht wurde und schon zuvor -trotz sorgfältiger Anwendung von Schutzgastechnik- das Edukt langsam auspolymerisiert war. Die Emulsionspolymerisationen wurden daher sofort mit dem frisch hergestellten Monomeren alle bei 100 °C durchgeführt, um die Bildung des ring-geöffneten Produktes möglichst zu fördern. Bei keiner Polymerisation (Tabelle 10) konnte jedoch eine Ringöffnung, welche durch die α -Ketoester-Einheit im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 190 ppm (siehe ^{13}C -NMR-Spektrum von Pyruvat Abbildung 106) festzustellen wäre, beobachtet werden (siehe dazu exemplarisch Abbildung 32 und Abbildung 33 als Beispiel für NMR-Spektren eines zyklischen Acrylates).

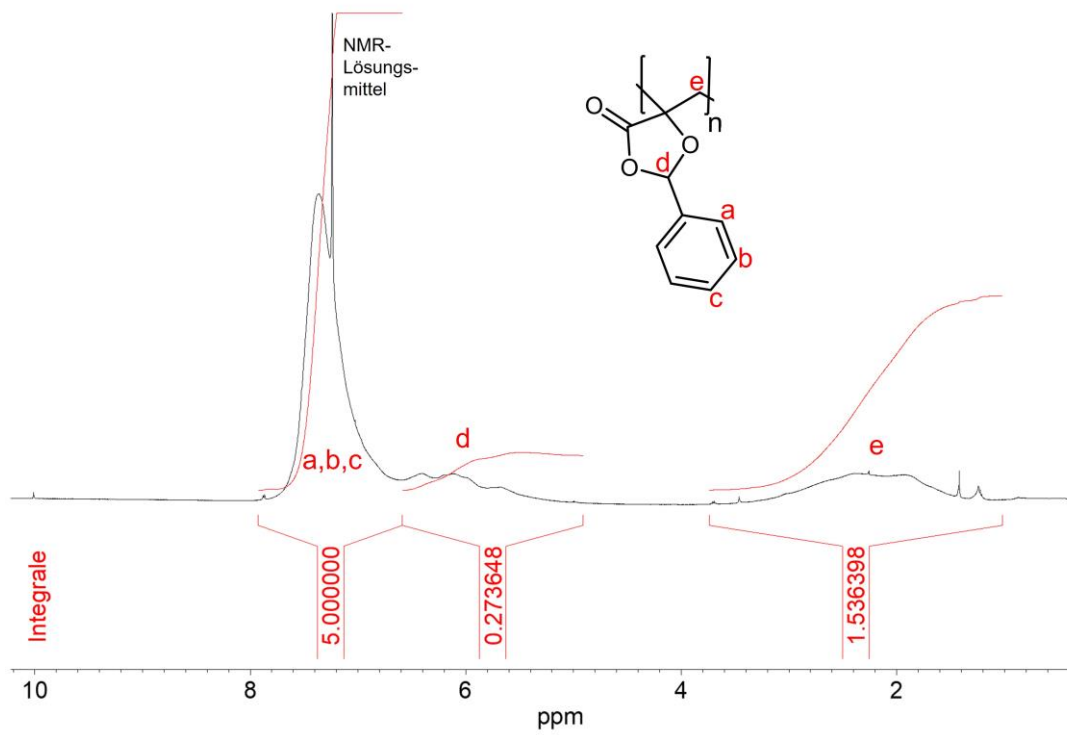


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von HOMO-Poly-**ZA2** in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

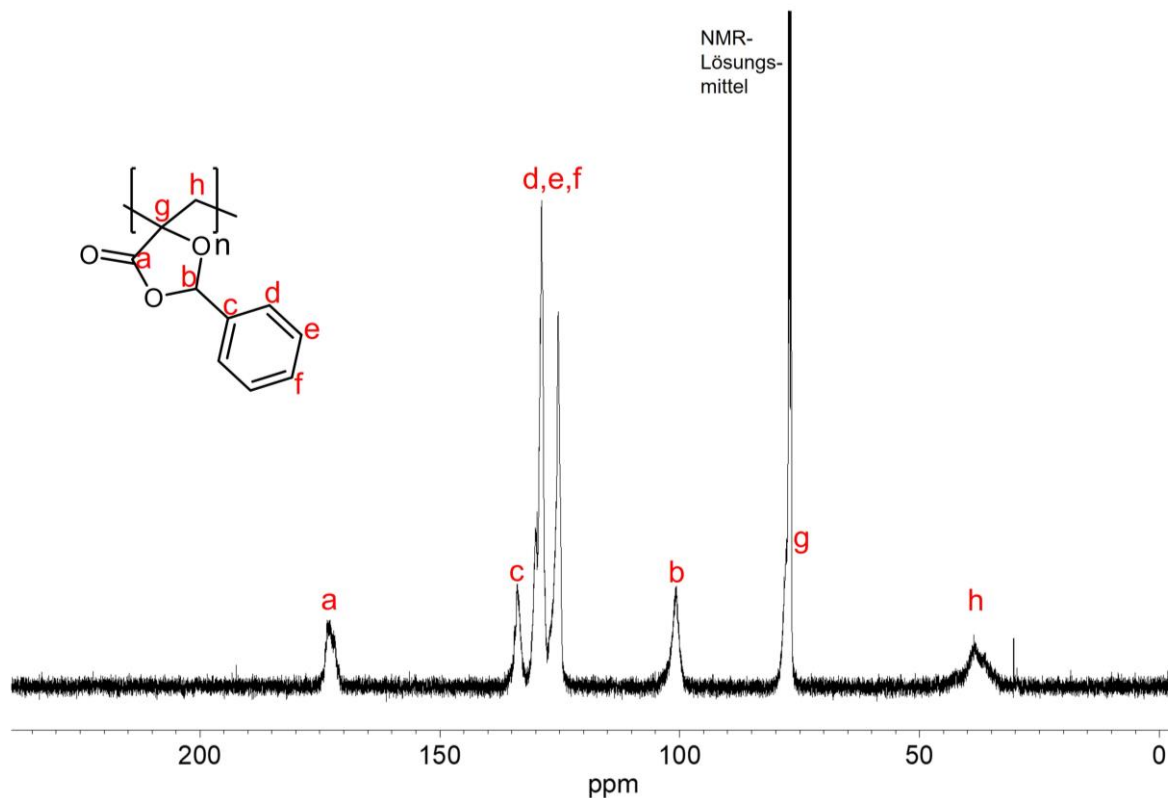


Abbildung 33: ^{13}C -NMR in CDCl_3 des Homopolymerisats von **ZA2**. Das Signal **b**, welches auf eine Polymerisation unter Ringerhalt hinweist, ist deutlich zu sehen, hingegen ist im Bereich von 190 ppm kein Signal zu sehen, welches auf eine Polymerisation unter rROP und Bildung eines α -Ketoesters anzeigen würde. Reaktionsbedingungen: 100°C , 3 h, 3.2 mol% Initiator. *Bildrecht hat Autor.*

Tabelle 10: Ergebnisse der Emulsionspolymerisationen von zyklischen Acrylaten, alle durchgeführt bei 100°C.

Monomer	Initiatorkonz. /mol%	Comonomer	Ausbeute /% ¹	M _w /kg/mol ²
ZA1	2.4	---	3	112.9
ZA1	1.0	VAc, 40 mol%	39	6.6
ZA2	3.2	---	50	709.8
ZA2	0.3	VAc, 90 mol%	80	492.4
ZA3	2.6	---	32	52.9
ZA3	2.0	VAc, 60 mol%	8	163.8

¹ durch Auswiegen des ausgefallenen Produktes bestimmt

² bestimmt mittels GPC in THF mit Polystyrol-Standard

In allen Fällen -sowohl bei den Homopolymerisationen als auch bei den Copolymerisationen mit VAc- wurde immer nur das Produkt unter Ringerhalt beobachtet. Auch waren die Emulsionen nicht stabil, sondern koagulierten. Interessanterweise wurden hier, auch in den Homopolymerisationen, sehr hohe Molekulargewichte erzielt, die z.B. deutlich größer sind als die Polymere, die aus zyklischen Vinylacetalen hergestellt wurden (siehe Kapitel 4.2.5). Die Ausbeuten an Polymer in Kombination mit den erhöhten Temperaturen von 100 °C sprechen jedoch dafür, dass zyklische Acrylate weniger hydrolyseempfindlich sind als MDO.

Mit einem Autoklavenversuch bei 180°C wurde **ZA3** in Masse polymerisiert. Ziel dieses Experimentes war es, herauszufinden, ob unter harschen Bedingungen - wenn auch für Emulsionspolymerisationen schlecht anwendbar - überhaupt eine rROP stattfinden kann. Es konnte ein Polymer in 19% Ausbeute isoliert werden, jedoch hatte auch dieses Mal exklusiv eine Vinyladdition und keine rROP stattgefunden.

Dies steht im Gegensatz zur Literatur,^[8] welche bei 70°C vollständige Ringöffnung von **ZA2** beobachtet haben. Jedoch fehlen in der Literatur entsprechende ¹³C-NMR-Spektren, die die Beobachtung einer vollständigen rROP anhand eines Signals bei etwa 190 ppm belegen würden. Durch diese Befunde konnten andere Literaturstellen bestätigt werden, die auch nur eine Polymerisation unter Ringerhalt von **ZA1**,^[92,98] **ZA2**^[130] bzw. **ZA3**^[131] beobachten konnte.

Bei Copolymerisationsversuchen von **ZA2** mit Vinylacetat konnten im DSC-Diagramm zwei Glasübergangstemperaturen (T_{g,1} = 38 °C und T_{g,2} = 127 °C) festgestellt werden, was darauf hinweist, dass **ZA2** nicht gleichmäßig in das Polyvinylacetat eingebaut wird (Abbildung 34).

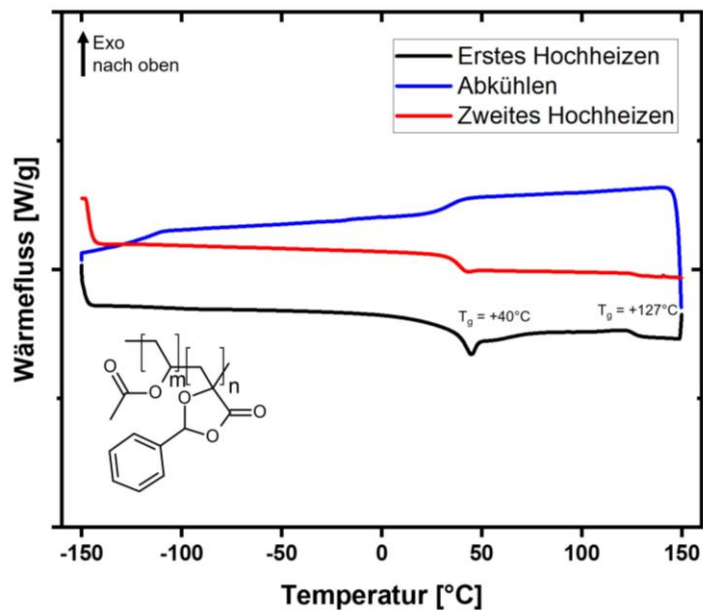


Abbildung 34: DSC-Diagramm des **ZA2-VAc-Copolymeren** mit den zwei Glasübergangstemperaturen $T_{g,1} = 38\text{ °C}$ und $T_{g,2} = 127\text{ °C}$. *Bildrecht hat Autor.*

Die Ausbildung eines Polymerblends oder eines Blockcopolymeren liegt nahe. Bei Copolymerisationsversuchen von **ZA2** mit n-Butylmethacrylat und Styrol konnten keine Polymere isoliert werden.

Zyklische Acrylate scheinen damit nicht nur wegen der Tatsache, dass sie nicht unter Ringöffnung polymerisieren, sondern auch wegen der aufwendigen Monomersynthese sowie ihrer Instabilität und sehr schlechten Lagerstabilität sowie ihrer schlechten Copolymerisierbarkeit mit Vinylacetat für die Produktion von bioabbaubaren Primärdispersionen ungeeignet.

5.5 Einsatz von zyklischen Vinylacetalen in Emulsionspolymerisationen

- Teile dieses Kapitels wurden in B. R. Kordes, S. Agarwal, Macromolecules (eingereicht) publiziert -

Da in den Kapiteln 5.1 bis 5.4 gezeigt werden konnte, dass sowohl mit zyklischen Ketenacetalen als auch mit zyklischen Acrylaten bioabbaubare Primärdispersionen nicht synthetisierbar sind, wurden weitere alternative Monomere gesucht, die geeignet sind, um per rROP bioabbaubare funktionelle Gruppen in die Hauptkette von Polymeren einzuführen. Dazu wurden einige Derivate **ZV1-ZV4** der erstmals 1930 beschriebenen^[99] zyklischen Vinylacetale untersucht.

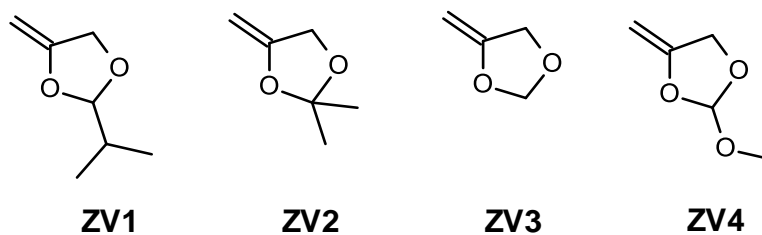
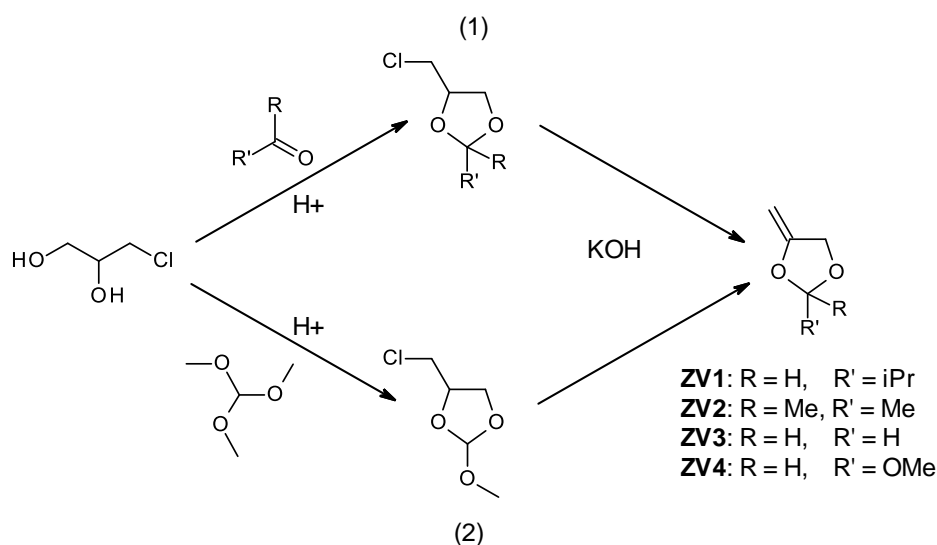


Abbildung 35: Die in dieser Arbeit untersuchten zyklischen Vinylacetale **ZV1-ZV4**. *Bildrecht hat Autor.*

5.5.1 Synthese von zyklischen Vinylacetalen

Im Hinblick auf eine durchführbare industrielle Anwendung wurde nach einer möglichst einfachen Monomersynthese gesucht, mit der sich leicht mehrere hundert Gramm Monomer herstellen lassen. Es stellte sich heraus, dass ganz analog zu der Synthese von MDO die Synthese der zyklischen Vinylacetale **ZV1-ZV3** durchgeführt werden kann. Dazu wird in einem ersten Schritt ein Aldehyd oder Keton mit 3-Chlor-1,2-Propandiol unter Wasserabscheidung katalysiert mit para-Toluolsulfonsäure (pTsOH) zu einem 4-Chlormethyl-Dioxolan-Derivat kondensiert (Schema 24, Route (1)).



Schema 24: Syntheserouten zu den zyklischen Vinylacetalen **ZV1-ZV4**. *Bildrecht hat Autor.*

Ähnlich dazu wurde für die Synthese von **ZV4** 3-Chlor-1,2-Propandiol mit Trimethoxymethan und einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure in einer Destillationsapparatur umgesetzt, dabei wurde stöchiometrisch Methanol aus der Reaktionsmischung destilliert (Schema 24, Route (2)). Die Aufreinigung beider Synthesen erfolgte jeweils durch eine fraktionierte Vakuumdestillation. Im nächsten Schritt wurde durch Reaktion mit Kaliumhydroxid (KOH) Chlorwasserstoff eliminiert und so eine polymerisationsfähige exozyklische Doppelbindung

generiert. Eliminierungsversuche mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) brachten hingegen kein Erfolg. Die gewünschten zyklischen Vinylacetale konnten nach Aufreinigung durch fraktionierte Vakuumdestillation in guten Ausbeuten und Reinheiten gewonnen werden (Tabelle 11). Bei der zweiten Synthesestufe war die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. So hat Toluol - welches analog bei der MDO-Synthese gerne eingesetzt wird - einen sehr ähnlichen Siedepunkt wie **ZV1**, sodass dies die destillative Aufreinigung erschweren würde, weshalb Cyclohexan das Lösungsmittel der Wahl war. Für die Synthese von **ZV3** stellte sich jedoch Hexadecan als geeignetes Lösungsmittel heraus, da hier Cyclohexan und das Produkt sich in ihrem Siedepunkt zu wenig unterscheiden, was zu Problemen bei der destillativen Aufreinigung führt.

Tabelle 11: Die Synthesen der zyklischen Vinylacetale **ZV1** bis **ZV4** und ihre Ausbeuten.

Monomer	Ausbeute 1.Stufe /%	Ausbeute 2.Stufe /%	Lösungsmittel 2. Stufe
ZV1	91	86	Cyclohexan
ZV2	42	83	n-Hexadecan
ZV3	57	53	n-Hexadecan
ZV4	93	56	Cyclohexan

Nachfolgend sind jeweils die ^1H -NMR-Spektren der zyklischen Vinylacetale **ZV1** bis **ZV4** gezeigt. Mit Buchstaben wurden jeweils die NMR-Signale den jeweiligen Atomen der Moleküle zugeordnet. Alle Signale konnten klar zugeordnet werden (Abbildung 36 bis Abbildung 39).

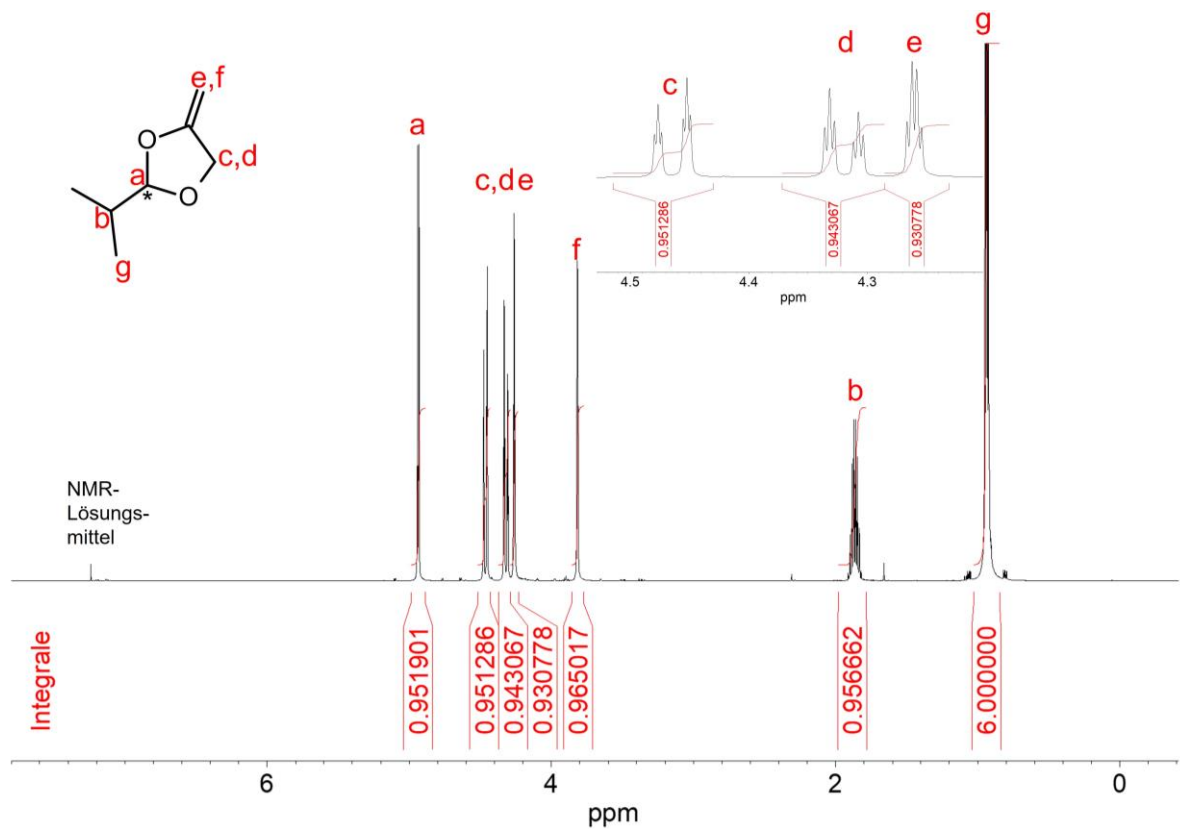


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Isopropyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan **ZV1** in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

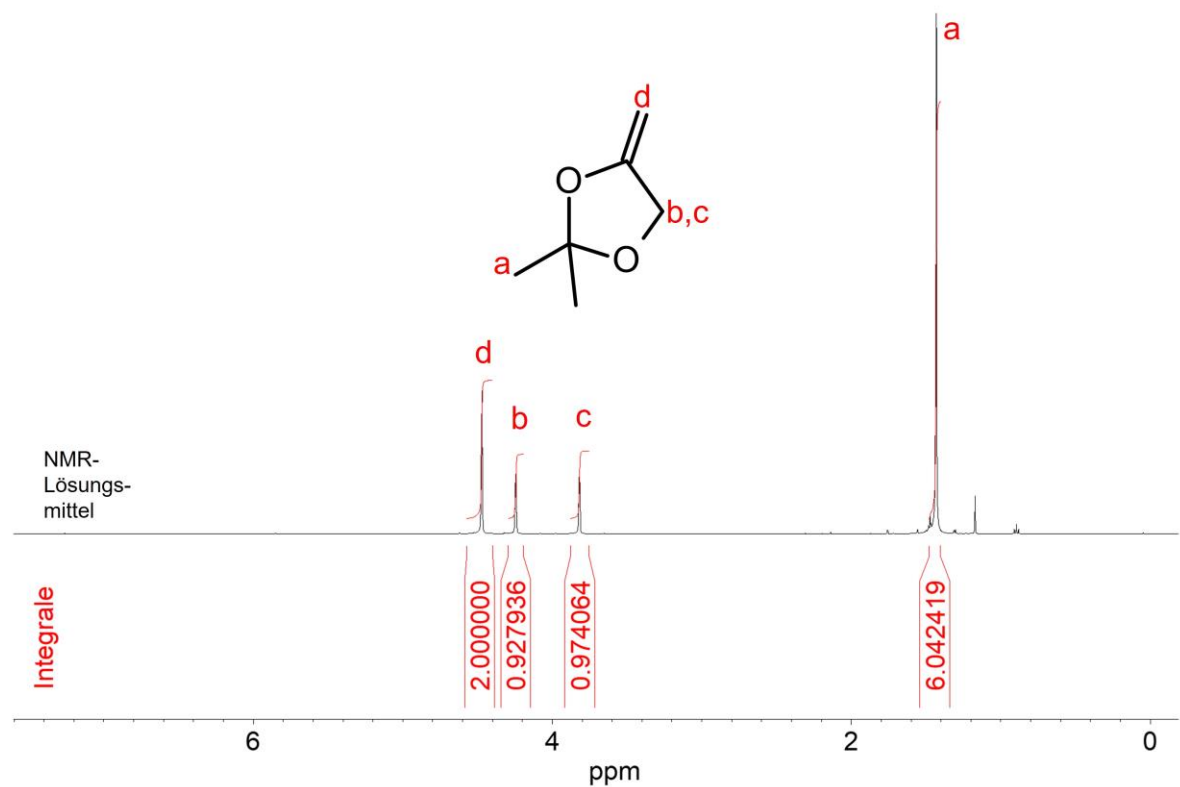


Abbildung 37: ^1H -NMR von 2,3-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan **ZV2** in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

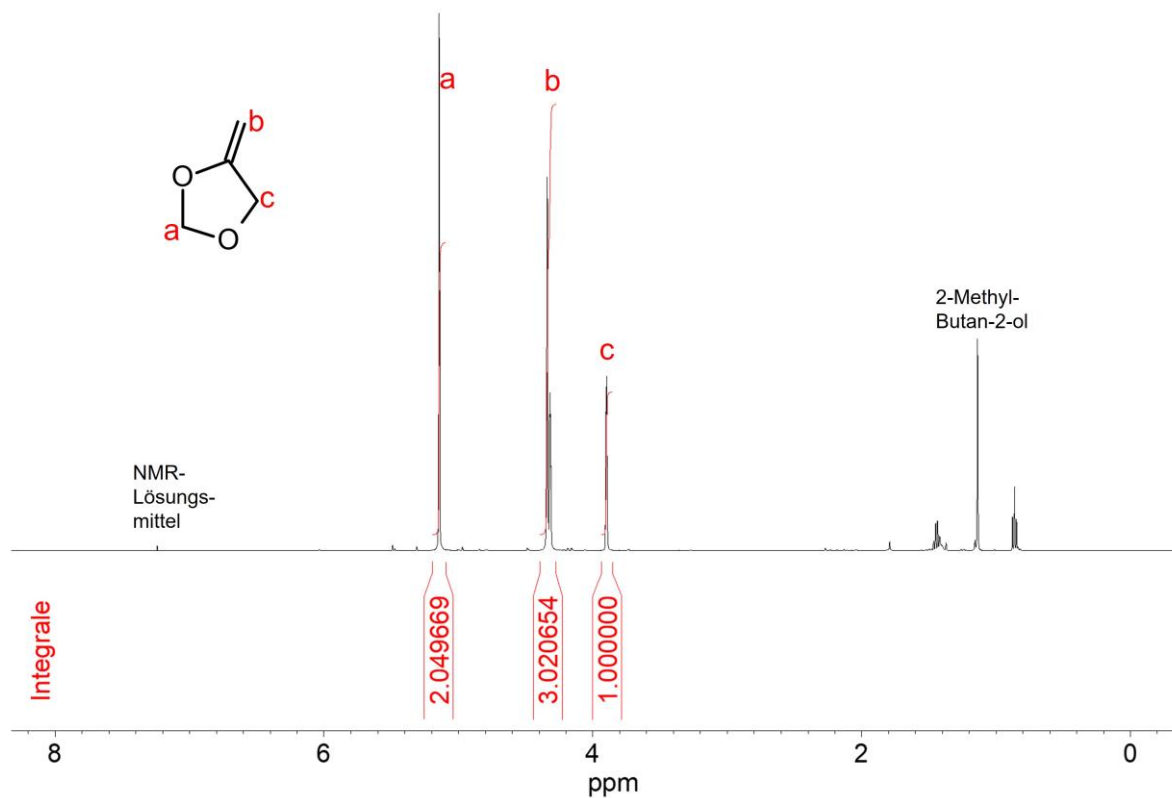


Abbildung 38: ¹H-NMR-Spektrum von 4-Methylen-1,3-Dioxolan **ZV3** in CDCl₃, Reste des bei der Synthese verwendeten Hilfsstoffes 2-Methyl-Butan-2-ol sind erkennbar. *Bildrecht hat Autor.*

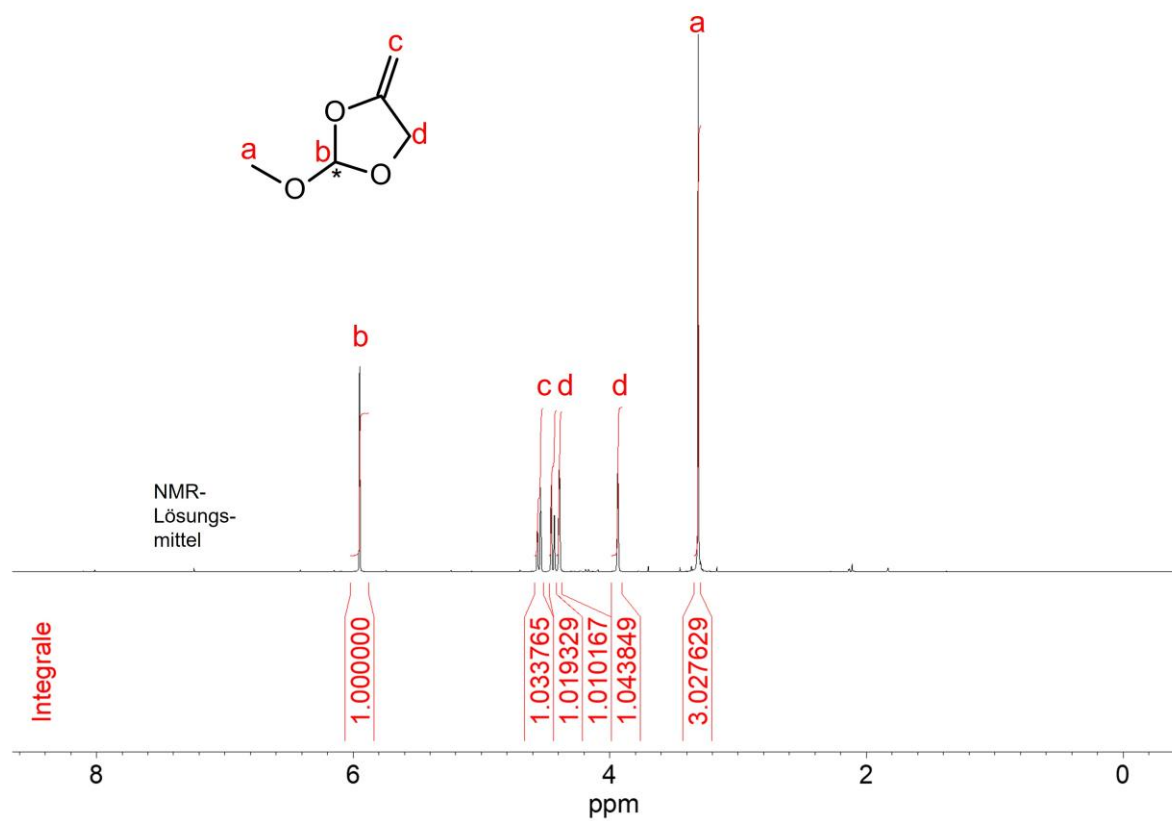
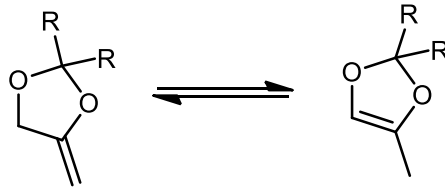


Abbildung 39: ¹H-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan **ZV4** in CDCl₃. *Bildrecht hat Autor.*

Eine *endo-exo*-Isomerisierung der exozyklischen Doppelbindung zu einem 4-Methyl-1,3-Dioxol (Schema 25), wie in der Literatur beschrieben,^[132–134] wurde bei keinem der hergestellten Monomere in ihren NMR-Spektren (Abbildung 36 bis Abbildung 39) beobachtet, so konnte insbesondere keine (zusätzliche) Methylgruppe, wie sie auf der rechten Seite von Schema 25 dargestellt ist, in den ¹H-NMR-Spektren beobachtet werden.



Schema 25: Die Isomerisierung der exozyklischen Doppelbindung zu einem 4-Methyl-1,3-Dioxol-Derivat, wie in der Literatur berichtet,^[132–134] wurde nie beobachtet. *Nachgedruckt mit Genehmigung von Springer Nature.*

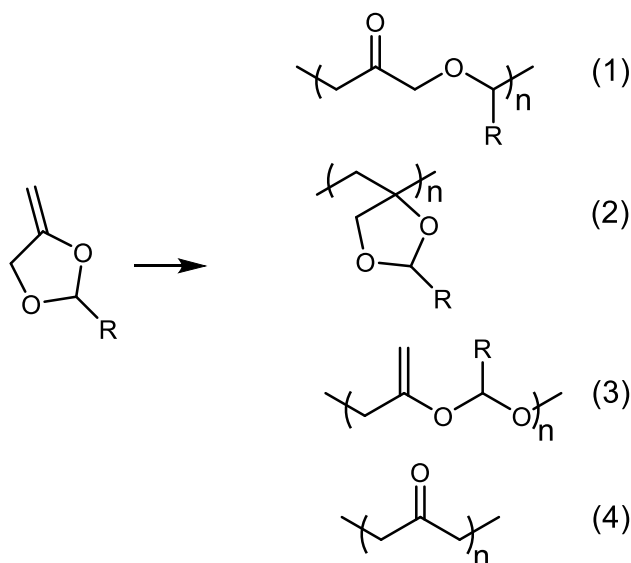
Im Gegenteil, die Monomere zeigen unter Laborbedingungen eine gute Lagerstabilität, so veränderte sich auch nach Monaten der Lagerung im Kühlschrank (5°C) nicht deren Qualität. Dies ist - wie später in Kapitel 5.5.2 folgt - aber auch möglicherweise ein erstes Anzeichen für deren generelle Reaktionsträgheit.

ZV2 wurde entwickelt, um den Einfluss einer 2,2-Disubstitution an Position 2 des Dioxolan-Ringes zu untersuchen. **ZV2** besteht, anders als **ZV1**, nicht aus einem Aldehyd, sondern ist aus Aceton synthetisiert worden. Das Monomer **ZV4** unterscheidet sich von den anderen Monomeren darin, dass das Kohlenstoffatom in Position 2 des Heterozyklus aufgrund der Methoxy-Gruppe in der Oxidationsstufe +II vorliegt, wohingegen die anderen untersuchten zyklischen Vinylacetale in der Oxidationsstufe +I vorliegen. Die Idee in der Verwendung dieses Monomers lag darin, dass bei rROP sich durch eine radikalische Polymerisation ein Polymer mit einer Polyacetal-Hauptkette bildet, welche durch Hydrolyse mutmaßlich gut bioabbaubar wäre

Die Verwendung günstiger Basischemikalien (z.B. Isobutyraldehyd, 3-Chlor-1,2-Propandiol und KOH) in Kombination mit einer einfachen Synthese, guten Ausbeuten und der Möglichkeit einer destillativen Aufreinigung lässt diese Monomere, im Gegensatz zu einer ganzen Reihe weiterer, per rROP potentiell polymerisierbaren Monomere (siehe Schema 7 in Kapitel 4.2.2), wie z.B. Spiro-Orthocarbonate, Spiro-Orthoester oder zyklischen Oxyacrylaten^[11] für den Einsatz in Polymerisationen als sehr interessant erscheinen.

5.5.2 Homopolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen

Wie bereits in Kapitel 4.2.5 dargestellt wurden in der Literatur - in Abhängigkeit der Polymerisationsbedingungen - schon verschiedenste Polymerstrukturen von zyklischen Vinylacetalen beschrieben. Grundsätzlich kommen für die Polymerisation folgende Strukturmodelle (siehe auch Kapitel 4.2.5) theoretisch in Betracht, in Schema 26 beispielhaft gezeigt.



Schema 26: Infrage kommende Strukturen (1)-(4) für die Homopolymerisation von zyklischen Vinylacetalen.^[68] Bildrecht hat Autor.

Ziel war es daher zunächst zu ermitteln, welche Strukturen unter den hier vorherrschenden Reaktionsbedingungen mit den hier synthetisierten Monomeren **ZV1-ZV4** gebildet werden. Dazu wurde zunächst die Polymerisierbarkeit der zyklischen Vinylacetale in einer Lösungs-Homopolymerisation getestet.

In dem Homopolymer von **ZV1** war in dem IR-Spektrum eine deutliche Bande im Bereich 1730 cm^{-1} erkennbar (Abbildung 40). Dies weist auf eine Keto-Gruppe hin, was zunächst auf die Strukturen (1) und (4) in Schema 26 schließen lässt.

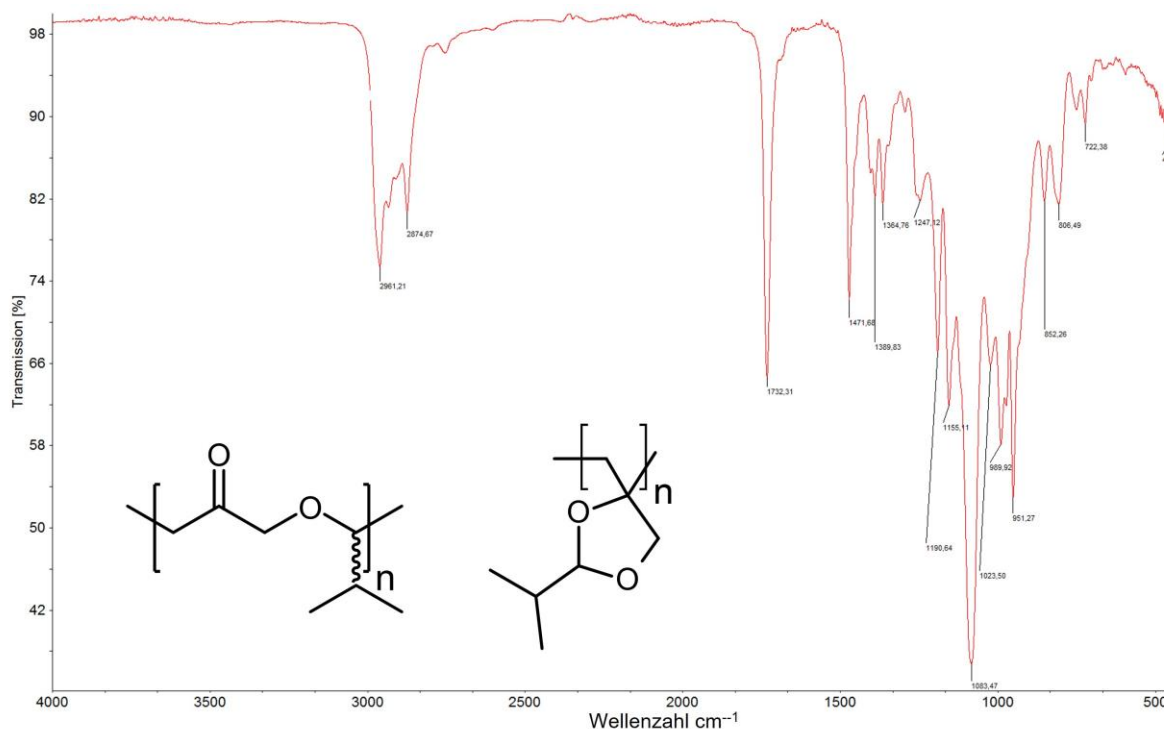


Abbildung 40: IR-Spektrum der **ZV1**-Homopolymerisation bei 80°C in Toluol mit für die rROP charakteristischen Carbonylbanden bei 1730 cm⁻¹. *Bildrecht hat Autor.*

Auch bei **ZV2-ZV4** konnten in den IR-Spektren (Abbildung 130, Abbildung 132, Abbildung 134) ein entsprechendes Signal der Keto-Gruppe im Bereich von 1720 cm⁻¹ beobachtet werden, welches auf ein Stattfinden einer rROP schließen lässt. Für eine tiefergehende Strukturanalyse muss auf die NMR-Spektroskopie zurückgegriffen werden.

Für die ¹H-NMR-Aufnahmen wurde für die **ZV1-ZV4**-Homopolymere auf *diffusion ordered spectroscopy*, kurz DOSY, zurückgegriffen, um Störsignale von kürzeren Oligomeren auszublenden. Mit der DOSY-Methode werden die NMR-Signale anhand der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Spezies - hier Oligomere von Polymeren- getrennt. Erschwerend blieb jedoch für die Auswertung, dass, wie für die freie radikalische Polymerisation typisch, sehr breite Peaks erhalten wurden (Abbildung 41). Eine quantitative Interpretation ist daher mit Ungenauigkeiten verbunden.

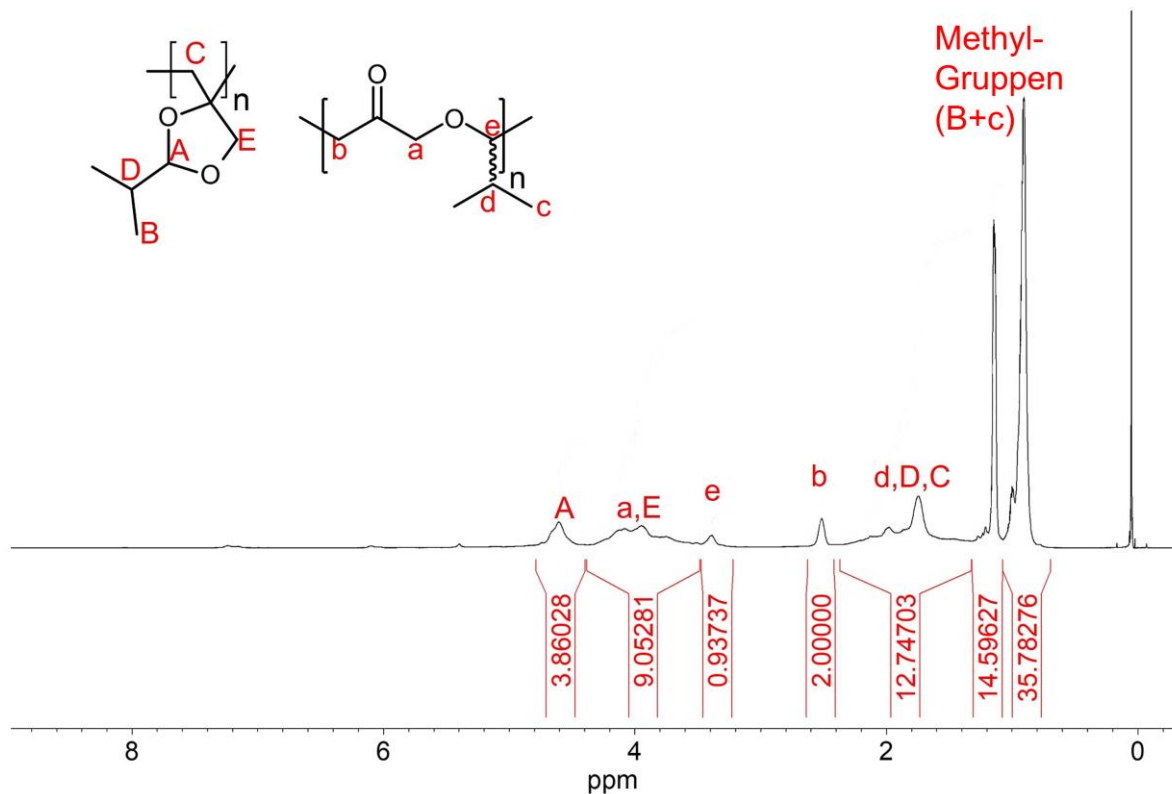


Abbildung 41: ^1H -DOSY-NMR Spektrum eines **ZV1**-Homopolymers ($M_w = 0.8 \text{ kg/mol}$ (GPC, THF)) hergestellt bei 100°C , in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

Bei allen ^1H -NMR-Spektren der Homopolymere (Abbildung 41 für **ZV1** sowie Abbildung 43 für **ZV2**, Abbildung 45 für **ZV3** und Abbildung 47 für **ZV4** in Kapitel 9.3.2) wurden die Signale, die dem rROP-Produkt zuzuordnen sind, jeweils mit kleinen Buchstaben markiert und die Signale, die dem Polymerisationsprodukt unter Ringerhalt zuzuordnen sind, mit großen Buchstaben markiert.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen im Falle von **ZV1** klar die Isopropylgruppe (Signale *B* und *c*, Abbildung 41), bei **ZV2** die beiden Methylgruppen (Signale *C* und *c*, Abbildung 43) und bei **ZV4** die Methoxygruppe (Signale *a* und *A*, Abbildung 47). Alle anderen Signale wurden basierend auf Simulationen mit der *ChemDraw*-Software zugeordnet.

Eine radikalische Polymerisation von **ZV1-ZV4** kann generell zu mehr als nur einer Struktur führen (siehe Schema 26). Die Ring-öffnende Polymerisation kann durch die Anwesenheit von Keto-Gruppen in den jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren belegt werden (Abbildung 42 bis Abbildung 48).

Das Vorhandensein von mehr als einer Struktur während der Polymerisation von **ZV1** wurde durch die sich überlappenden Peaks und die Beobachtung von mehr als einem Isopropyl-Peak im ^1H -NMR deutlich. Die Peaks von $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ (markiert als *b*) und $-\text{OCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ (markiert als *e*) aus der ringgeöffneten Struktur (1) von **ZV1** zeigten keine überlappenden Peaks. Die Peakfläche von *e* zu *b* ist im Verhältnis $\sim 2:1$, wie es für die ringgeöffnete Wiederholungseinheit von Struktur (1)

erwartet wird. Die als *A* (-OCHO(CH(CH₃)₂)- gekennzeichneten Protonen wurden bei ppm 4.6 von der ringgeöffneten Struktur (2) beobachtet. Der Vergleich der Peakflächen der Signale *e* (1H) oder *b* (2H) mit *A* (1H) führte beide zu der Schlussfolgerung, dass das molare Verhältnis der Strukturen (1) und (2) ~ 1 : 3.9 ist.

Die kombinierte Peakfläche der überlappenden Peaks der Strukturen (1) und (2) im ppm-Bereich 3.6 – 4.3 (Signale *a* (2H) und *E* (2H)) und 1.6 – 2.2 (Signale *C* (2H), *d* (1H), *D* (1H)) bestätigte ebenfalls das Vorhandensein von ringgeöffneten und ringgeschlossenen Strukturen (1) und (2) von **ZV1**, wobei (1) etwa im Verhältnis 1:~3.9 vorliegt. Das Verhältnis von Struktur (1) zu Struktur (2) konnte auch aus den Signalen *c* (6H) und *B* (6H) berechnet werden, allerdings spielen hier aufgrund der kurzen Kettenlängen in Homopolymeren die Kettenenden, die in PPV-initiierten Polymeren aus jeweils 3 Methylgruppen (9H) bestehen, eine Rolle. Struktur (3) mit einer Doppelbindung ist in vernachlässigbar geringer Menge vorhanden, da der charakteristische Peak bei ppm ~ 5.3 von -OCHO(CH(CH₃)₂)- vernachlässigbar klein ist. Das Fehlen des Peaks bei ~ ppm 2.7 schließt das Vorhandensein der Struktur (4), die durch eine Eliminierungsreaktion, wie es in der Literatur^[70,74,78,104,135] bei der radikalischen Polymerisation einiger anderer zyklische Acetale beobachtet wurde, entstanden sein könnte, aus.

Alle Peaks der Strukturen (1) und (2) werden auch im ¹³C-NMR (Abbildung 42) zugeordnet. Das Fehlen einer Doppelbindung (ppm 160), die von der Struktur (3) stammt, wurde ebenfalls durch ¹³C-NMR bestätigt.

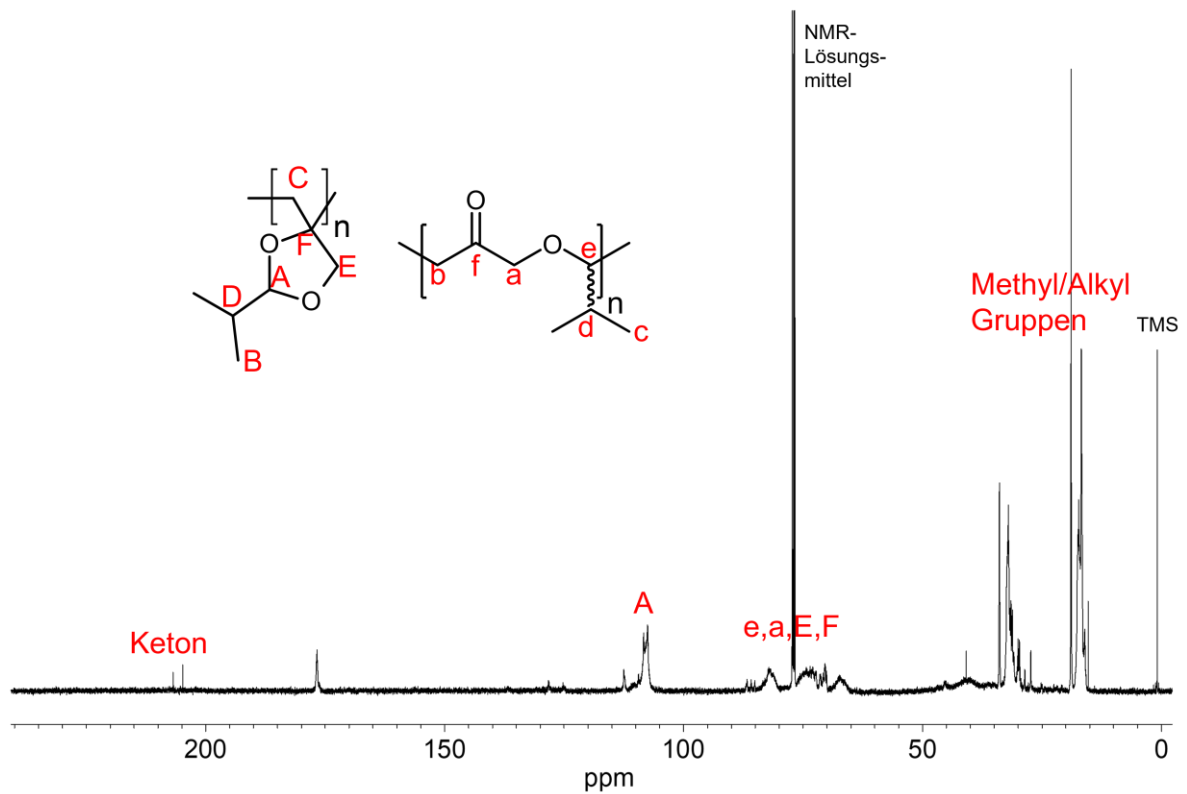


Abbildung 42: ^{13}C -NMR-Spektrum eines **ZV1**-Homopolymers ($M_w = 0.9 \text{ kg/mol}$ (GPC, THF)) hergestellt bei 80°C in einer Lösungspolymerisation, gemessen in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

Auch bei den anderen Homopolymeren von **ZV2-ZV4** war eine Polymerisation als Kombination einer Vinyladditions- und rROP (Strukturen (1) und (2) in Schema 26) zu beobachten, was sich in den entsprechenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren abzeichnet (Abbildung 44 bis Abbildung 48).

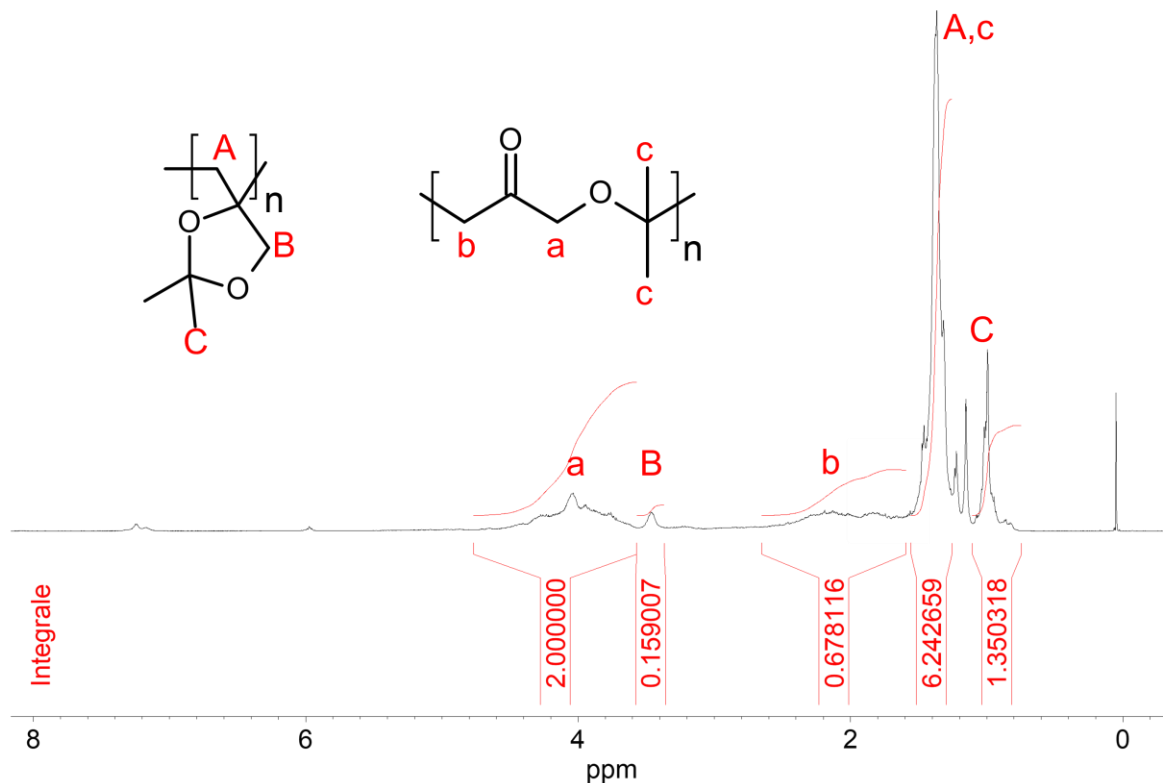


Abbildung 43: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von **ZV2** in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

So kann im ^1H -NMR Spektrum von **ZV2** die Struktur $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ (markiert als *b*) im Bereich von 2.1 ppm ausgemacht werden, welches auf eine rROP hinweist. Wird dieses Signal in das Verhältnis zu dem Signal *B* bei 3.5 ppm gesetzt, welches der Struktur (2) in Schema 26 zuzuordnen ist, ergibt sich ein Verhältnis von $1:\approx 4.6$ von Struktur (2) zu Struktur (1). Ein Verhältnis von $1:\approx 4.3$ von Struktur (2) zu Struktur (1) ergibt sich mit folgendem Zusammenhang:

$$\frac{Ac - \frac{C}{3}}{C}$$

Damit wäre der Anteil an rROP bei **ZV2** deutlich größer als bei **ZV1**. Durch das Fehlen eines Signales bei ≈ 2.7 ppm kann eine Polymerisation unter Eliminierung (Struktur (4) in Schema 26)) ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein oder Abwesenheit von Struktur (3) kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums nicht beurteilt werden, da alle in Frage kommenden Signale sich mit denen der Struktur (1) überlagern. Dazu muss das ^{13}C -NMR-Spektrum des **ZV2**-Homopolymers herangezogen werden (Abbildung 44).

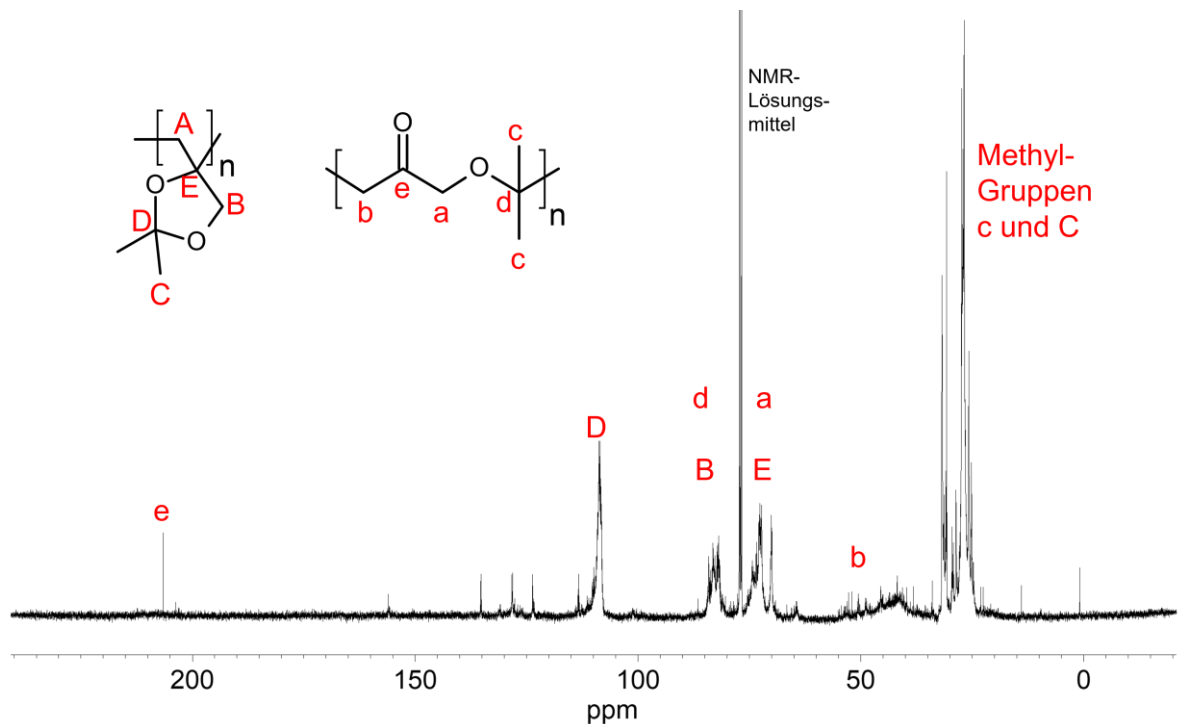


Abbildung 44: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZV2 (polymerisiert bei 80°C in Toluol) in CDCl_3 .
 Bildrecht hat Autor.

Durch das Fehlen von Signalen bei ≈ 100 ppm und 157 ppm kann die Existenz einer Doppelbindung und somit Struktur (3) aus Schema 26 ausgeschlossen werden. Das ^{13}C -NMR Spektrum belegt vielmehr durch die Signale e und D auch hier das vornehmliche Vorhandensein der Strukturen (1) und (2).

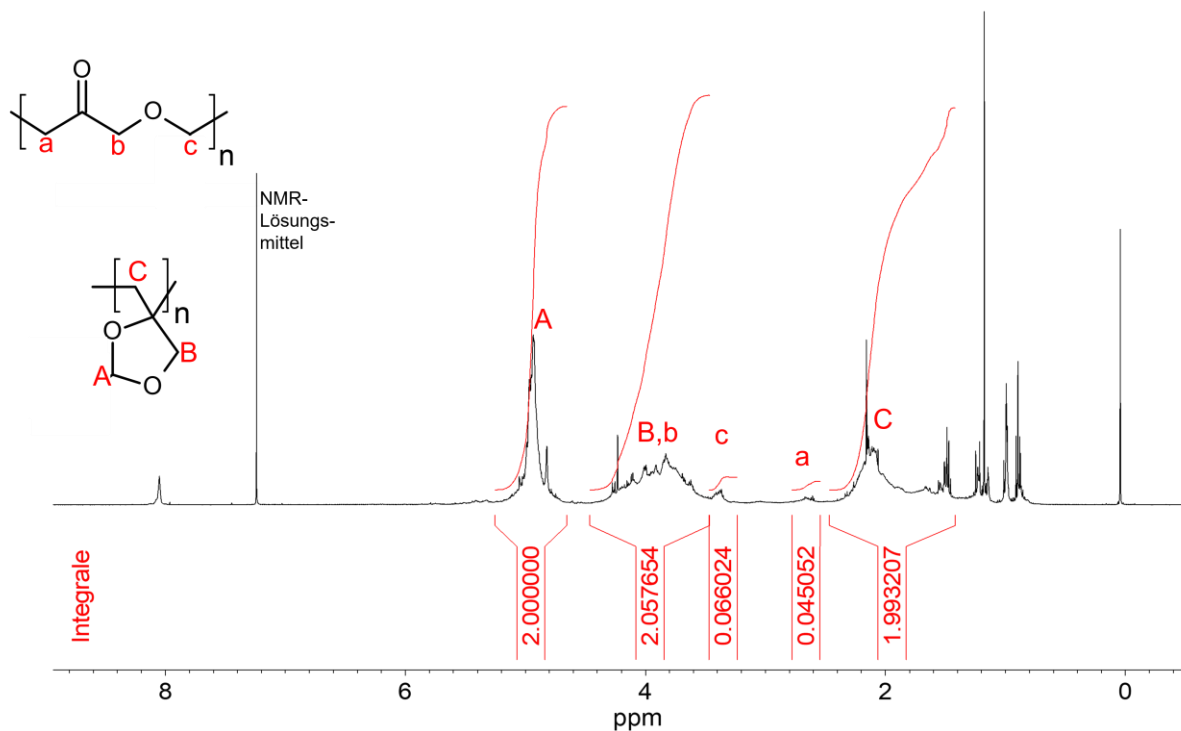


Abbildung 45: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **ZV3** in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

Bei dem **ZV3**-Homopolymer wurde nahezu nur Struktur (2) (siehe Schema 26) beobachtet. Belegbar ist dies durch das sehr ausgeprägte Signal A bei ≈ 5.0 ppm, welches der Polymerisation unter Ringerhalt zuzuschreiben ist. Signale *a* und *c* bei 2.5 und 3.5 ppm sind hingegen nur sehr schwach ausgeprägt. Es ergibt sich somit ein Verhältnis von 1:30 oder 1:45 von Struktur (1) zu Struktur (2). Der Anteil an rROP ist somit deutlich geringer ausgeprägt. Eine Struktur (3) würde ein Acetal-Proton aufweisen und somit ein Signal im Bereich von 6.0 ppm verursachen. Dies ist in Abbildung 45 jedoch nicht erkennbar. Eine Polymerisation unter Eliminierung (Struktur (4)) würde sich mit dem Signal *a* von Struktur (1) überlagern. Da eine Keto-Gruppe bei 210 ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 46) erkennbar ist, lässt sich nicht genau sagen, ob neben der Struktur (1) auch eine Struktur (4) vorliegt.

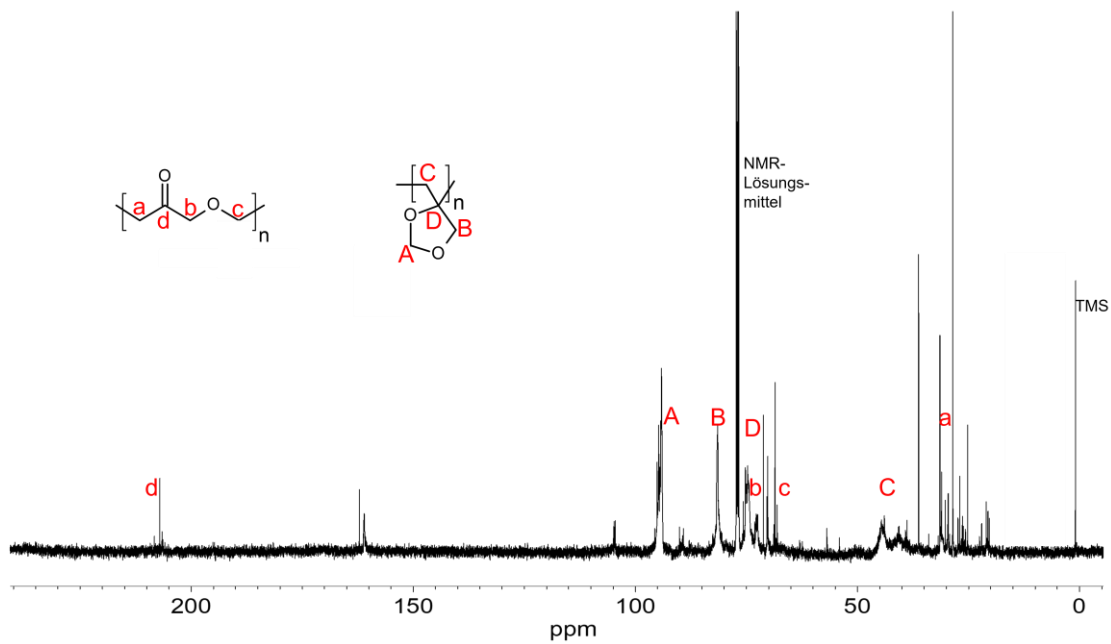


Abbildung 46: ^{13}C -NMR-Spektrum von **ZV3** in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

Das ^1H NMR-Spektrum des Homopolymers von **ZV4** (Abbildung 47) zeigte überraschend die Anwesenheit von ringgeöffneten Einheiten (Struktur (1)) als Hauptprodukt. Die Signale bei ppm 5.6 (*b*, $-\text{O}(\text{CH}(\text{OCH}_3)-)$) waren sehr signifikant. Berücksichtigt man die Flächen unter dem charakteristischen Peak der Struktur (1) (ppm 5.6, *b*) und die Methoxyprotonen bei ppm 3.3, so ergibt sich ein Vorhandensein der Strukturen (2) und (3) in weniger als 1 mol%.

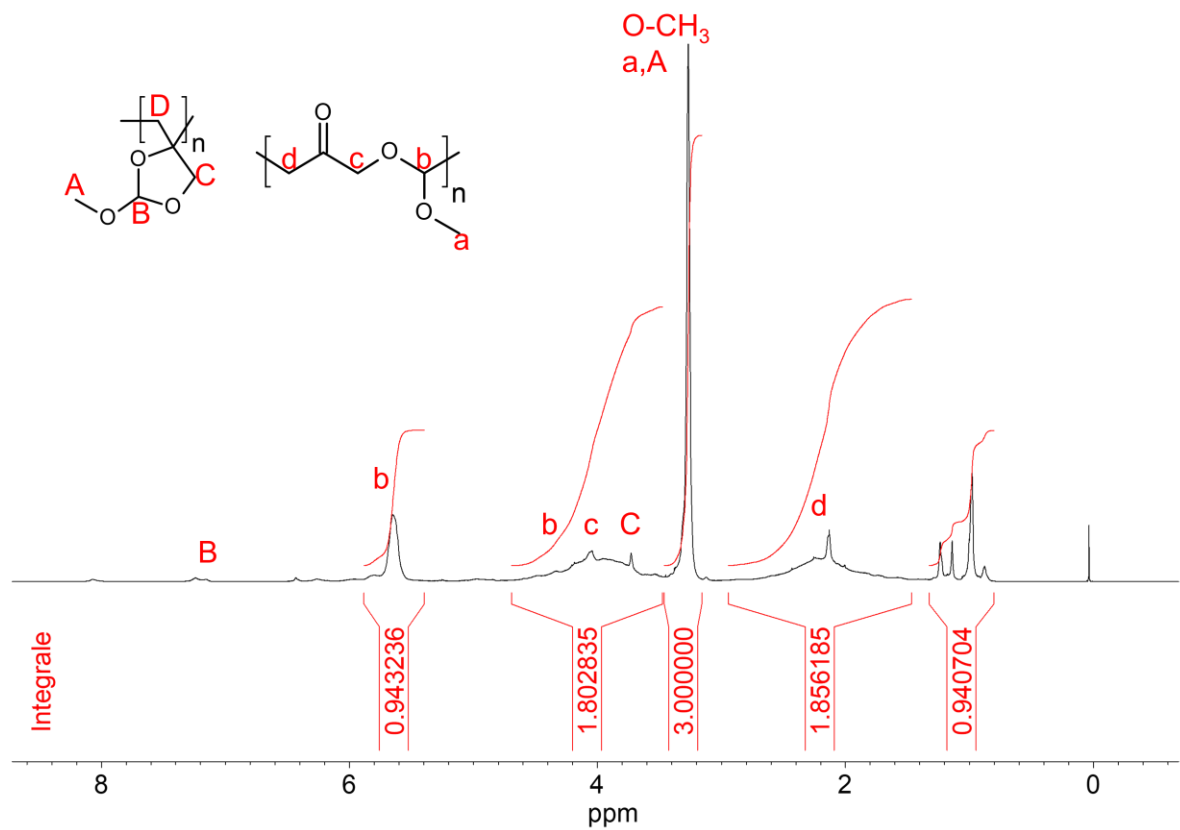


Abbildung 47: ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 eines **ZV4**-Homopolymers hergestellt bei 80°C in Toluol, Molekulargewicht 1.1 kg/mol. *Bildrecht hat Autor.*

Die ringgeöffneten Einheiten in **ZV4** zeigten auch im ^{13}C -Spektrum (Abbildung 48) alle charakteristischen Peaks (ppm 115 (*b*, $-\text{O}(\text{CH}(\text{OCH}_3)-)$), ppm 205-207 (*e*, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$), ppm 71 (*c*, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}-$) und ppm 55 (*a*, $-\text{OCH}_3$). Das Vorhandensein der Strukturen (2) und (3) in einem **ZV4**-Homopolymer wurde auch durch Peaks angezeigt, die von der Doppelbindung bei ppm 160 und ppm 120-130 stammen, und durch eine ringförmige Struktur bei 122 ppm.

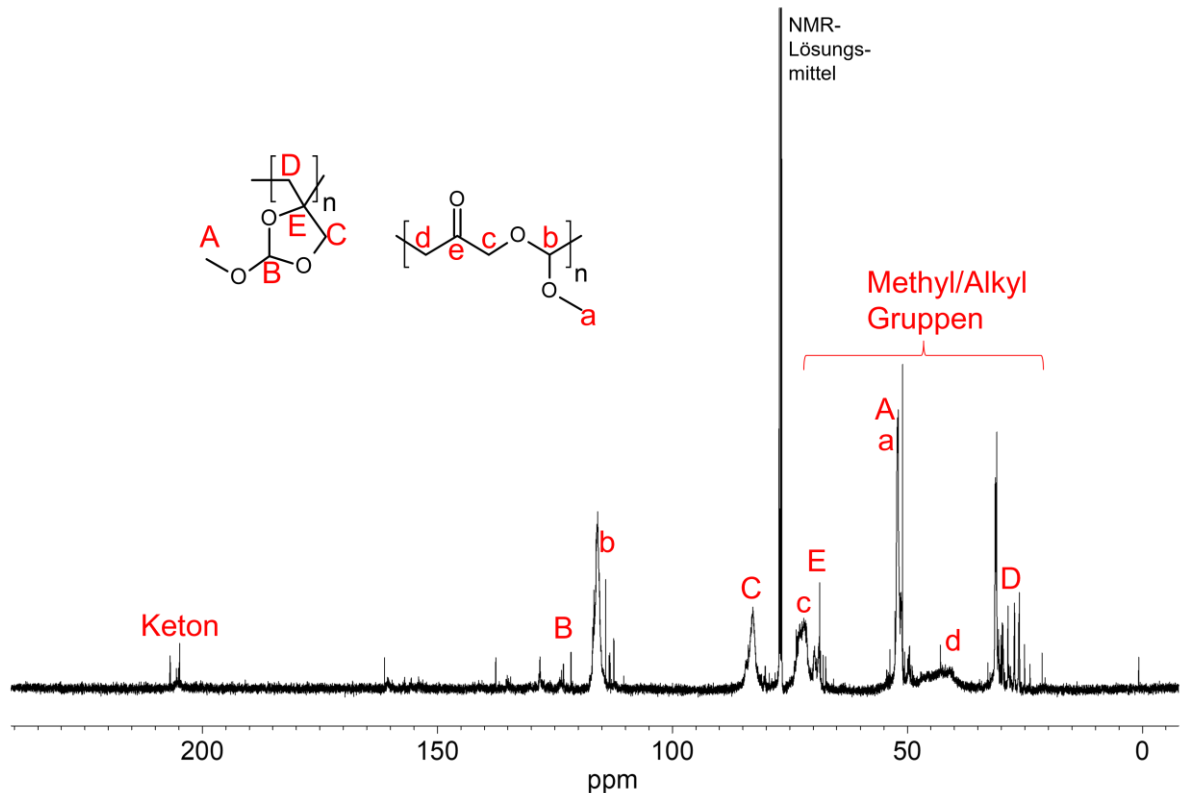


Abbildung 48: ^{13}C -NMR Spektrum in CDCl_3 eines **ZV4**-Homopolymers hergestellt bei 80°C in einer Lösungspolymerisation, Molekulargewicht 1.1 kg/mol. *Bildrecht hat Autor.*

Die nicht den Polymeren zuordenbaren Signale in den ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren der Homopolymere von **ZV1-ZV4** werden den Initiatorresten (hier tert-Butyl Peroxypivalat (PPV)), die die Kettenenden terminieren, zugeordnet. Dies fällt insbesondere deshalb ins Gewicht, da die entsprechenden Polymere sehr kurzketzig sind. Zusätzliche Signale können auch durch kürzere Oligomere verursacht werden. Wie in einem später folgenden Abschnitt gezeigt werden konnte, wurden die Produkte aufwendig getrocknet, VOCs (volatile organic compounds) waren nur im ppm-Bereich nachweisbar, sodass Verunreinigungen durch niedermolekulare Verbindungen als Verursacher der zusätzlichen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu vernachlässigen sind.

In der nachfolgenden Tabelle 12 sind die Ausbeuten, Molgewichte M_w , Glasübergangstemperaturen T_g sowie der Anteil an Ringöffnung der untersuchten Homopolymere **ZV1**, **ZV2** und **ZV4**, hergestellt unter jeweils denselben Polymerisationsbedingungen, zusammengefasst.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Homopolymerisationen von **ZV1**, **ZV2** und **ZV4**, jeweils polymerisiert für 24 h bei 80°C in 5 g Toluol mit 5 mol% PPV als Initiator.

Homopolymer	Ausbeute /%	M _w ¹	T _g ² /°C	Berechnung Struktur (1) zu (2) in ¹ H-NMR	Verhältnis Struktur (1) zu (2) ³
ZV1	20	0.9	-21	$\frac{B}{c}$	1 : 2.5
ZV2	10	0.7	+2	$\frac{Ac - \frac{C}{3}}{C}$	4.3 : 1
ZV4	26	1.1	+4	$\frac{B}{b}$	Quantitativ (1)

¹ bestimmt mittels GPC mit Polystyrol-Standard in THF

² bestimmt mittels DSC

³ bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

ZV3 hingegen wurde für 24 h bei 65°C mit 1 mol% PPV in Masse polymerisiert, es resultierte eine Ausbeute von 8 %, ein Molgewicht von 1.4 kg/mol, ein T_g von +5 °C und ein Verhältnis von Struktur (1) zu Struktur (2) (siehe Schema 26) von 1 : 30.

Auffallend ist, dass die Monomere, die aus einem Aldehyd synthetisiert wurden (**ZV1**, **ZV3**), eine deutlich geringere Tendenz zur rROP zeigen als dasjenige, welches aus einem Keton (**ZV2**) besteht bzw. über eine Methoxy-Gruppe verfügt (**ZV4**). Besonders **ZV3** scheint nahezu keine Polymerisation unter Ringöffnung einzugehen. Die Substitution an Position 2 des Dioxolan-Rings scheint damit einen sehr großen Einfluss auf den Grad an Ringöffnung zu haben, ursächlich dafür könnte sein, dass bei der rROP die entstehenden Radikale durch die verschiedenen Substituenten unterschiedlich gut stabilisiert werden. Die Molekulargewichte sowie die Ausbeuten waren jedoch in allen Fällen ähnlich niedrig, die Anzahl der Wiederholungseinheiten bewegt sich im einstelligen Bereich.

Durch diese Polymerisationen konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung zu Homopolymeren prinzipiell möglich ist, die resultierenden Ausbeuten und Molekulargewichte sind jedoch sehr gering. Der These aus der Literatur^[100], dass sich mit H- und 2-Monoalkyl-substituierten zyklischen Vinylacetalen keine Homopolymere erzeugen lassen, kann somit entgegeng gehalten werden, dass sich bei der Polymerisation zumindest Oligomere bilden. Der Grad an Ringöffnung sowie das resultierende Molekulargewicht ist, wie bereits in Kapitel 4.2 behandelt, abhängig von der Reaktionstemperatur, der Initiatorkonzentration und der Reaktionsführung. Daher wurden mit **ZV1** (Tabelle 13) und **ZV4** (Tabelle 14) weitere Polymerisationen durchgeführt, bei denen die Temperatur und die Initiatormenge variiert wurden.

Tabelle 13: Ergebnisse der Homopolymerisationen von **ZV1** bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Experiment	Initiatorkonz. /mol% bez. auf ZV1	Polymerisationstemperatur /°C	Ausbeute /% d.Th.	M _w /g/mol ¹	Anteil Struktur (1) zu (2) ²
a) ⁴	5	100	14	0.8	1 : 3.3
b) ⁴	5	80	20	0.9	1 : 2.5
c) ⁴	5	40	---	n.b.	n.b.
d) ³	3	80	12	0.7	1 : 7.3
e) ³	2	60	4	0.8	1 : 4.0
f) ³	0.1	65	3	0.9	1 : 1.5

¹ bestimmt mittels GPC in THF mit Polystyrol-Standard

² bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie aus dem Verhältnis der Signale B/c

³ in Masse

⁴ in Lösung, jeweils 5 g Toluol

Tabelle 14: Ergebnisse der Homopolymerisationen von **ZV4**.

Experiment	Initiatorkonz. /mol% bez. auf ZV4	Polymerisationstemperatur /°C	Ausbeute /% d.Th.	M _w /g/mol ¹	Anteil Struktur (1) zu (2) ²
a) ⁴	5	80	26	1.2	19 : 1
b) ⁴	5	40	1	3.9	11.5 : 1
c) ³	3	80	17	1.2	13.3 : 1
d) ³	1.5	80	3	1.4	15.6 : 1
e) ³	2	110	27	2.4	6.1 : 1
f) ³	0.1	65	4	1.3	3.8 : 1

¹ bestimmt mittels GPC in THF mit Polystyrol-Standard

² bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie aus dem Verhältnis der Signale B/b

³ in Masse

⁴ in Lösung, jeweils 5 g Toluol

In diesen verschiedenen Polymerisationsansätzen Tabelle 13 und Tabelle 14 wurde versucht, durch Variation der Initiatorkonzentration und der Reaktionstemperatur das Molekulargewicht zu

erhöhen. Jedoch blieb dies unabhängig der gewählten Parameter auf einem sehr niedrigen Niveau. Einzig bei dem Versuch b) mit **ZV4** – Polymerisation bei 40°C - konnte eine signifikante Steigerung des Molekulargewichtes beobachtet werden, einhergehend jedoch mit einer deutlich niedrigeren Ausbeute. Unter denselben Reaktionsbedingungen konnte mit **ZV1** kein Polymer isoliert werden (Versuch c)). Durch eine Verringerung der Initiatorkonzentration konnten somit insgesamt keine längeren Polymere generiert werden. Die Ursachen für die geringen Molekulargewichte von Homopolymeren von zyklischen Vinylacetalen konnten nicht abschließend geklärt werden.

In einem späteren Kapitel (5.5.5.1) kann gezeigt werden, dass sich die Monomere **ZV1** und **ZV4** unter erhöhten Temperaturen (80-110 °C) sehr langsam zersetzen, im Falle von **ZV1** unter anderem zu Isobutyraldehyd und Hydroxyaceton. Inwieweit diese thermischen Zersetzungsprodukte auf die Polymerisation einen Einfluss haben könnte wurde in Kapitel 5.5.2 untersucht. Die Initiatorkonzentration hat eine Auswirkung auf die Ausbeute an Polymer. Je höher die Initiatorkonzentration, desto besser wird die Ausbeute (Vergleich Experiment b) mit c) bei **ZV1**; Vergleich Experiment a) mit c) bei **ZV4**). Bei **ZV4** sind die Ausbeuten unter denselben Bedingungen jeweils besser als bei **ZV1**.

Verglichen mit **ZV1** sind die Anteile an ringgeöffneten Wiederholungseinheiten bei Homopolymeren von **ZV4** deutlich größer. Dies liegt vermutlich daran, dass das entsprechende Radikal, welches sich bei der Ringöffnung bildet, durch die Methoxygruppe durch dessen +M- Effektes stabilisiert wird. Zwischen dem Anteil an Ringöffnung und der Polymerisationstemperatur konnte keine klare Korrelation gefunden werden. Bei **ZV4** ist der Anteil an Ringöffnung bei 80°C nur geringfügig höher wie bei der Polymerisation, die bei 40°C durchgeführt wurde. Bei **ZV1** wurde sogar ein gegenläufiger Trend beobachtet (Versuche a) und b)). Und dass, obwohl als Hypothese angenommen werden darf, dass je höher die Temperatur, desto mehr thermodynamisch bevorzugte Wiederholungseinheiten mit Ringöffnung gebildet werden.

Die geringen Molekulargewichte der Polymerisationsprodukte erschwerten auch deren Aufreinigung: Während sich die Polymerisationsprodukte in jedem gängigen Lösungsmittel - von Methanol bis Cyclohexan - sehr gut lösten, konnte kein Fällungsmittel gefunden werden, mit dem sich die Produkte durch Umfällen aufreinigen ließen. Auch Wasser eignete sich nicht als Fällungsmittel. Auch der Einsatz einer Polymer-HPLC brachte keinen Erfolg. Im entsprechenden Chromatogramm der Polymer-HPLC waren abgesehen von dem eingesetzten Laufmittel Aceton zwar keine niedermolekularen Verunreinigungen zu erkennen, in der Gelpermeationschromatographie (GPC) jedoch eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung

ohne Auftrennung in einen nieder- und hochmolekularen Bereich, der eine präparative Aufreinigung ermöglichen würde.

Als einzige Methode, Restmonomer und andere Verunreinigungen zu beseitigen, verblieb die Trocknung über mehrere Tage im Vakuumtrockenschrank. Eine Analyse der aus der Polymerprobe flüchtigen organischen Substanzen (VOC, volatile organic compounds) per GC-MS konnte bestätigen, dass nach der Trocknung kein Restmonomer oder andere niedermolekulare Verbindungen in nennenswerten Mengen mehr in den Proben enthalten waren. So konnten bei dem Versuch d) von **ZV1** nur 145 ppm Isopropanol und 365 ppm Aceton nachgewiesen werden sowie qualitativ, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze 2-Methylpropionaldehyd, 2-Methylpropionsäure, Tetramethylsuccinonitril (Hauptspaltprodukt des Azo-Initiators AIBN), 1,4-Butandiol-diacetat sowie Strukturen, die vermutlich Oligomere des Monomers **ZV1** sind, mit z.T. Resten des Initiators AIBN. Von dem in Experiment c) mit **ZV4** hergestellten Polymer wurde auch eine VOC-Analyse durchgeführt. Es konnten 510 ppm Methanol, 230 ppm Aceton sowie im ppm-Bereich 1-Hydroxy-2-Propanon, **ZV4**, Tetramethylsuccinonitril sowie kurzkettige Oligomere von **ZV4** nachgewiesen, aber nicht quantitativ bestimmt werden. Da es zwar möglich war, durch Trocknung nahezu alle VOCs zu entfernen, aber die Abtrennung kürzerer Oligomere unmöglich war, wurde auf die DOSY-Methode zurückgegriffen.

5.5.3 Copolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen

Im nächsten Schritt wurde das Copolymerisationsverhalten der zyklischen Vinylacetale **ZV1**, **ZV2** und **ZV4** untersucht. Wegen des sehr geringen Anteils an rROP wurde **ZV3** nicht weiter untersucht. Augenmerk lag darauf, nach Möglichkeit einen statistischen Einbau der Etherketon-Sollbruchstellen in die Copolymere bei einer gleichzeitig möglichst hohen Ausbeute sowie hohe Molekulargewichte zu erreichen. Dazu wurden die zyklischen Vinylacetale zunächst in Masse und Lösung mit Vinylacetat (VAc), n-Butylmethacrylat (nBuMeAc) und Butylacrylat (BA) untersucht.

5.5.3.1 Copolymerisationen von **ZV1**

Zunächst wurde die Copolymerisierbarkeit von **ZV1** mit Vinylacetat in Lösung untersucht. Dazu wurden Copolymerisationen bei 80°C für 24 Stunden in Toluol durchgeführt. Die resultierenden Polymere werden als **ZV1-co-VAc** bezeichnet. Das folgende NMR-Spektrum wurden erhalten:

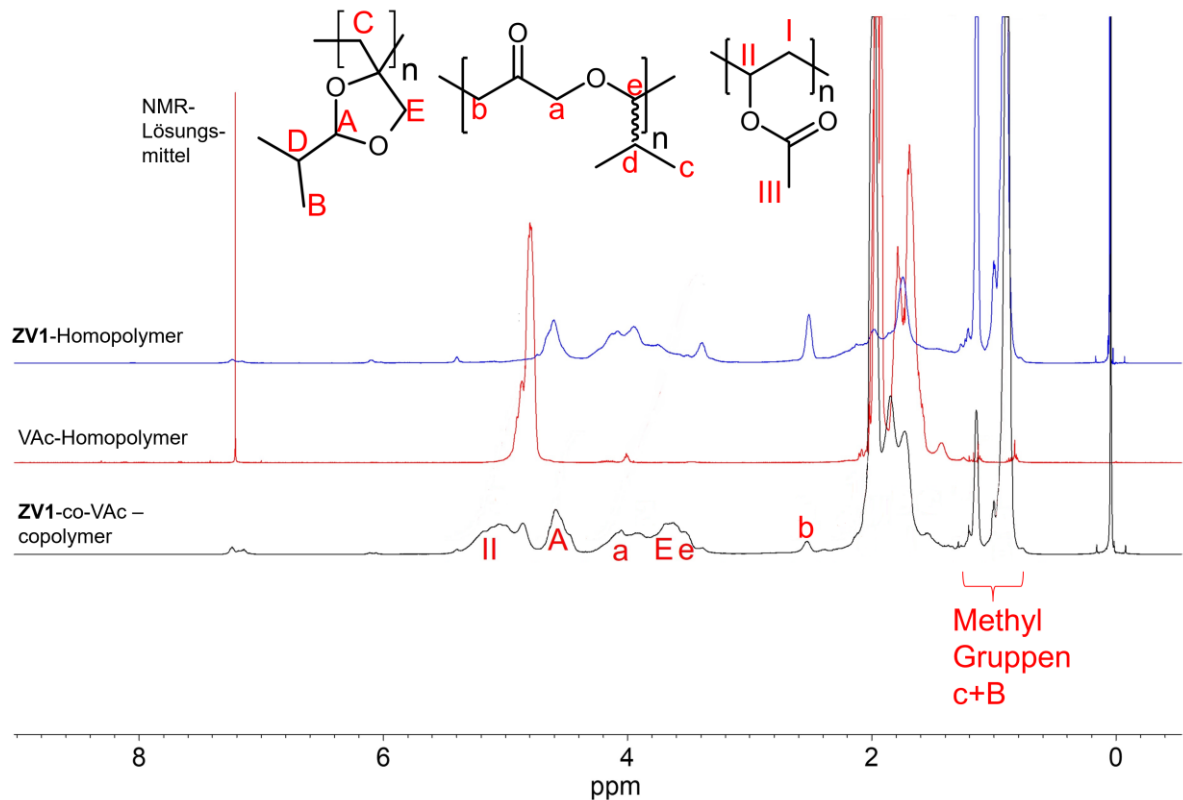


Abbildung 49: schwarz: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-**ZV1**-co-VAc (Reaktionsbedingungen: Lösungspolymerisation in Toluol, 80°C , 24 h, 5 mol% PPV, Monomerverhältnis VAc:**ZV1** 1:1) in CDCl_3 , rot: Homopolymer von **ZV1**, blau: Homopolymer von VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Das NMR-Spektrum zeigt sowohl die Signale von polymerisiertem VAc (in Abbildung 49 mit römischen Ziffern gekennzeichnet) als auch von einpolymerisiertem **ZV1**. Die Signale, die auf die Polymerisation unter Ringerhalt (1,2-Vinylpolymerisation) zurückzuführen sind, wurden in den Spektren mit Großbuchstaben, die Signale, die auf rROP zurückzuführen sind, mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Die Bestimmung der einzelnen exakten Integralwerte ist wegen der breiten überlappenden Multipletts erschwert.

Das Verhältnis von Struktur (1) zu (2) in Abbildung 49 kann durch die Peakflächen der Protonen A (1H, Struktur (2)) zur Gesamtpeakfläche der Signale a (2H), e (1H) und E (2H) (Strukturen (1) und (2)) bei 3.2-4.3 ppm durch die Beziehung

$$\frac{3A}{aEe - 2A}$$

errechnet werden. Oder alternativ, indem das Verhältnis der Isopropylgruppen c (6H) zu B (6H) zueinander ins Verhältnis gesetzt werden. Dies führt zu einem Verhältnis der Strukturen (1) zu (2) zwischen 1 : 5.1 (oberer Ausdruck) und 1 : 8.3 (Verhältnis Signale c/B). Die Unterschiede lassen sich durch Ungenauigkeiten bei den Integralgrenzen aufgrund der breiten Signale und der eng beieinander liegenden Peaks erklären. Im Bereich der Isopropylgruppensignale ($-\text{CH}_3$) von **ZV1**

weist Poly-VAc (in Abbildung 49 zum Vergleich rot hervorgehoben) keine Signale auf. Die Menge an Poly-VAc kann anhand des Signals *II* quantifiziert werden.

Der Einbau von **ZV1** (sowohl ringöffnende als auch ringbehaltene Einheiten) in Poly-VAc kann somit ausgedrückt werden durch

$$\frac{c+B}{6II+(c+B)}$$

oder durch das Verhältnis

$$\frac{aEe-\frac{b}{2}}{aEe-\frac{b}{2}+2II}$$

Daraus ergibt sich ein Anteil von 47 mol% (oberer Ausdruck) bzw. 42 mol% (unterer Ausdruck) **ZV1** im Copolymer. In der Monomermischung waren 49 mol% **ZV1** vorhanden. Dies deutet auf einen guten Einbau von **ZV1** in die Copolymerkette hin.

Die im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 49) gemachten Beobachtungen können im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 50) bestätigt werden. Sowohl die Signale von polymerisiertem VAc als auch von **ZV1** konnten im ¹³C-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Das Signal *f* (205-207 ppm) deutet auf eine Ringöffnungsreaktion hin. Die Signale *A* (128 ppm) und *e* (107-109 ppm) sind auf Acetal- (Polymerisation unter Ringbindung) bzw. Etherfunktionalität (Struktur (1)) zurückzuführen (Schema 26).

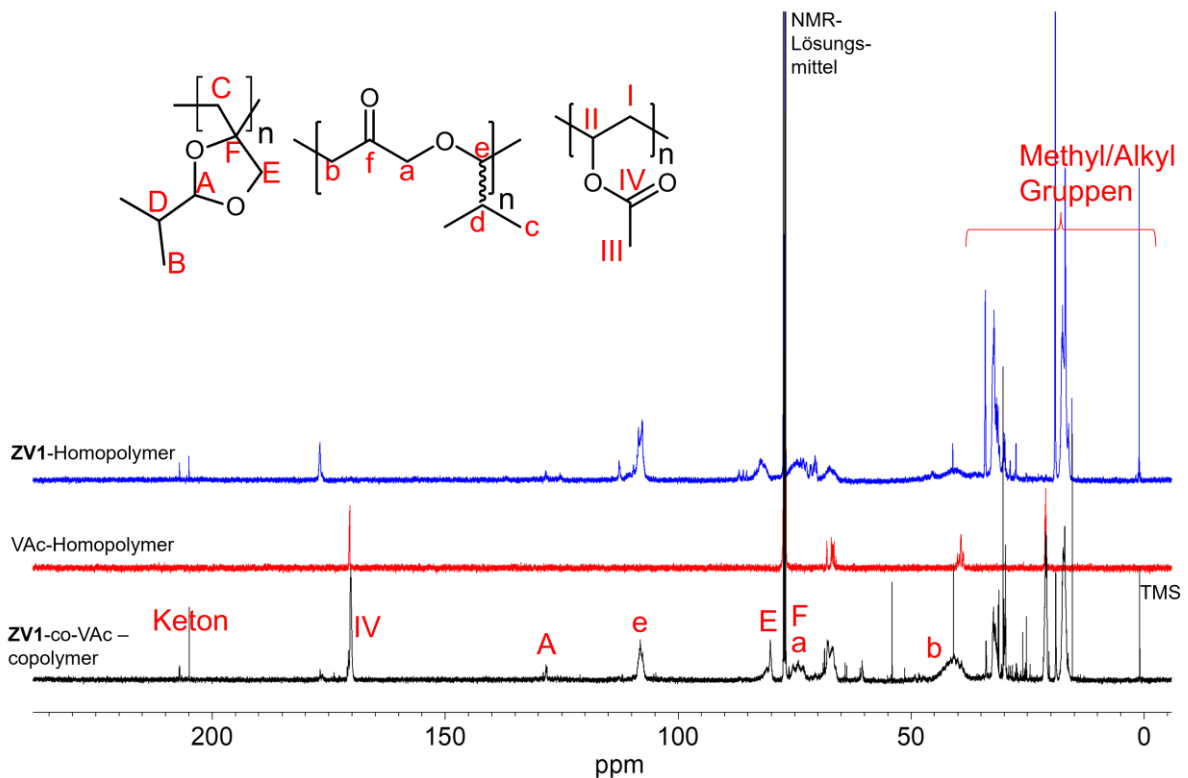


Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZV1-co-VAc in CDCl_3 (schwarz) sowie von Homo-Poly-VAc (rot) und des ZV1-Homopolymers (blau). *Bildrecht hat Autor.*

Die Signale beider Monomere konnten auch in dem IR-Spektrum nachgewiesen werden (Abbildung 136). Die DSC-Messungen (ein Beispiel in Abbildung 137) zeigen jeweils nur eine Glasübergangstemperatur (T_g), was gegen ein Blockcopolymer oder ein Polymerblend und für eine gute Copolymerisierbarkeit spricht. Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen zwischen den Homopolymeren und den Copolymeren ist jedoch schwierig, da die Homopolymere deutlich kürzere Ketten aufweisen. Die Ergebnisse der Copolymerisationen sind in Tabelle 15 zusammengefasst:

Tabelle 15: Ergebnisse der Copolymerisationsversuche von **ZV1** mit VAc (Reaktionsbedingungen: Lösungspolymerisation in Toluol, PPV als Initiator, 24 h).

Initiator /mol%	M _w /kg/mol ¹	Ausbeute /%	Gehalt ZV1 in Monomermischung /mol%	Reakt. Temp. /°C	Einbau von ZV1 /mol% ²	Verhältnis Struktur (1) zu (2) ³	T _g /°C ⁴
5	2.6	61	50	80	47	1 : 8.1	±0
5 ⁵	2.9	40	50	80	43	1 : 13.3	+2
5	5.1	36	50	40	36	1 : 24	+12
5 ⁷	3.1	47	50	80	43	1 : 32.3	+10
5	7.6	93	10	80	12 ⁶	1 : 10.1	+12
1	9.9	59	10	80	9	1 : 15.7	+25
1 ⁵	10.3	61	10	80	8	1 : 24	+32
1	5.1	20	50	80	38	1 : 13.3	+18
1 ⁵	4.1	16	50	80	41	1 : 19	+26

¹ bestimmt mittels GPC in THF mit Polystyrol-Standard

² bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verhältnis der Signale $c+B/(6I + c+B)$

³ bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verhältnis der Signale $c/(c+B)$

⁴ bestimmt mittels DSC mit 10 K/min Heizrate

⁵ AIBN statt PPV

⁶ Ein Einbau über dem theoretisch erwartbaren Wert kann durch Messungenauigkeiten und durch teilweises Verdampfen des flüchtigeren VAc's erklärt werden.

⁷ in Masse

Werden die Ergebnisse der Copolymerisation von **ZV1** mit denen der Homopolymerisation von **ZV1** (Tabelle 13) verglichen, so ist zunächst festzustellen, dass die Molekulargewichte der Copolymere alle etwa um den Faktor 5 größer sind. Auch die Ausbeuten sind deutlich erhöht. Gelingt es bei einer Reaktionstemperatur von 40°C nicht, ein Homopolymer von **ZV1** zu synthetisieren, so war die Copolymerisation bei 40°C - mit Einbau von **ZV1** - möglich. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass Copolymerisationen mit **ZV1** leichter ablaufen als deren Homopolymerisationen - was für die erdachte Anwendung als potenziell bioabbaubare oder vernetzbare Copolymere als vorteilhaft anzusehen ist. Sofern die Initiatorkonzentration 5 mol% war und die Reaktionstemperatur bei 80°C war, wurden unabhängig von dem Mischungsverhältnis von **ZV1** zu VAc ein quantitativer Einbau von **ZV1** beobachtet. Wird die Copolymerisation in Masse durchgeführt, so ist der Grad an Ringöffnung deutlich geringer, als wenn eine Lösungspolymerisation durchgeführt wird.

Jedoch waren bei allen Copolymeren der Grad an rROP signifikant geringer als bei den jeweiligen Homopolymeren. Mit VAc scheint die Polymerisation schneller abzulaufen als bei einer Homopolymerisation, dadurch wird mehr des kinetisch bevorzugten Produktes – Ringerhalt - gebildet. Konnte bei den Homopolymeren noch kein klarer Zusammenhang zwischen

Reaktionstemperatur und Grad an Ringöffnung festgestellt werden, so fand bei den Copolymeren bei 40°C signifikant weniger Polymerisation über rROP statt. Wird als Initiator AIBN anstelle von PPV verwendet (deutlich höhere Zerfallstemperatur, siehe Tabelle 1 in Kapitel 4.2.1) ergeben sich kaum Unterschiede. Die längsten Molekulargewichte wurden bei den Versuchen mit 10 mol% **ZV1** in der Monomermischung festgestellt. Mit zunehmendem VAc-Gehalt in der Monomerzusammensetzung scheint die Polymerisation besser abzulaufen. Dies wurde in einer weiteren Versuchsreihe - diesmal in einer Masse-Polymerisation - (Tabelle 16) deutlich:

Tabelle 16: Zusammenhang zwischen **ZV1**-Gehalt des Copolymers und Kettenlänge des Copolymers (Reaktionsbedingungen: 70°C, 1 h, 0.5mol% AIBN, Masse).

ZV1 -Anteil im Copolymer ³	ZV1 -Anteil in der Monomermischung /mol%	Verhältnis Struktur (1) zu (2) ²	M _w ¹ /kg/mol
57	57	1 : 15.7	2.7
42	40	1 : 24	5.6
26	26	1 : 15.7	9.0
10	12	1 : 24	20.3

¹ ermittelt mittels GPC mit Polystyrol-Standard in THF

² ermittelt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verhältnis der Signale $c/(c+B)$

³ bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verhältnis der Signale $c+B/(6II + c+B)$

Je mehr **ZV1** eingesetzt wird, desto kürzer werden die Kettenlängen. Dies sind, nach bestem Wissen, die ersten Beispiele für ein Copolymer bestehend aus Vinylacetat und einem zyklischen Vinylacetal, welches teilweise radikalisch unter Ringöffnung polymerisiert ist.

Als nächstes wurde die Copolymerisierbarkeit von **ZV1** mit n-Butylmethacrylat (nBuMeAc) untersucht. Auch mit nBuMeAc war es möglich, mit **ZV1** ein Copolymer zu synthetisieren (Reaktionsbedingungen: Masse, 0.9 mol% AIBN, 3,5 h, 80°C, Ausbeute: 28 % d.Th. nach zweimaligen Umfällen). Die Polymerisation verlief rasch, und schon nach kurzer Zeit bildete sich ein Polymer.

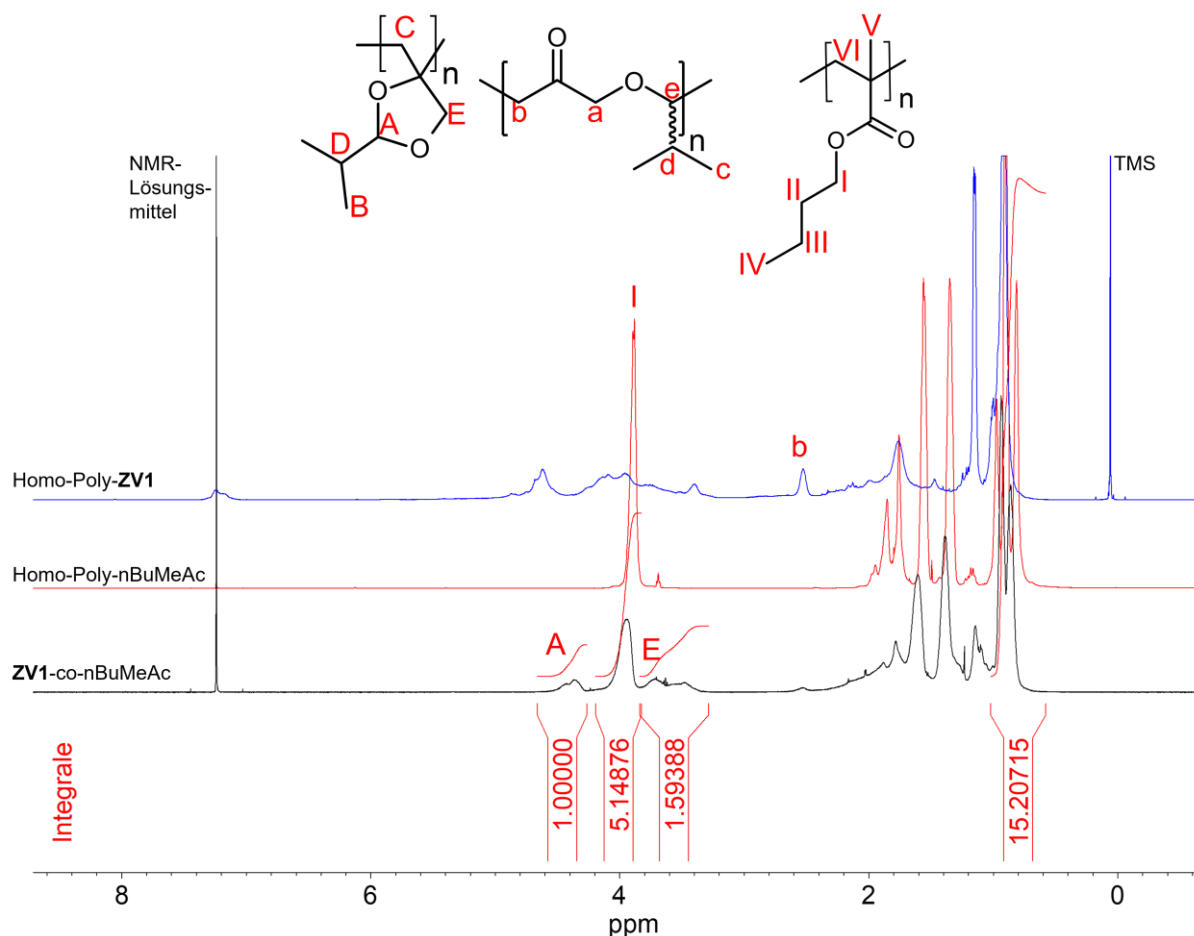


Abbildung 51: Schwarz: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-**ZV1**-co-nBuMeAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von nBuMeAc, blau: Homopolymer von **ZV1**. *Bildrecht hat Autor.*

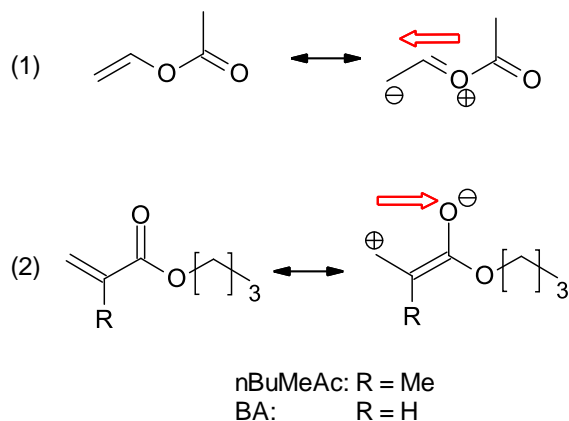
Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 51) fehlt das Signal im Bereich von 2.5 ppm (Signal *b*), welches für das Ablufen einer rROP und Struktur (1) (siehe Schema 26) von **ZV1** spricht.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 138) ist kein Signal *f* einer Keto-Gruppe im Bereich von 205 ppm erkennbar. Da die Polymerisation von **ZV1** mit nBuMeAc deutlich lebhafter war, wurde hier vermutlich nur das kinetisch bevorzugte Polymerisationsprodukt von **ZV1** unter Ringerhalt gebildet. Aus dem Verhältnis der Signale von *A* zu *I* lässt sich das Verhältnis von einpolymerisiertem **ZV1** zu einpolymerisiertem nBuMeAc bestimmen, es ergibt sich zu 28 mol% **ZV1**. In der Monomervorlage befanden sich 53 mol% **ZV1**.

Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass durch die schneller ablaufende nBuMeAc-Polymerisation möglicherweise weniger des langsamer reagierende **ZV1** einpolymerisiert wurde. Die DSC wies nur eine Glasübergangstemperatur bei $+44^\circ\text{C}$ auf (Abbildung 140), was auf eine prinzipielle Copolymerisierbarkeit der beiden Monomere schließen lässt.

Ursache dafür, dass **ZV1** mit VAc grundsätzlich anderes Polymerisationsverhalten zeigt wie mit nBuMeAc könnten die unterschiedlichen elektronischen Situationen der Monomere (Vinylester

gegenüber Acrylaten) sein, was auch bereits in Publikationen, bei denen die Copolymerisation von 2-Phenyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan mit Acrylnitril und Methylmethacrylat (MMA) untersucht wurde, erwähnt wurde.^[69,72] So ist die Doppelbindung von Vinylacetat aufgrund des +M-Effektes des benachbarten Sauerstoffatoms elektronenreich, während bei den Acrylaten Elektronendichte aufgrund der benachbarten Keto-Gruppe abgezogen wird (Schema 27).



Schema 27: Im Falle von VAc (1) wird Elektronendichte (roter Pfeil) von der Ester-Funktionalität in Richtung der Doppelbindung geschoben, im Falle von n-Butyl(Meth)acrylat wird Elektronendichte in Richtung des Esters verschoben. *Bildrecht hat Autor.*

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden auch Polymerisationen mit Butylacrylat (BA) durchgeführt.

Mit **ZV1** und BA konnte ein Copolymer in knapp 30% Ausbeute erhalten werden (Reaktionsbedingungen: In Masse, 1.1 mol% AIBN, 100°C, 3 h).

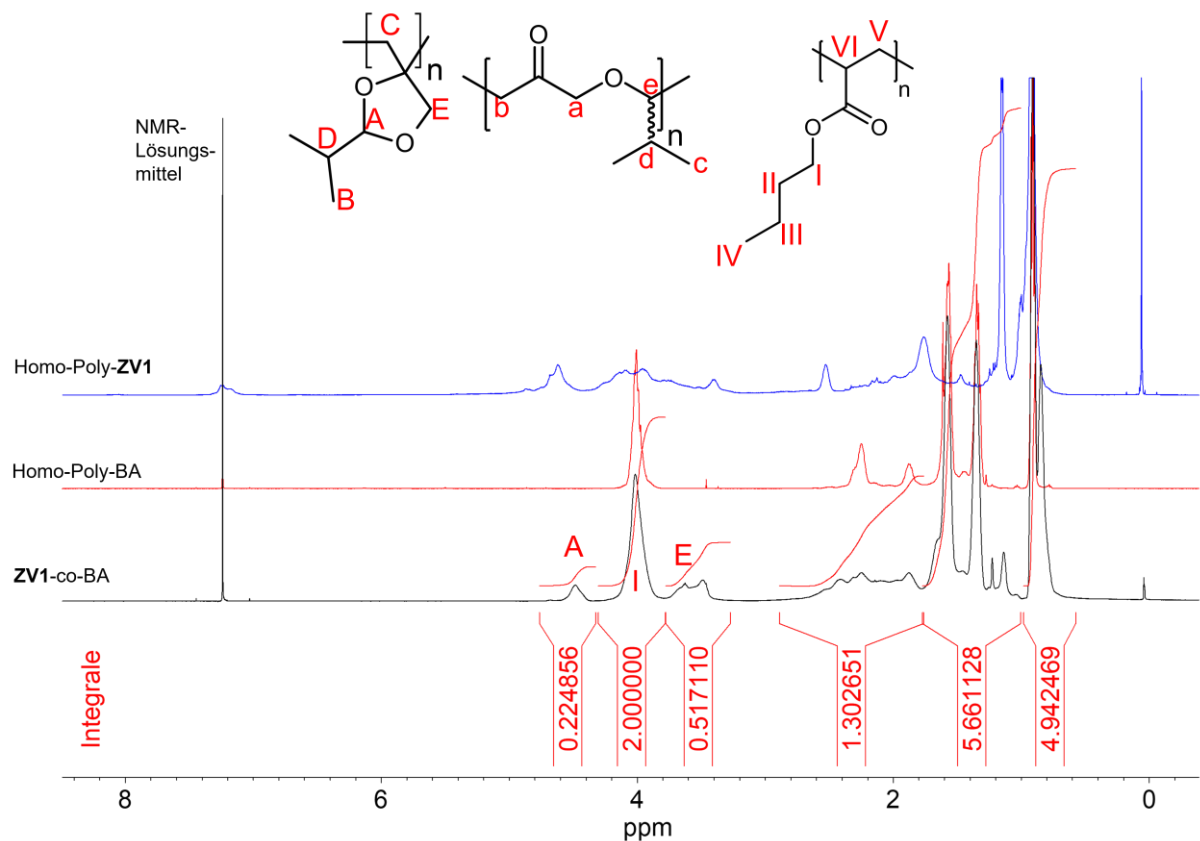


Abbildung 52: schwarz: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly-**ZV1**-co-BA in CDCl_3 , rot: Homopolymer von BA, blau: Homopolymer von **ZV1**. *Bildrecht hat Autor.*

Die Signale *A* und *E* im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des BA-co-**ZV1**-Copolymers weisen auf eine Polymerisation von **ZV1** unter Ringerhalt hin. Jedoch könnten unten diesen Signalen auch Signale einer Polymerisation unter Ringöffnung nach Struktur (1) (siehe Schema 26) liegen. Da Signal *A* von 1H und Signal *E* von 2H der Struktur (2) verursacht wird, und die Peakfläche von Signal *E* genau doppelt so groß ist wie die von Signal *A*, ist es nur zu einer vernachlässigbar kleinen Menge an Polymerisation unter Ringöffnung gekommen. Aus dem Verhältnis der Signale *A* zu *I* kann der Einbau von **ZV1** in das BA-Polymer berechnet werden. Er beträgt etwa 18 mol% **ZV1**, in der Monomermischung lagen 51 mol% **ZV1** vor.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde kein Signal *f* bei 207 ppm beobachtet, welches auf Ringöffnung hindeutet (Abbildung 53).

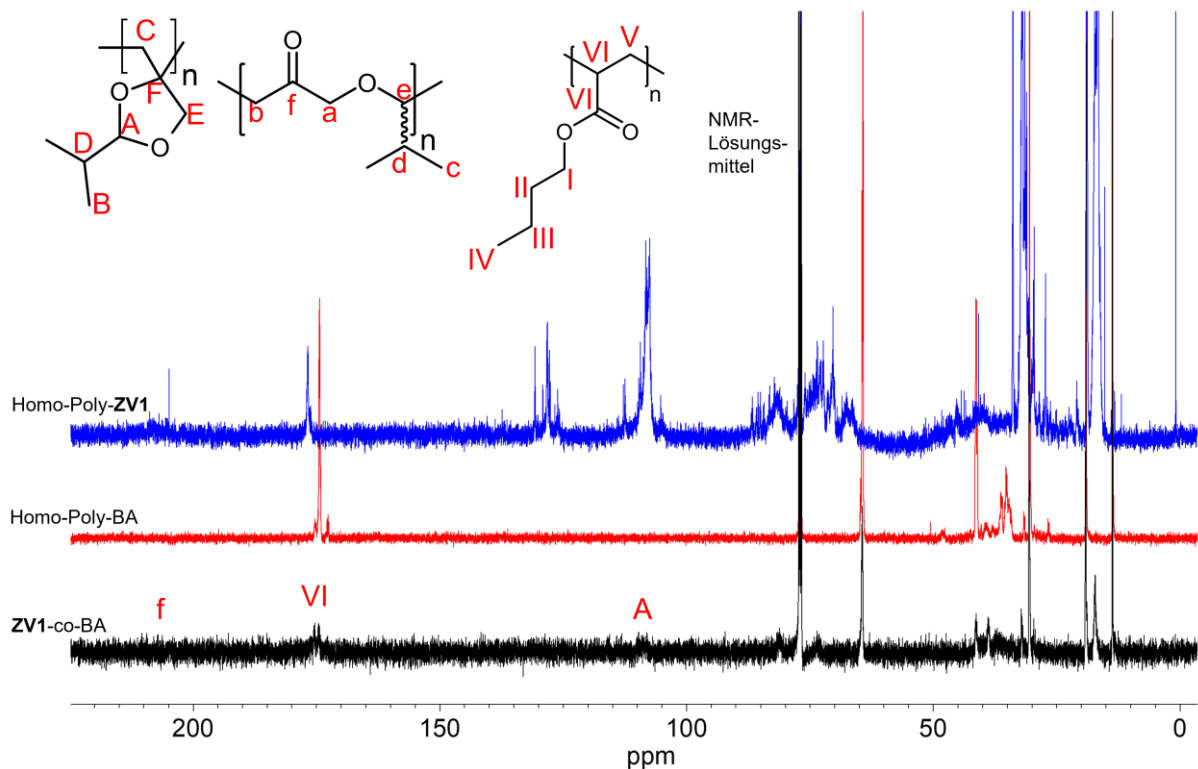


Abbildung 53: schwarz: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-**ZV1**-co-BA in CDCl_3 , rot: Homopolymer von BA, blau: Homopolymer von **ZV1**. Bildrecht hat Autor.

Um das unterschiedliche Polymerisationsverhalten zwischen **ZV1** und VAc einerseits und Acrylaten andererseits weiter zu untersuchen wurden die Copolymerisationsparameter des Systems VAc-**ZV1** einerseits und des Systems nBuMeAc-**ZV1** andererseits untersucht.

Für das Systems VAc-**ZV1** wurden fünf verschiedene Monomerzusammensetzungen von VAc mit **ZV1** in Masse mit AIBN für eine Stunde bei 70°C bis zu kleinen Umsätzen, etwa 5%, polymerisiert und anschließend auf ihre Copolymerzusammensetzung hin untersucht (Tabelle 17).

Tabelle 17: Stoffmengenanteil von **ZV1** in der Monomermischung und im Copolymer.

Versuchs-Nr.	X_{ZV1} , Monomermischung /mol%	X_{ZV1} , Copolymer /mol%
1	0.769	0.947
2	0.566	0.565
3	0.400	0.422
4	0.255	0.258
5	0.123	0.104

Es kann festgestellt werden, dass in allen fünf Mischungsverhältnissen in den jeweiligen Copolymeren sowohl die Signale für VAc als auch für **ZV1** nachweisbar sind (Abbildung 54).

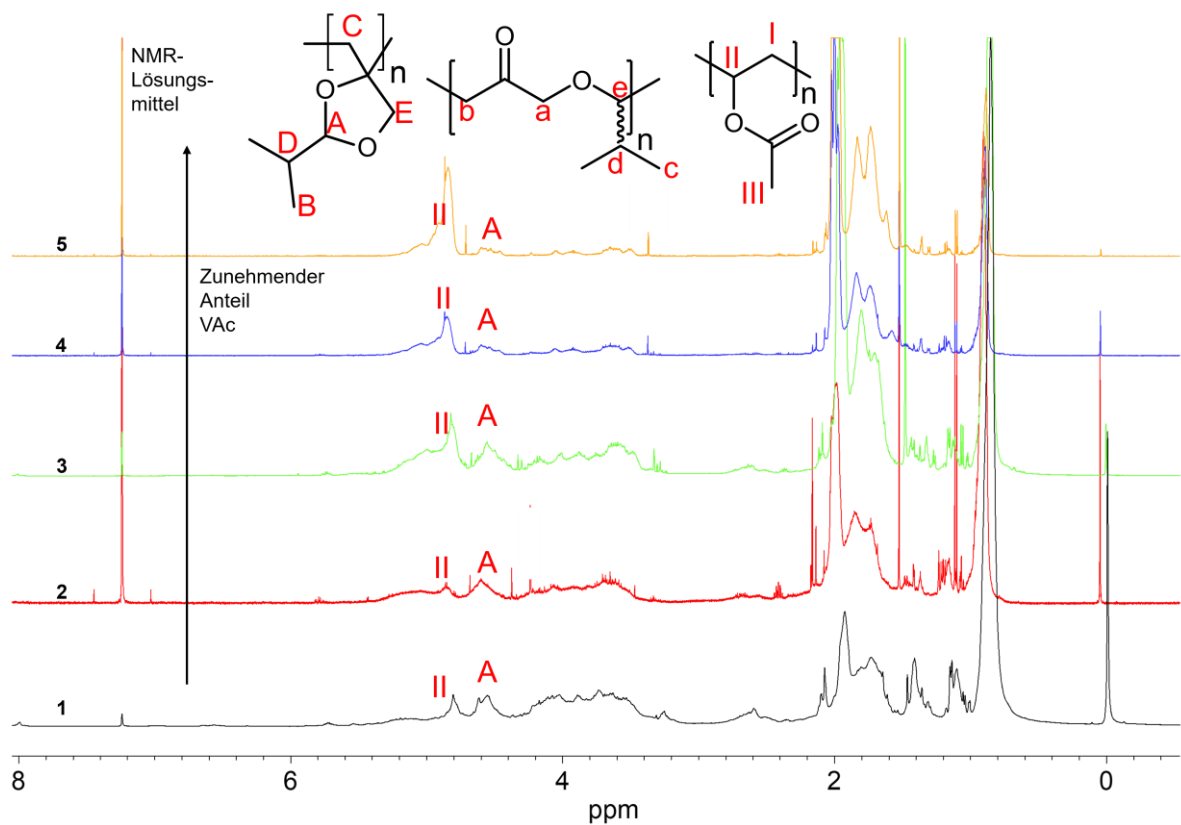


Abbildung 54: ¹H-NMR-Spektren der Copolymere von VAc mit **ZV1** in CDCl₃ mit den entsprechenden Nummerierungen analog zu Tabelle 17. Von unten (Spektrum 1, schwarz) nach oben (Spektrum 5, orange) nimmt der Anteil an VAc zu. *Bildrecht hat Autor.*

ZV1 und VAc scheinen sich somit in verschiedensten Mischungsverhältnissen miteinander polymerisieren zu lassen. Für das System nBuMeAc-**ZV1** war es jedoch nicht möglich, die Polymerisationen nach etwa 5% Umsatz abzustoppen, da diese Mischung deutlich reaktiver war. Daher wurden Kinetikmessungen (Abbildung 55) durchgeführt und der jeweilige Monomerverbrauch nach sechs Minuten ausgewertet (Durchführung siehe Kapitel 6.5.2).

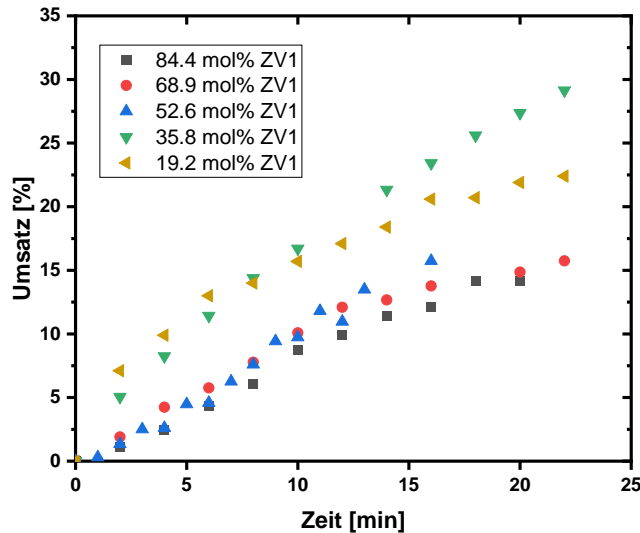


Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes einer Massepolymerisation bei verschiedenen molaren **ZV1**-nBuMeAc-Monomerzusammensetzungen bei 70°C und 5 mol% AIBN. *Bildrecht hat Autor.*

Zwischen den einzelnen **ZV1**-nBuMeAc-Mischungen sind hinsichtlich ihrer Polymerisationsgeschwindigkeit keine großen Unterschiede feststellbar.

In Copolymerisationsdiagrammen (Abbildung 56) ist die molare Zusammensetzung der Monomermischung auf der Abszisse und die molare Zusammensetzung des Copolymeres auf der Ordinate aufgetragen. Für die Systeme VAc-**ZV1** und nBuMeAc-**ZV1** wurden jeweils die folgenden Copolymerisationsdiagramme erhalten:

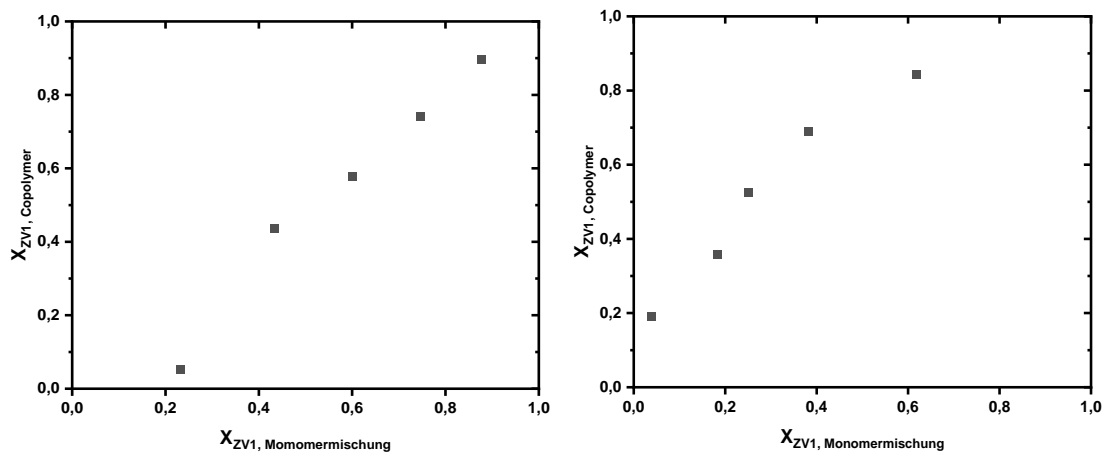


Abbildung 56: Links: Copolymerisationsdiagramm von **ZV1** mit VAc, rechts: Copolymerisationsdiagramm von **ZV1** mit nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

Für das System VAc-**ZV1** lässt sich eine Proportionalität in Abbildung 56 zwischen dem Molenbruch des Monomerzusammensetzung und dem Molenbruch des Copolymeres erkennen. Dies lässt auf eine ideale azeotrope Copolymerisation, also einem statistischen Einbau von **ZV1** und VAc,

schließen.^[48] Die Copolymerisationsparameter für VAc-**ZV1** und nBuMeAc-**ZV1** nach *Fineman-Ross*^[136] und *Mayo-Lewis*^[137] untersucht. Es wurden folgende Parameter erhalten:

Tabelle 18: Copolymerisationsparameter nach *Fineman-Ross* und *Mayo-Lewis* für die Systeme VAc-**ZV1** und nBuMeAc-**ZV1**.

System	<i>Fineman-Ross</i>	<i>Mayo-Lewis</i>
VAc- ZV1	$r_{ZV1} = 1.12 \pm 0.21$ $r_{VAc} = 1.09 \pm 0.15$	$r_{ZV1} = 1.26 \pm 0.15$ $r_{VAc} = 1.47 \pm 0,33$
nBuMeAc- ZV1	$r_{ZV1} = 3.28 \pm 0.38$ $r_{nBuMeAc} = 0.28 \pm 0.09$	$r_{ZV1} = 1.27 \pm 0.05$ $r_{nBuMeAc} = 0.85 \pm 0.06$

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 für VAc-**ZV1** ausgewertet nach *Mayo-Lewis* und *Fineman-Ross* unterscheiden sich nur unmerklich voneinander, sind jeweils nahe eins und weisen somit auf einen statistischen Einbau von **ZV1** und VAc hin, welches im Hinblick auf den Einsatz als potenziell bioabbaubare Copolymere als vorteilhaft zu bewerten ist.

Bei nBuMeAc-**ZV1** unterscheiden sich die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 ausgewertet nach *Mayo-Lewis* und *Fineman-Ross* stark voneinander, jedoch kann in beiden Fällen in etwa folgende Beziehung ausgemacht werden:

$$r_{ZV1} = 1/r_{nBuMeAc}$$

Es handelt sich bei nBuMeAc-**ZV1** um eine ideale nicht azeotrope Copolymerisation. Die Polymerradikale lagern die beiden Monomere im gleichen Verhältnis an, d.h. die Reaktivität beider Radikale bezüglich beider Monomere ist gleich. Sowohl Radikalketten terminiert mit **ZV1** als auch Radikalketten terminiert mit nBuMeAc lagern bevorzugt nBuMeAc als **ZV1** an.

5.5.3.2 Copolymerisationen von **ZV2**

Von **ZV2** wurde eine Copolymerisation mit Vinylacetat durchgeführt, wobei beide Monomere im selben Molverhältnis vorgelegt wurden (Reaktionsbedingungen: 2.3 mol% PPV, Toluol, 80°C, 15 h).

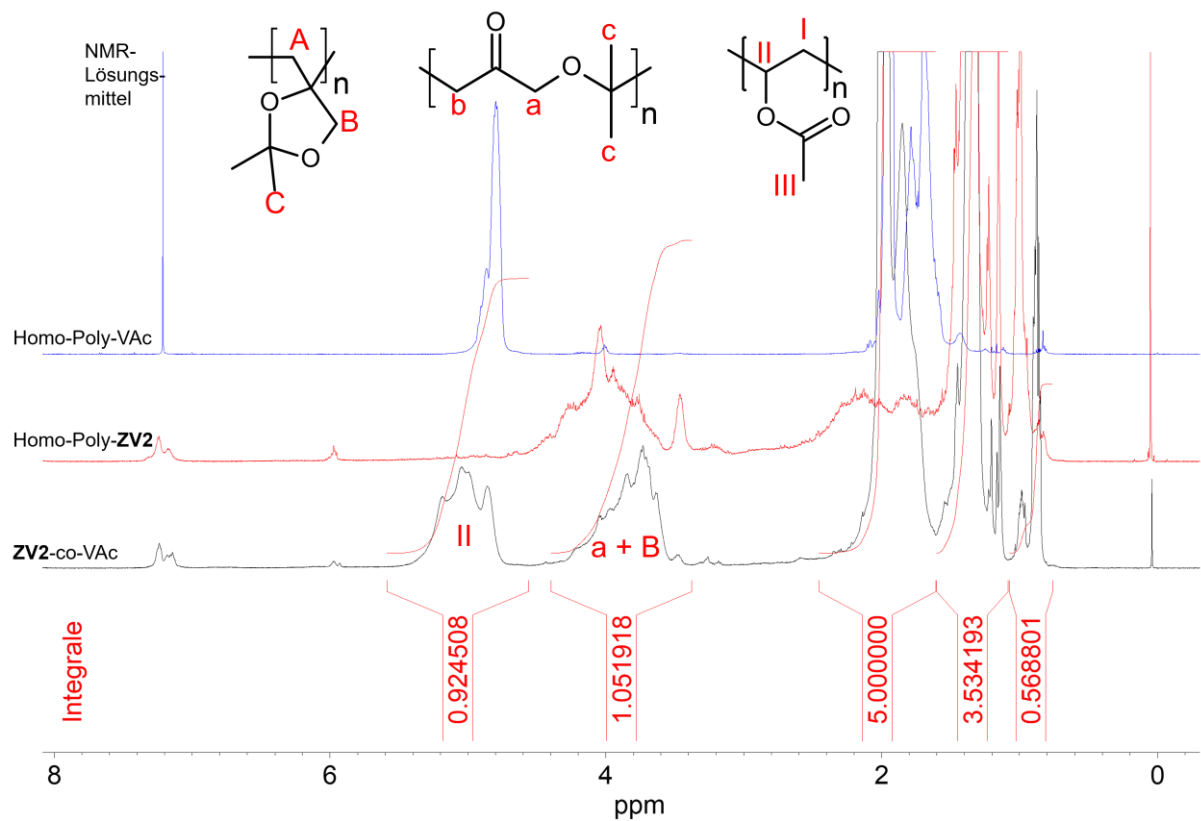


Abbildung 57: schwarz: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von Poly-ZV2-co-VAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von ZV2, blau: Homopolymer von VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Der Einbau an ZV2 in das Polymer kann im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 57) anhand der Signale II zu a+B berechnet werden. Der Anteil an ZV2 im Copolymer beträgt somit etwa 36 mol%. Der Anteil an Struktur (1) (siehe Schema 26), also der Anteil an ring-geöffneten Einheiten ist aufgrund der breiten, sich überlagernden Multipletts schwer zu bestimmen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Copolymers (Abbildung 58) ist bei 206 ppm klar das Signal e erkennbar, welches auf ein Keton und somit Struktur (1) hinweist.

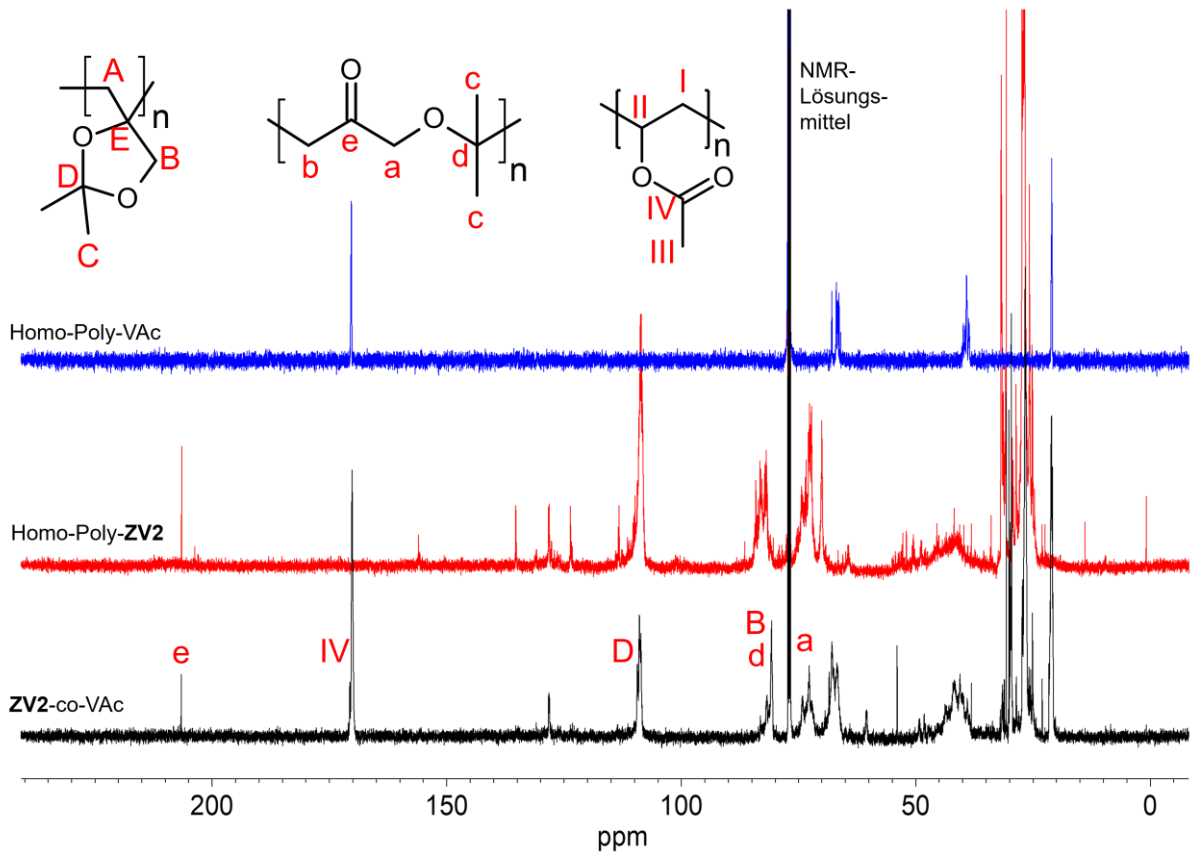


Abbildung 58: Schwarz: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZV2-co-VAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von ZV2, blau: Homopolymer von VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Die DSC (Abbildung 144) weist mit einer Glasübergangstemperatur, die mit $+20^\circ\text{C}$ etwa in der Mitte der beiden Homopolymere ($+2^\circ\text{C}$ für Homo-Poly-ZV2 und $+40^\circ\text{C}$ für Homo-Poly-VAc) lag, auf eine gute Copolymerisierbarkeit der beiden Monomere hin. Das Molekulargewicht des Copolymers war mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 2.2 kg/mol wie die anderen bereits synthetisierten Copolymere niedrig.

5.5.3.3 Copolymerisationen von ZV4

Im ^1H -Spektrum des ZV4-Co-VAc-Polymers sind sowohl die Signale von polymerisiertem VAc (z. B. Signal II, 4.8-5.4 ppm) als auch von polymerisiertem ZV4 (z. B. die Methoxygruppensignale a und A, 3,2-3,4 ppm) zu sehen.

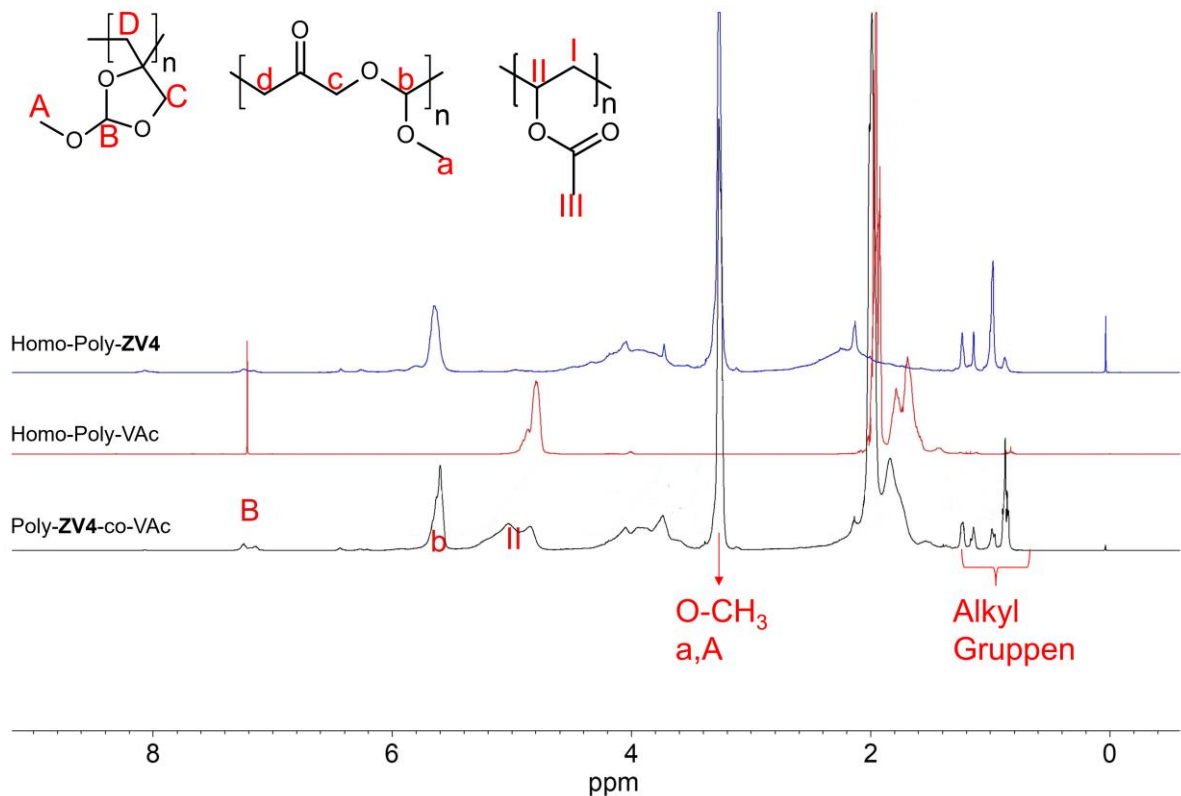


Abbildung 59: schwarz: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von Poly-**ZV4**-co-VAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von **ZV4**, blau: Homopolymer von VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Der Einbau von **ZV4** in Poly-VAc wird durch das Verhältnis

$$\frac{b+B}{II+(b+B)}$$

beschrieben. Aus dem Spektrum (Abbildung 59) ergibt sich ein Einbau von 44mol% **ZV4**. Dasselbe Verhältnis wird auch durch folgenden Ausdruck erhalten:

$$\frac{aA}{II+(aA)}$$

In der Monomermischung waren 49 mol% **ZV4** enthalten. Dies deutet ebenfalls auf eine gute Copolymerisierbarkeit hin. Die Flächen unter dem charakteristischen Peak der Struktur (1) (ppm 5.6, *b*) und den Methoxyprotonen bei ppm 3.3 zeigten eine bevorzugte Bildung von ringgeöffneten Strukturen, wie es bereits bei der Homopolymerisation von **ZV4** beobachtet wurde.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum des **ZV4**-co-VAc-Polymers (Abbildung 60) sind sowohl die Signale von **ZV4** (Klein- und Großbuchstaben) als auch die von polymerisiertem VAc (römische Ziffern, z. B. das Signal *IV*, 170 ppm, der Acetatgruppe) deutlich sichtbar. Das Signal *e*, 205 ppm, zeigt eine Keto-Einheit an, d. h. eine Polymerisation unter Ringöffnung.

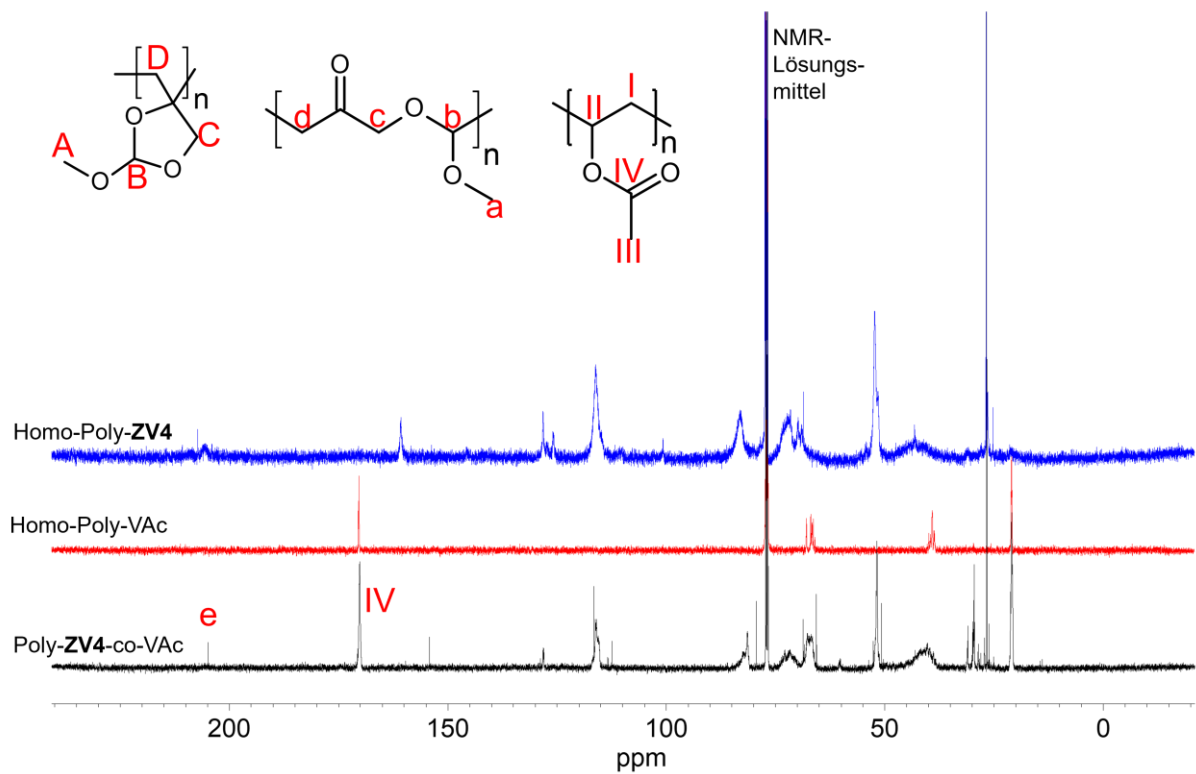


Abbildung 60: Schwarz: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZV4-co-VAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von VAc, blau: Homopolymer von ZV4. *Bildrecht hat Autor.*

Analog zu dem mit ZV1 durchgeführten Copolymerisationsexperimenten (Tabelle 15) wurden mit den gleichen Parametern auch Copolymere von ZV4 mit VAc erzeugt, die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Ergebnisse der Copolymerisationsversuche von **ZV4** mit VAc (Reaktionsbedingungen: Lösungspolymerisation in Toluol, PPV als Initiator, 24 h).

Initiator /mol%	M _w /kg/mol ¹	Ausbeute /%	Gehalt ZV4 in Monomermischung /mol%	Reakt. Temp. /°C	Einbau von ZV4 /mol% ²	T _g /°C ⁴
5	3.1	51	50	80	44	+24
5 ⁴	3.9	62	50	80	43	+11
5	7.0	37	50	40	41	+27
5 ⁵	4.8	50	50	80	59	+20
5	7.0	77	10	80	9	+11
1	13.0	64	10	80	8	+25
1 ⁴	11.2	69	10	80	7	+23
1	6.2	34	50	80	26	+12
1 ⁴	5.6	30	50	80	37	+16

¹ bestimmt mittels GPC in THF mit Polystyrol-Standard

² bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verhältnis $\frac{b+B}{I+(b+B)}$

³ bestimmt mittels DSC mit 10 K/min Heizrate

⁴ AIBN statt PPV

⁵ in Masse

Außer bei den Experimenten mit nur 1 mol% Initiator und 50 mol% **ZV4** wurden bei allen Copolymeren ein nahezu vollständiger Einbau an **ZV4** festgestellt. Die Ausbeuten und Kettenlängen der **ZV4**-co-VAc-Copolymer waren vergleichbar mit den Ausbeuten und Kettenlängen der **ZV1**-co-VAc-Copolymere (Vgl. Tabelle 15) und jeweils besser als bei den Homopolymerisationen von **ZV4**. Der Anteil an Ringöffnung war überraschend unabhängig von der Polymerisationstemperatur nahezu vollständig. Zwischen einer Initiierung mit PPV oder AIBN konnten keine großen Unterschiede festgestellt werden.

Auch in den entsprechenden DSC-Diagrammen war jeweils nur eine Glasübergangstemperatur zu erkennen, was gegen einen Polymerblend oder Blockcopolymer und somit für eine gute Copolymerisierbarkeit von **ZV4** mit VAc spricht (ein Beispiel für eine DSC siehe Abbildung 146).

Die Copolymerisierbarkeit von **ZV4** und VAc mit der von **ZV4** und nBuMeAc wurde verglichen. Auch mit nBuMeAc konnten Copolymere synthetisiert werden (Reaktionsbedingungen: Toluol, 5 mol% PPV, 24 h, 80°C).

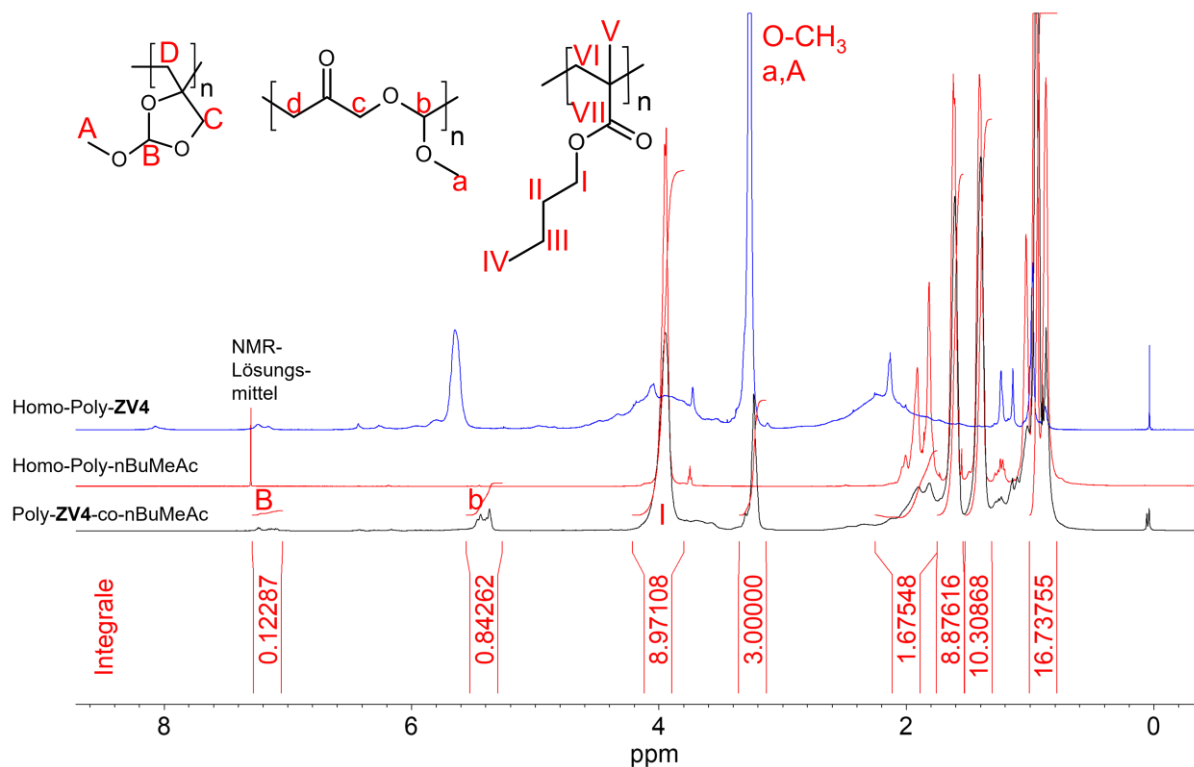


Abbildung 61: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (schwarz) von Poly-**ZV4**-co-nBuMeAc und die Spektren von Poly-nBuMeAc (rot) und Homo-Poly-**ZV4** (blau) in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 61) sind die Signale von einpolymerisiertem nBuMeAc, beispielsweise anhand Signal *I*, und **ZV4**, z.B. anhand der Signale *B* und *b* sowie der Methoxy-Gruppe bei 3.3 ppm, gut erkennbar. Der Anteil an Struktur (1) (siehe Schema 26) scheint hier jedoch geringer zu sein als bei den Homopolymeren von **ZV4** und den Copolymeren mit VAc. Der Anteil an Struktur (1) kann über das Verhältnis der Integralflächen der Signale *b* und *B* berechnet werden und ergibt sich etwa zu 7 : 1 Struktur (1) zu Struktur (2). Aus dem Verhältnis der Peakflächen von Signal *I* zum Signal der Methoxygruppen bei 3.3 ppm kann der Anteil an einpolymerisiertem **ZV4** bestimmt werden. Es ergibt sich zu 18 mol% **ZV4**. In der Monomervorlage befanden sich 55.9 mol% **ZV4**. Die DSC weist nur eine Glasübergangstemperatur von $+19^\circ\text{C}$ auf (Abbildung 150).

Verglichen mit den Molekulargewichten der **ZV4**-VAc-Copolymerisation (Tabelle 19) ist das hier erhaltene massengemittelte Molekulargewicht mit 12.2 kg/mol etwa doppelt so groß.

Mit **ZV4** wurden die Copolymerisationsparameter einmal mit VAc und einmal mit nBuMeAc bestimmt. Für das System **ZV4**-VAc wurden fünf verschiedene Monomerzusammensetzungen von VAc mit **ZV4** in Masse mit AIBN für 15-60 min bis zu kleinen Umsätzen, etwa 5%, polymerisiert und anschließend auf ihre Copolymerzusammensetzung hin untersucht (Tabelle 20).

Tabelle 20: Stoffmengenanteil von **ZV4** in der Monomermischung mit VAc und im **ZV4**-VAc-Copolymer.

Versuchs-Nr.	X_{ZV4} , Monomermischung	X_{ZV4} , Copolymer
a	0.131	0.200
b	0.332	0.426
c	0.428	0.559
d	0.600	0.742
e	0.785	0.858

ZV4 und VAc scheinen sich somit in verschiedensten Mischungsverhältnissen miteinander polymerisieren zu lassen. Für das System **ZV4**-nBuMeAc wurden wegen der höheren Polymerisationsgeschwindigkeit analog zu den Versuchen des **ZV1**-co-VAc-Systems fünf verschiedene Monomerzusammensetzungen von nBuMeAc mit **ZV4** in Masse mit AIBN für 2 min in einem NMR-Spektrometer bei 70°C bis zu kleinen Umsätzen, etwa 5%, polymerisiert. Durch die Abnahme der Monomersignale wurde auf die Copolymerzusammensetzung geschlossen (Tabelle 21).

Tabelle 21: Stoffmengenanteil von **ZV4** in der Monomermischung mit nBuMeAc und im **ZV4**-nBuMeAc-Copolymer.

Versuch	X_{ZV4} , Monomermischung	X_{ZV4} , Copolymer
a	0.200	0.151
b	0.379	0.158
c	0.551	0.202
d	0.706	0.230
e	0.849	0.230

Es wurden die folgenden Copolymerisationsdiagramme erhalten:

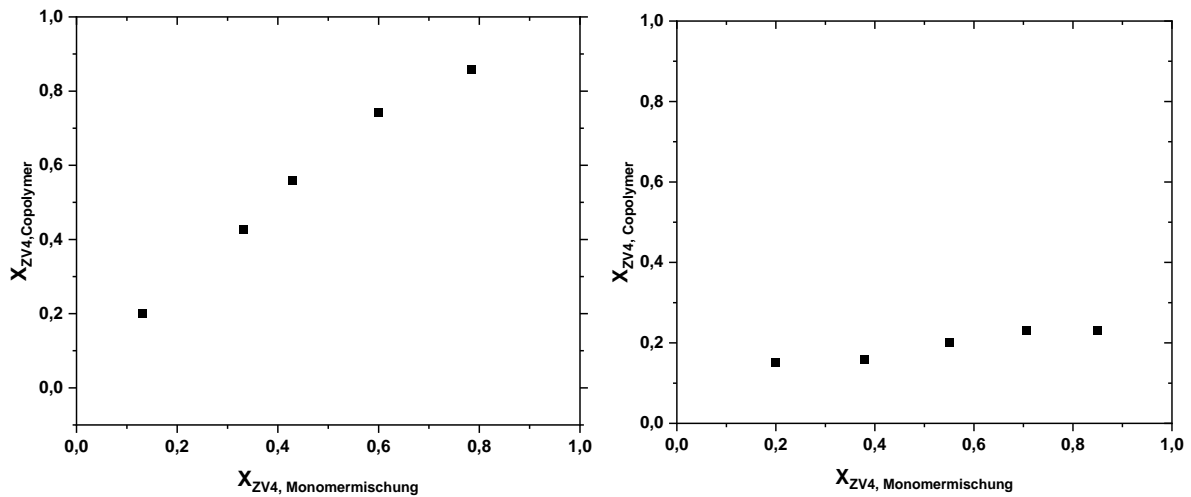


Abbildung 62: Links: Copolymerisationsdiagramm von **ZV4** mit VAc und rechts: **ZV4** mit nBuMeAc. Bildrecht hat Autor.

Nach Auswertung nach *Fineman-Ross* und *Mayo-Lewis* ergeben sich folgende Copolymerisationsparameter (Tabelle 22).

Tabelle 22: Copolymerisationsparameter nach *Fineman-Ross* und *Mayo-Lewis* für die Systeme VAc-**ZV4** und nBuMeAc-**ZV4**.

System	<i>Fineman-Ross</i>	<i>Mayo-Lewis</i>
VAc- ZV4	$r_{ZV4} = 1.66 \pm 0.11$ $r_{VAc} = 0.57 \pm 0.10$	$r_{ZV4} = 1.01 \pm 0.23$ $r_{VAc} = 0.34 \pm 0.05$
nBuMeAc- ZV4	$r_{ZV4} = 0.47 \pm 0.10$ $r_{nBuMeAc} = 8.64 \pm 1.97$	$r_{ZV4} = 0.41 \pm 0.06$ $r_{nBuMeAc} = 7.48 \pm 1.30$

Die Auswertungen nach *Mayo-Lewis* und *Fineman-Ross* unterscheiden sich nur unmerklich voneinander. Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 des Systems VAc-**ZV4** weisen auf eine statistische Copolymerisation hin. Für das System nBuMeAc-**ZV4** wurden Copolymerisationsparameter gefunden, die darauf schließen lassen, dass an die wachsende Polymerkette eines **ZV4**-nBuMeAc-Copolymers immer bevorzugt nBuMeAc angelagert wird.

5.5.4 Emulsionspolymerisationen von zyklischen Acetalen

5.5.4.1 Emulsionscopolymerisationen von ZV1 mit VAc

Emulsionspolymerisationen sind gegenüber Lösungs- und Massepolymerisationen deutlich komplexer, da neben dem Problem, einem möglichst hohen Umsatz an VAc und zyklischen Vinylacetalen sowie möglichst hohe Molekulargewichte zu erreichen, zusätzlich noch die Frage

nach der Hydrolysestabilität der Monomere auftritt. Hydrolyseprodukte könnten die Polymerisation stören. Auch der Gehalt an Restmonomer und die Stabilität der Emulsion gegenüber Phasenseparation muss im Auge behalten werden. Besonders der Gehalt an Restmonomer bzw. Hydrolyseprodukte wird für eine mögliche Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit wichtig, da diese niedermolekularen Verbindungen mutmaßlich gut abbaubar sind und somit das Ergebnis einer Bioabbaubarkeitsstudie verfälschen könnte. Diese Aspekte wurden in Kapitel 5.5.6 diskutiert. Für die strukturelle Charakterisierung der Copolymere mittels NMR-Spektroskopie wurden dieselben Signale und Annahmen herangezogen, wie sie schon bei den Homopolymeren (siehe Kapitel 5.5.2) und den Copolymerisationen in Lösung und Masse (siehe Kapitel 5.5.3) getroffen wurden. Für die Bestimmung der Ausbeuten in Emulsion wurde der am Ende der Reaktion experimentell ermittelte Feststoffgehalt durch den theoretisch erwartbaren Feststoffgehalt (Masse aller festen Edukte plus Monomere dividiert durch Gesamtmasse aller Edukte) dividiert. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt (Tabelle 23).

Tabelle 23: Ergebnisse der Emulsionscopolymerisationen von VAc mit ZV1.

Versuch	Polymerisations- temperatur/°C	Initiator- konzentration /mol%	Festgehalt ex./th.	ZV1-Gehalt in der Monomermischung /mol%	ZV1- Einbau im Copolymer /mol% ⁴	Verhältnis Struktur (1) zu (2) ⁵	DLS /nm	Molmasse /kg/mol ⁶	Restmonomergehalt /mol%
a)	60	0.5	59	14	17	1 : 1.9	6180	11	1.21 ²
b)	70	0.7 0.7 ¹	93	5	5	1 : 2.3	95	58	0.65 ² 0.40 ³
c)	71	0.7 0.8 ¹	86	5	6	1 : 1.6	79	65	0.75 ² 0.23 ³
d)	70	3.4	62	14	16	1 : 1.3	151	32	n.b.
e)	70	1.4 1.1 ¹	83	11	8	1 : 2.7	103	18	n.b.
f)	86	0.6 0.7 ¹	48	17	16	1 : 2.6	80	21	n.b.
g)	70	0.7 0.8 ¹	76	10	7	1 : 3.2	103	16	1.12 ³

¹ zur Nachpolymerisation stoßartig dazugegeben, nachdem die erste Initiator-dosierung abgeschlossen war

² bestimmt mittels bromatometrischer Titration, Verbrauch an Maßlösung wurde ausgedrückt als VAc-Restmonomergehalt

³ bestimmt mittels GC-MS, Wert stellt Summe aller quantitativ nachgewiesenen Stoffe in der unbehandelten Dispersion dar

⁴ nachgewiesen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch das Verhältnis der Signale $c+B/(6I + c+B)$

⁵ nachgewiesen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie anhand des Verhältnisses der Signale $c/(c+B)$

⁶ bestimmt mittels GPC mit Polystyrol-Standard in THF

n.b. nicht bestimmt

Bei der Emulsionscopolymerisation von VAc mit **ZV1** wurden drei verschiedene Synthesestrategien untersucht. Zunächst wurde ohne eine Dosierung alle Edukte und Reagenzien zu Beginn der Polymerisation hinzugegeben (Versuche *a* und *d* in Tabelle 23). Da das experimentell bestimmte Festgehalt des Reaktionsproduktes bei *a* und *d* deutlich unterhalb von dem theoretisch erwartbaren Festgehalt lag (4. Spalte von links Tabelle 23), vermutlich durch Verdampfen von Monomer, und außerdem eine Koagulation der Emulsion nach wenigen Stunden beobachtet wurde, wurde das Syntheseverfahren optimiert.

Hierzu wurde bei den Versuchen *b*, *g* und *e* zunächst eine kontinuierliche Dosierung des Initiators und des Reduktionsmittels FF6, inspiriert durch eine Literaturquelle,^[16,17] eingesetzt (Versuchsbeschreibung siehe Kapitel 6.6). Dadurch sollte sichergestellt werden, dass permanent genug Radikalstarter in der Emulsion vorhanden sind, um die vorhandenen Monomere zügig zu einem Copolymer zu konvertieren. Dies erschien vor allem deshalb wichtig, weil ein Verdampfen von Monomer beobachtet wurde und zu anderen, weil, wie in Kapitel 5.5.5.2 untersucht werden wird, sowohl **ZV1** als auch VAc in der Lage sind, unter Hydrolyse zu reagieren und ein störender Einfluss, beispielsweise durch die Bildung von Acetaldehyd oder Isobutyraldehyd, so verringert werden soll. Außerdem wurde am Ende der erfolgten Initiator dosierung mit einem Stoß eine weitere Menge Initiator hinzudosiert. Dadurch solle die Nachpolymerisation von noch nicht reagiertem Monomer erreicht werden. Wie an den deutlich erhöhten Feststoffgehalten von *b*, *g* und *e* verglichen mit *a* und *d* zu erkennen ist, ist diese Strategie aufgegangen. Außerdem konnte durch den Zusatz von 1 mol% 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS) bezogen auf VAc und **ZV1** Emulsionen erhalten werden, die auch noch nach Wochen kolloidal stabil waren und nicht koagulierten. Gegenüber den Versuchen *a* und *d* wurden bei *b*, *g* und *e* deshalb auch deutlich geringere Partikelgrößen in den dynamischen Lichtstreuexperimenten (DLS) gemessen. Im nächsten Schritt wurde statt eines 250 mL Dreihalskolbens ein 1L-Tankreaktor mit Heizmantel sowie ein KPG-Rührer eingesetzt (Versuchsaufbau siehe Kapitel 6.6 Abbildung 84). In den Versuchen *c* und *f* konnte damit erfolgreich gezeigt werden, dass eine entsprechende Skalierung in den 1L-Maßstab gegenüber eines herkömmlichen Synthesekolbens erfolgreich war und die so hergestellten Emulsionen (Versuche *c* und *f*) vergleichbare Eigenschaften aufwiesen wie die Emulsionen *b* und *e* in den kleinen Ansätzen.

Unabhängig von der Polymerisationstemperatur liegt der Anteil der Strukturen (1) zu (2) bei etwa 1 : 2. In den Emulsionspolymerisationen ist somit der Anteil an rROP höher als bei den **ZV1**-VAc-Copolymerisationen, die in Lösung mit Toluol erzielt wurden. In kleinem der Ansätze *a-g* gelang es jedoch, hohe Molekulargewichte zu erzielen, wie sie beispielsweise für MDO-VAc Copolymere^[4,138]

oder für Emulsionspolymerisationen^[139] typisch wäre. Mögliche Ursachen dafür wurden in dem Kapitel 5.5.5 untersucht. Neben den in Tabelle 23 gelisteten Versuchen wurden noch mehrere weitere Emulsionscopolymerisationen von **ZV1** mit VAc durchgeführt. Hinsichtlich der Syntheseoptimierung hin zu größeren Molekulargewichten brachte die Variation der Initiatormenge kein Erfolg, das größte gemessene Molekulargewicht eines VAc-**ZV1**-Copolymers war Versuch c mit 65.4 kg/mol.

Im nächsten Schritt wurde der Restmonomergehalt der erhaltenen Polymerdispersionen untersucht. Die Bestimmung des Restmonomergehaltes war wichtig, um zu überprüfen, ob der Umsatz an Monomer vollständig ist oder ob durch Zusatz von weiterem Initiator das Festgehalt weiter gesteigert werden kann. Es wurde sich dabei zwei Methoden bedient, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen (Tabelle 23, erste Spalte von rechts). Zum einen eine Redoxtitration mittels einer 0.1M Bromid-Bromat-Maßlösung (Durchführung siehe Kapitel 6.8). Diese erfasst alle durch Brom oxidierbaren Stoffe in der Dispersion, ohne eine qualitative Unterscheidung zu treffen. Der Verbrauch an Maßlösung wurde zur Vergleichszwecken dabei auf VAc umgerechnet. Zum anderen wurde mittels GC-MS sowohl eine qualitative als auch quantitative Analytik durchgeführt (Tabelle 24).

Tabelle 24: Ergebnisse der GC-MS-Analyse der Poly-VAc-co-Poly-**ZV1**-Dispersionen *b*, *c* und *g*.

	Versuch <i>b</i>	Versuch <i>c</i>	Versuch <i>g</i>
Stoff	Gehalt /ppm	Gehalt /ppm	Gehalt /ppm
Acetaldehyd	1820	1040	5630
Methanol	110	n.n.	21
Aceton	540	150	335
Isopropanol	170	13	88
tert-Butanol	425	155	1350
Ethylacetat	40	n.n.	39
Ethanol	<5	n.n.	n.n.
Methylacetat	18	11	16
Propionaldehyd	6.1	1.1	2,3
Vinylacetat	845	910	3470
Butylmethacrylat	<10	<10	<10
Butylpropionat	11	n.n.	135
Isobutanol	n.n.	17	45
Ethylbenzol	n.n.	n.n.	16
Summe	4000.1	2307.1	11157.3

n.n. nicht nachweisbar

Aus Tabelle 24 wird ersichtlich, dass die organischen Verunreinigungen der VAc-**ZV1**-Emulsionscopolymerisation hauptsächlich Acetaldehyd, welches sich bei der Verseifung des eingesetzten VAc bildet, sowie unreaktiertes Vinylacetat sind. Weiter liegt Aceton vor, welches in diesen Konzentrationen kommerziell in VAc enthalten ist.^[140] Auch wenn zwischen beiden Methoden Unterschiede hinsichtlich Quantität der organischen Stoffe bestehen, so sind die Ergebnisse trotzdem gut vergleichbar und zeigen, dass der Restmonomergehalt in den untersuchten Dispersionen bei etwa einem Prozent oder geringer liegt. Damit sind auch wiederum die Hydrolysestudien zu **ZV1** bestätigt (genaue Diskussion siehe Kapitel 5.5.5.2). Käme es zu einer signifikanten Hydrolyse des Monomers, so würden viel mehr organische Verunreinigungen in den Copolymerdispersionen vorliegen. Als Fehlerquellen der Restmonomerbestimmung sind hier zu nennen, dass zum einem bei der GC-MS-Methode nur der Methode bekannte Stoffe quantifiziert werden können, mögliche weitere vorkommende Verunreinigungen werden nicht erfasst. Nicht oxidierbare Verunreinigungen hingegen werden bei der Redox titration nicht erfasst. Zwischen Probenpräparation und Messung des Restmonomergehaltes kann es zu einem Verdunsten der z.T.

hoch flüchtigen Stoffe (VAc, Isobutyraldehyd) gekommen sein, sodass initial der Restmonomergehalt möglicherweise höher war. Die Proben wurden stets in dicht verschlossenen Chemikalienflaschen gelagert.

5.5.4.2 Emulsionspolymerisationen mit **ZV4**

Mit **ZV4** wurde analog zu dem in Kapitel 5.5.4.1 beschriebenen Versuch *a* eine Emulsionspolymerisation durchgeführt, wobei 17 mol% an **ZV4** zusammen mit VAc vorgelegt wurden, die Polymerisation wurde bei 70°C für drei Stunden durchgeführt. Der ermittelte Feststoffgehalt entsprach 74.5 % von dem theoretisch zu Erwartenden. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht war mit 86.5 kg/mol deutlich größer als die von **ZV1**-VAc-Emulsionscopolymeren (Tabelle 23), jedoch konnte im ¹H-NMR nicht das für **ZV1** typische Signal der Methoxy-Gruppe, welches unabhängig vom Grad der Ringöffnung im Bereich von 3.0-3.4 ppm erscheint, festgestellt werden. Vielmehr waren sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum nur die Signale von Polyvinylacetat zu erkennen. Vermutlich kam es bei der Emulsionspolymerisation mit **ZV4** zu keinem Einbau, das Monomer ist stattdessen hydrolysiert. Dies deckt sich mit den in Kapitel 5.5.4 gemachten Beobachtung, dass **ZV4** gegenüber **ZV1** deutlich hydrolyseempfindlicher ist. Dies konnte durch weitere Emulsionspolymerisationen mit **ZV4** bestätigt werden.

5.5.5 Untersuchung der Ursachen für die Bildung von nur kurzen Polymerketten in zyklischen Vinylacetal-Copolymerisationen

In den Kapiteln 5.5.2 bis 5.5.4 konnte beobachtet werden, dass bei Polymeren von zyklischen Vinylacetalen allgemein nur geringe Molekulargewichte erreichbar sind. Durch Variationen der Initiatorkonzentration oder der Polymerisationstemperatur konnten keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden. Auffallend war jedoch, zumindest bei den Copolymerisationen mit VAc, dass mit zunehmendem Anteil von VAc in der Monomermischung das Molekulargewicht und die Ausbeute bzw. im Falle der Emulsionspolymerisationen der Feststoffgehalt, zunimmt. Die Copolymerisationen scheinen somit mit zunehmendem VAc-Gehalt besser abzulaufen.

Die bei den Homopolymerisationen beobachteten Trends (Tabelle 13 und Tabelle 14) decken sich mit vielen Literaturstellen von vergleichbaren zyklischen Vinylacetalen. Es wurden jeweils nur sehr kleine Molekulargewichte beobachtet, z.T. auch bei entsprechenden Copolymerisationen.^[65-79]

In Emulsion lassen sich mit **ZV1** bessere Ausbeuten und Kettenlängen in Copolymerisationen erzielen als bei Copolymerisationen in Lösung oder Masse. Dies könnte daran liegen, dass

möglicherweise die störenden Hydrolyse-Nebenprodukte, Hydroxyaceton und Acetaldehyd, bei Emulsionspolymerisationen in der Wasserphase gelöst und fern von dem Polymerisationsgeschehen in den Mizellen sind.

Es wurden daher Untersuchungen angestellt, weshalb nur geringe Molekulargewichte bei den Polymerisationen erzielt werden könnten (Kapitel 5.5.5.1 bis 5.5.5.3). Es wurde zunächst vermutet, die geringen Molekulargewichte könnten dadurch zustande kommen, dass es bei der Polymerisation zu Nebenreaktionen (Hydrolyse in Emulsionspolymerisationen, thermische Zersetzung in Masse- und Lösungspolymerisationen) kommt, und diese Nebenprodukte dann als Regler oder Stopper fungieren. Dafür spricht die Beobachtung, dass umso höher der Anteil an zyklischen Vinylacetalen in der Monomermischung war, jeweils kürzere Kettenlängen und schlechtere Ausbeuten beobachtet wurden. Für diese These spricht unter anderem auch ein Patent^[141], welches daraufhin weist, dass zyklische Vinylacetale thermisch instabil sind und sich bei erhöhten Temperaturen zu Ketonen- bzw. Aldehyden zersetzen. Deshalb wurden einige Warmlagerungsversuche unternommen, um zu untersuchen, wie zersetzungsempfindlich **ZV1** und **ZV4** sind.

5.5.5.1 Warmlagerungsversuche von zyklischen Vinylacetalen

In ein Schraubglas wurden jeweils ein Gramm **ZV1** oder **ZV4** eingewogen und mit einem Rührfisch für 2 h auf 110°C bzw. 80°C erhitzt. Vor und nach dem Erhitzen wurden ¹H-NMR Spektren aufgenommen (Abbildung 154 und Abbildung 155). Das Signal bei 9.8 ppm weist auf Isobutyraldehyd hin, welches schon im ursprünglichen Monomer zu 0.28 mol% enthalten ist. Es entsteht mutmaßlich durch thermische Zersetzung bei der destillativen Aufreinigung des Monomers. Durch die Wärmebehandlung für 2 h bei 110°C steigt seine Konzentration auf 2.1 mol%. Der Versuch wurde bei 80°C wiederholt. Diesmal waren 0.82 mol% Isobutyraldehyd feststellbar. Die Prozedur wurde bei 80°C nochmal wiederholt, diesmal mit zusätzlich 1 mol% des Initiators PPV (tert-Butylperoxyvalat), diesmal waren 1.82 mol% Isobutyraldehyd nachweisbar. Mit zunehmender Temperatur und bei Anwesenheit von Radikalstartern bildet sich aus **ZV1** mehr Isobutyraldehyd.

Derselbe Trend wurde bei den Warmlagerungsversuchen von **ZV4** gefunden, als Zersetzungsprodukt wurde hier Ameisensäure festgestellt (Tabelle 25).

Tabelle 25: Ergebnisse der Warmlagerungsversuche.

Monomer	Reaktionsbedingungen	mol% Isobutyraldehyd bzw. Ameisensäure
ZV1	2h 80°C	0.82
	2h 110°C	2.10
	2h 80°C + 1mol% PPV	1.83
ZV4	2h 80°C	2.17
	2h 110°C	2.53
	2h 80°C + 1mol% PPV	2.61

in der DSC-Messung der Monomere **ZV1** und **ZV4** (Abbildung 63), sind keine exothermen Prozesse (diese würden einen nach oben zeigendem Peak im Diagramm verursachen), zu sehen, jedoch einen stark endothermen Prozess bei etwa 135°C. Dabei handelt es sich vermutlich um den Siedevorgang der Monomere (Abbildung 63).

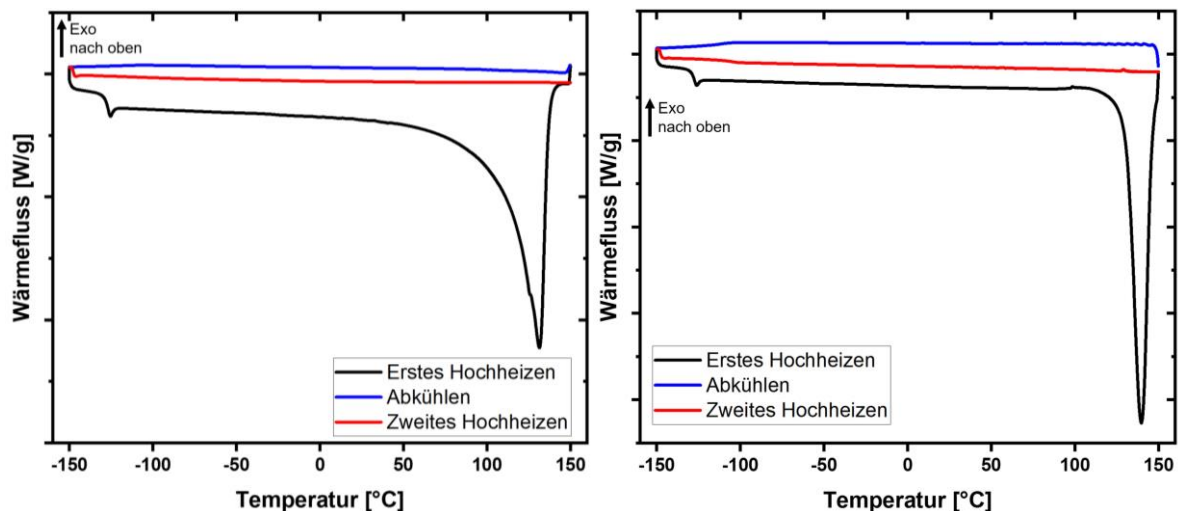
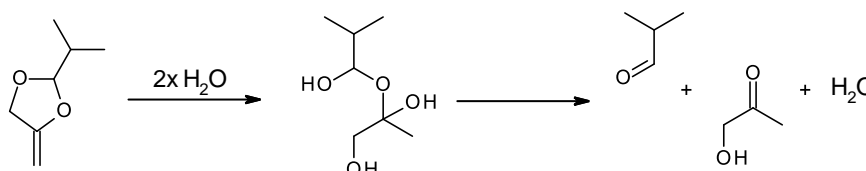


Abbildung 63: Links: DSC-Diagramm von **ZV1**-Monomer, rechts: DSC-Diagramm von **ZV4**-Monomer. Exotherme Prozesse zeigen jeweils nach oben, Heizrate 10 K/min, offener Tiegel. *Bildrecht hat Autor.*

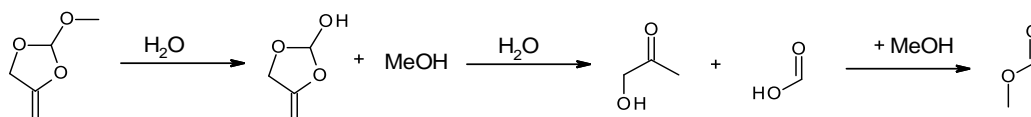
Bei für Emulsionspolymerisationen typischen Temperaturwerten bis 70°C ist kein thermisches Ereignis zu verzeichnen, erst bei höheren Temperaturen mutmaßlich endothermes Verdampfen des Monomers. Keine exotherme Zersetzung beobachtbar (eventuell Überlagerung mit Verdampfen).

5.5.5.2 Untersuchung der hydrolytischen Stabilität von zyklischen Vinylacetalen

In Anlehnung an die MDO-Hydrolyse Studie (Kapitel 5.1) wurde eine kleine Hydrolyse Studie von **ZV1** und **ZV4** durchgeführt. Es wird erwartet, dass sich auch diese Monomere hydrolysieren lassen, da sie aus einem Acetal bzw. Orthoester bestehen. Um die Hydrolysekinetik zu untersuchen, musste zunächst ermittelt werden, zu welchen Produkten die Monomere **ZV1** und **ZV4** zerfallen. Dazu wurden **ZV1** (1.0050 g; 7.8 mmol) mit Wasser (138 mg; 7.8 mmol) (pH 7) in einem Schraubdeckelglas mit Rührfisch für 3 Tage bei Raumtemperatur vermischt. Mit **ZV4** (1.0098 g; 8.7 mmol) und Wasser (182.7 mg; 10.4 mmol) wurde selbiges Unterfangen unternommen. **ZV4** zerfiel nach drei Tagen fast vollständig. Mittels NMR-Spektroskopie (Abbildung 64 und Abbildung 65) und GC-MS wurden die nachfolgenden Hydrolyseprodukte und Zwischenprodukte gefunden. In der Hydrolyse Mischung von **ZV1** konnten Isobutyraldehyd, unreaktiertes **ZV1**, Hydroxyaceton, sowie vermutlich das Dihydrat von **ZV1** nachgewiesen werden. In der Hydrolyse Mischung von **ZV4** konnten Ameisensäuremethylester, unreaktiertes **ZV4**, Hydroxyaceton, Aceton sowie 2-Hydroxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan nachgewiesen werden. Wie sich Aceton bei der Hydrolyse von **ZV4** bilden kann, konnte abschließend nicht verstanden werden, womöglich aber durch eine Umlagerung eines Zwischenproduktes. Ausgehend von den Hydrolyseprodukten können die folgenden hydrolytischen Reaktionen angenommen werden (Schema 28 und Schema 29).



Schema 28: Die aufgrund der nachgewiesenen Produkte vermutete Hydrolysereaktion von **ZV1**.
Bildrecht hat Autor.



Schema 29: Die aufgrund der nachgewiesenen Produkte vermutete Hydrolysereaktion von **ZV4**.
Bildrecht hat Autor.

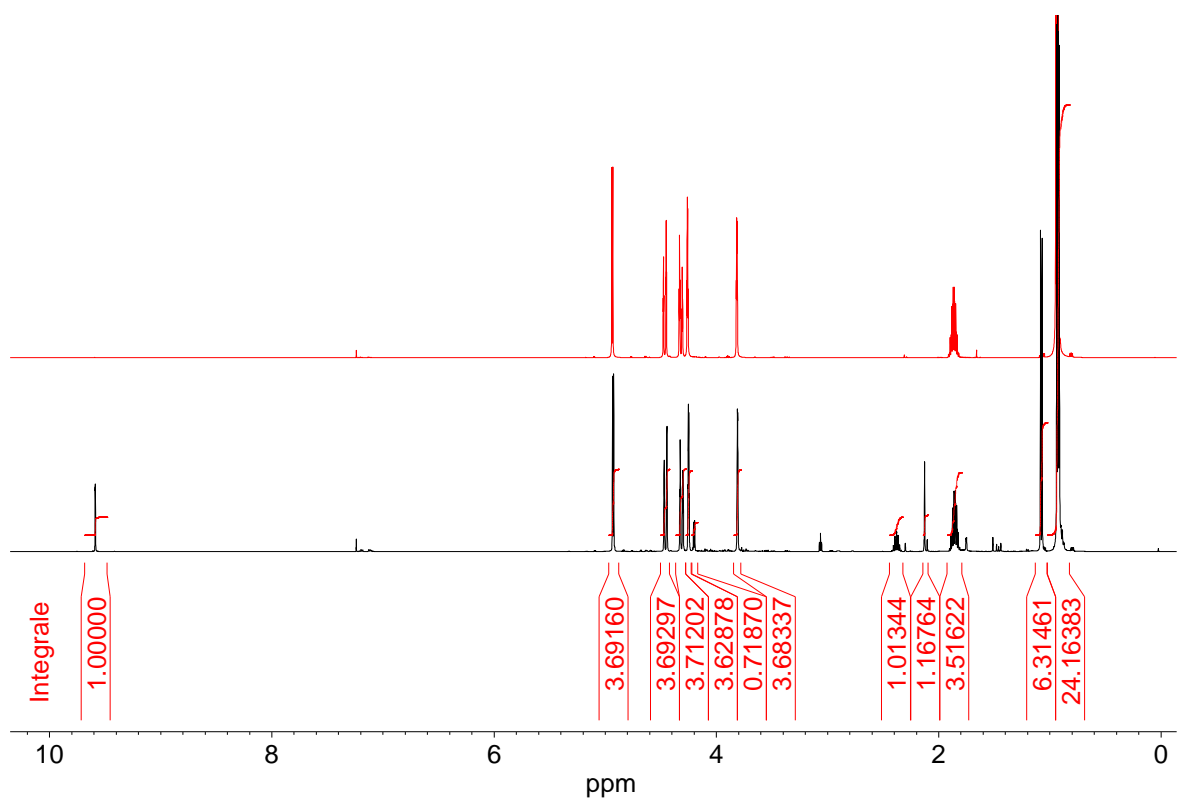


Abbildung 64: Schwarz: ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 der Hydrolysemischung mit **ZV1** nach 3 Tagen, rot: **ZV1** rein. *Bildrecht hat Autor.*

Etwa $(6.31/(6.31 + 24.16)) = 20.7$ mol% **ZV1** haben sich zu Isobutyraldehyd zersetzt.

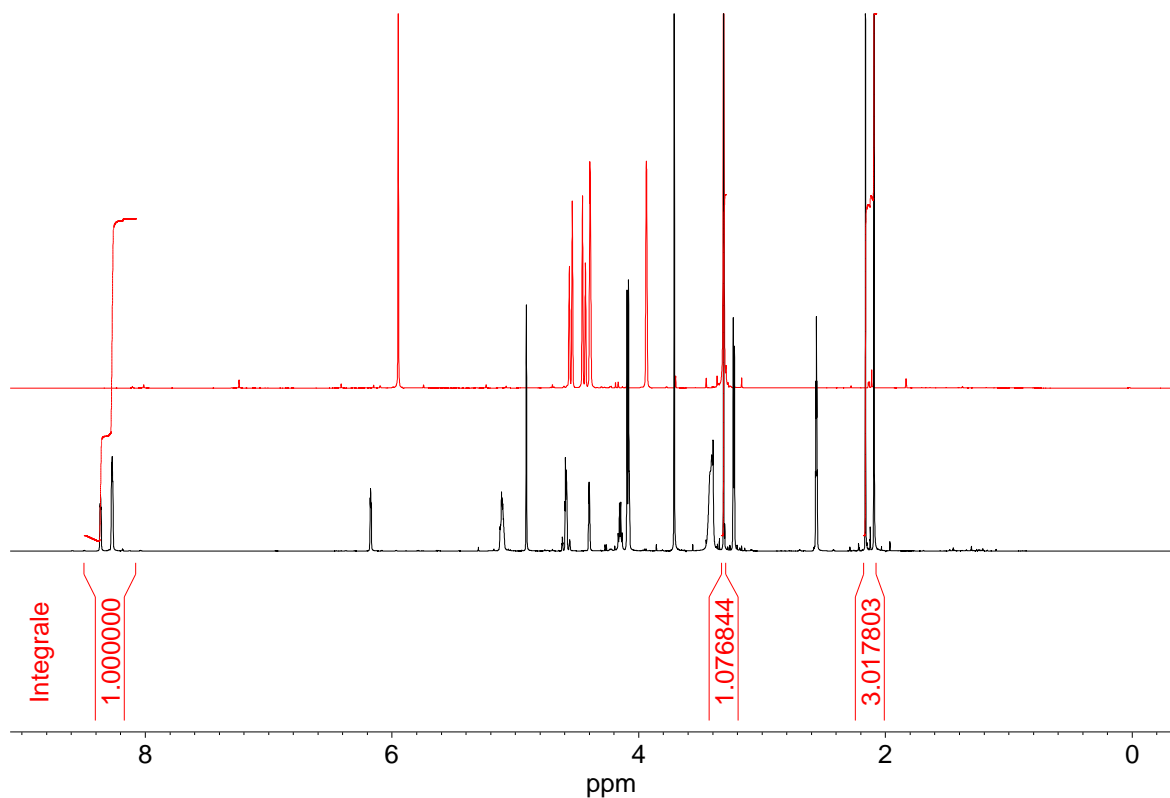


Abbildung 65: schwarz: ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 der Hydrolysemischung mit **ZV4** nach 3 Tagen, rot: **ZV4** rein. *Bildrecht hat Autor.*

Das **ZV4** hat sich nach 3 Tagen vollständig zersetzt, dies konnte daran erkannt werden, dass sich die Spektren vor und nach der Hydrolyse in keinem Signal gleichen (Abbildung 65).

Im nächsten Schritt sollte nun eine Hydrolysekinetik erstellt werden. Dies geschah zunächst via ^1H -NMR-Spektroskopie, jeweils ein Gramm von **ZV1** oder **ZV4** wurden mit einem Gramm Pufferlösung pH 4 bis pH 8 versetzt (dies entspricht einer molaren Zusammensetzung von 1:8 **ZV1**:Wasser) und kontinuierlich bei Raumtemperatur am Rühren gehalten. Nach 30, 60 und 120 min wurden Proben gezogen und sofort per ^1H -NMR vermessen. Für die Auswertung wurden die Signale von **ZV1** (1.82-1.96, m, 1H) und von Isobutyraldehyd (9.62-9.66, d, 1H) herangezogen, die Kinetik Studie betrachtet also (nur) den Zerfall von **ZV1** zu Isobutyraldehyd, weil dies als Hauptreaktion angenommen wurde. Für **ZV4** wurde das Signal (6.15-6.17, s, 1H) und für Ameisensäure das Signal (8.24-8.36, s, 1H) herangezogen.

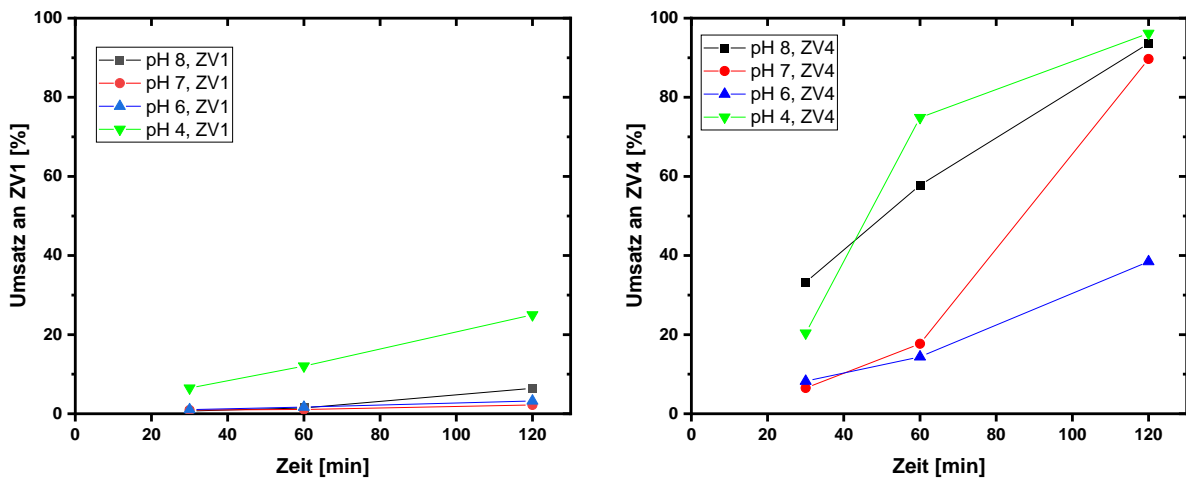


Abbildung 66: Umsatz an **ZV1** (links) bzw. **ZV4** (rechts) gegen die Zeit bei pH 4 (grün), pH 6 (blau), pH 7 (rot), pH 8 (schwarz) jeweils bei Raumtemperatur. *Bildrecht hat Autor.*

Mithilfe des Inline-IRs und des Inline-Ramans wurden ebenfalls Untersuchungen durchgeführt. Als schwierig erwies sich hierbei die Auswahl geeigneter Banden, da wie bereits weiter oben beschrieben, verschiedene (Zwischen-)Produkte entstehen, die sich in ihren funktionellen Gruppen stark ähneln. Dennoch wurde für **ZV1** und **ZV4** jeweils ein Signal im Raman-Spektrum gefunden, dessen Absorptions- oder Raman-Intensität proportional zur jeweiligen Konzentration ist, und zwar bei $631\text{-}688\text{ cm}^{-1}$ im Raman-Spektrum für **ZV1** und **ZV4** und bei $1788\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum für Isobutyraldehyd (Abbildung 67).

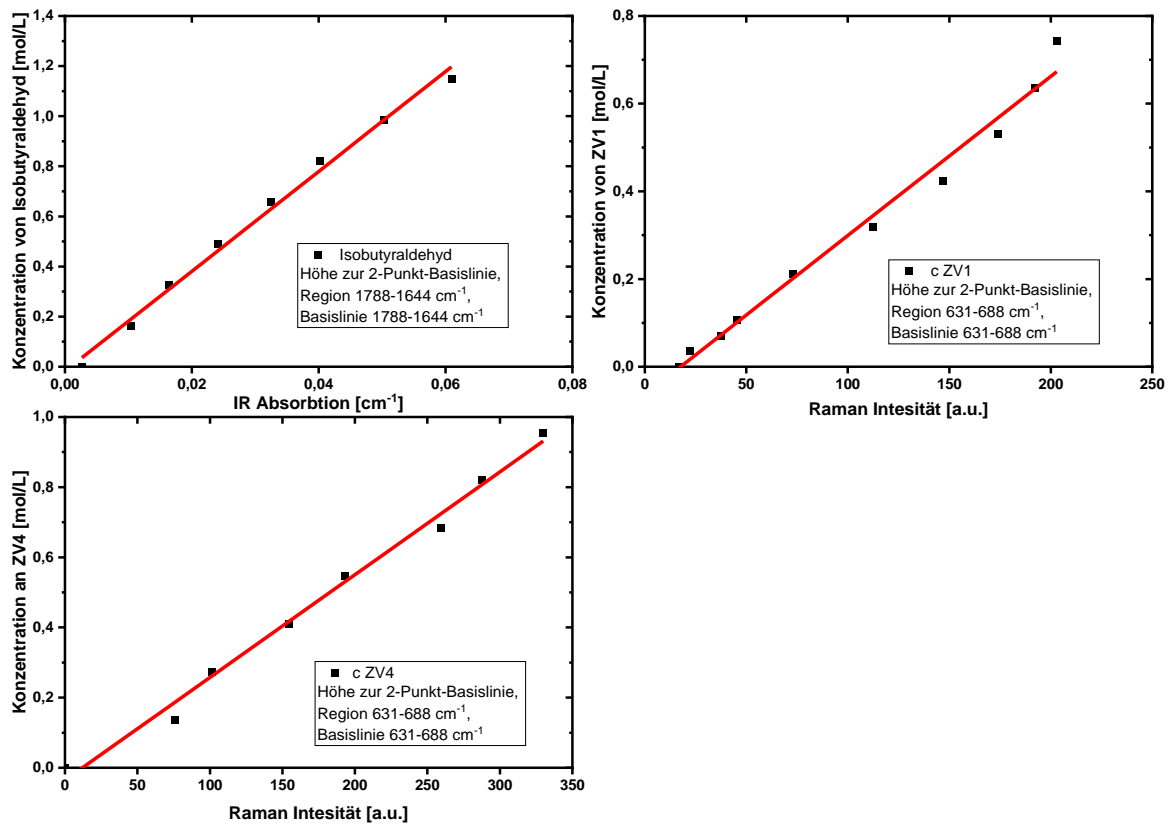


Abbildung 67: Kalibriergeraden für **ZV1** ($R^2 = 0.985$), **ZV4** ($R^2 = 0.991$) und Isobutyraldehyd ($R^2 = 0.993$). *Bildrecht hat Autor.*

Da das Hydrolyseprodukt von **ZV1**, Isobutyraldehyd, anders als das Hydrolyseprodukt von MDO, 4-HBA, eine hohe Flüchtigkeit aufweist, dampft es leichter aus der Analysemischung aus. Weil die **ZV1**-Hydrolyse verglichen zu MDO lange dauert, führt dies zu großen Messfehlern.

Für die Hydrolysekinetikmessungen von **ZV1** und **ZV4** wurden SDS (0.163 g > CMC), Pufferlösung (20 g) und **ZV1** bzw. **ZV4** (jeweils 0.015 mol entspricht 0.75 mol/L) eingewogen und doppelt vermessen (Abbildung 68).

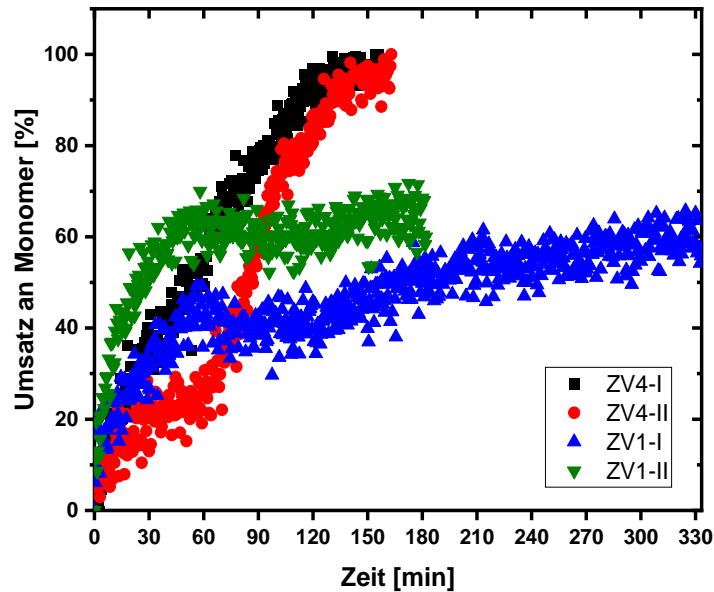


Abbildung 68: Mit Raman jeweils doppelt (I und II) gemessener Reaktionsverlauf der **ZV1/ZV4**-Hydrolyse bei pH 8 und 40°C jeweils in disperser Phase jeweils mit einer **ZV1/ZV4**-Startkonzentration von 0.75 mol/L. *Bildrecht hat Autor.*

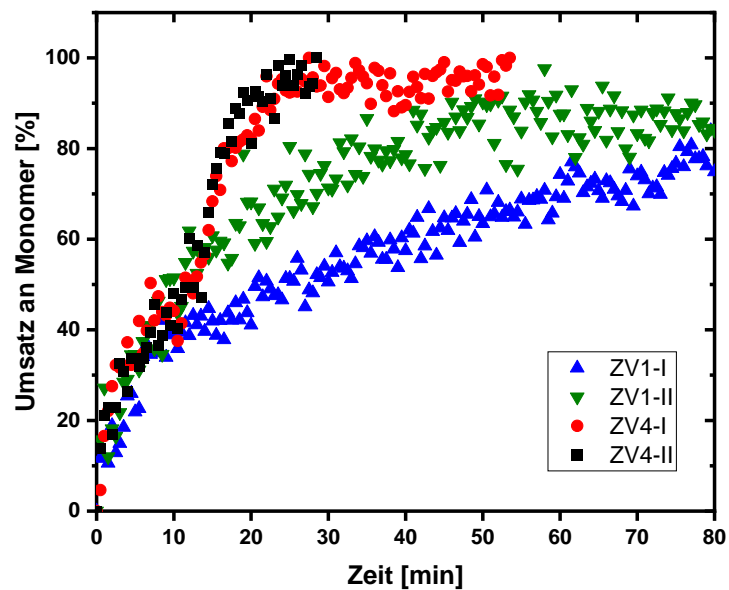


Abbildung 69: Mit Raman jeweils doppelt (I und II) gemessener Reaktionsverlauf der **ZV1/ZV4**-Hydrolyse bei pH 7 und 70°C jeweils in disperser Phase jeweils mit einer **ZV1/ZV4**-Startkonzentration von 0.75 mol/L. *Bildrecht hat Autor.*

Die Hydrolysestudie von **ZV1/ZV4** ist deutlich weniger umfangreich als die von MDO (siehe Kapitel 5.1). Die Hydrolyseendprodukte von **ZV1** sind Isobutyraldehyd und Hydroxyaceton, die von **ZV4** Ameisensäure, Hydroxyaceton und Methanol. **ZV1** ist deutlich hydrolysestabiler als MDO, dies ist

auch der einzige Grund, warum **ZV1** interessant ist. In der Zeitskala einer Emulsionspolymerisation findet nachweislich keine quantitative Hydrolyse von **ZV1** statt, dies ist auch belegbar durch entsprechende Emulsionspolymerisationsexperimente (Kapitel 5.5.4).

5.5.5.3 Untersuchung des Einflusses der Zersetzungsprodukte von **ZV1** auf die Polymerisation

Da nachgewiesen werden konnte, dass sich **ZV1** zumindest langsam zersetzt und mit zunehmendem **ZV1**-Anteil die Effekte - geringe Molekulargewichte - stärker werden, wurde vermutet, dass die entsprechenden Zersetzungsprodukte, z.B. Isobutyraldehyd, einen regelnden/störenden Einfluss auf die radikalische Polymerisation haben.

In einem Vorversuch wurden zunächst 1:1 (mol:mol) Isobutyraldehyd einmal mit **ZV1** und einmal mit VAc, jeweils einmal mit zusätzlich 4 mol% PPV und einmal ohne jeweils für 4.5 h bei 80°C umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden per GC-MS und per NMR-Spektroskopie untersucht. Ziel war festzustellen, ob Isobutyraldehyd beispielsweise ein Addukt mit **ZV1** bildet.

- **ZV1** + Isobutyraldehyd:

Keine Umsetzungen im NMR nachweisbar, im GC-MS neben den Edukten Isobutansäure (Oxidationsprodukt von Isobutyraldehyd) und 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-Trioxan (Trimer von Isobutyraldehyd) in geringen Mengen feststellbar.

- **ZV1**+ Isobutyraldehyd + PPV:

Keine Umsetzungen im NMR nachweisbar, im GC-MS neben den Edukten Isobutansäure (Oxidationsprodukt von Isobutyraldehyd) und 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-Trioxan (Trimer von Isobutyraldehyd) sowie PPV- und **ZV1**-PPV-Addukte in geringen Mengen feststellbar. Eine Polymerisation ist nicht eingetreten.

- VAc + Isobutyraldehyd:

Keine Umsetzungen im NMR nachweisbar, im GC-MS neben den Edukten noch ein geringer Anteil eines unbekanntes Stoffes mit der Molmasse von 133 g/mol nachweisbar, möglicherweise der Stabilisator.

- VAc + Isobutyraldehyd + PPV:

Polymerbildung, $M_w = 1.3 \text{ kg/mol}$

Es wurden 50 mol% Isobutyraldehyd eingesetzt, um zu untersuchen, ob bei diesen Konzentrationen überhaupt noch eine Polymerisation möglich ist. Im Vergleich zur Polymerisation ohne Isobutyraldehyd –Versuch B in Tabelle 26- ist das Molekulargewicht mit 1.3 kg/mol sehr niedrig.

Im Anschluss daran wurde untersucht, wie sich geringere Mengen von Isobutyraldehyd, Aceton und Hydroxyaceton auf die Entwicklung des Feststoffgehaltes während der Polymerisation auswirken. Dazu wurde jeweils Ethylacetat, das Monomer und der Zusatz vorgelegt und PPV (jeweils 0,2 mol%) gelöst in Ethylacetat über einen Zeitraum von 250 min kontinuierlich hinzudosiert (siehe Tabelle 26). In regelmäßigen Zeitabständen wurden Proben zur Festgehaltsbestimmung gezogen.

Tabelle 26: Verschiedene Polymerisationsansätze in Lösung, ihre resultierenden Ausbeuten und Molgewichte.

Versuch	Monomer 1	Monomer 2 oder Zusatz	Festgehalt ex./th. /%	M _w /kg/mol
A	VAc	1 mol% Isobutyraldehyd	94	31
B	VAc	---	96	65
C	VAc	10 mol% ZV1	62	18
D	VAc	1 mol% Aceton	48	74
E	VAc	1 mol% Hydroxyaceton	56	n.b.
F	nBuMeAc	10 mol% ZV1	64	96
G	nBuMeAc	10 mol% ZV1	85	288
H	nBuMeAc	1 mol% Aceton	21	n.b.
I	nBuMeAc	1 mol% Aceton	22	n.b.
J	nBuMeAc	1 mol% Isobutyraldehyd	25	
K	nBuMeAc	1 mol% Isobutyraldehyd	12	n.b.
L	nBuMeAc	---	37	n.b.
M	nBuMeAc	---	91	n.b.
N	nBuMeAc	---	100	n.b.
O	nBuMeAc	50 mol% ZV1	100	132

Wird der Feststoffgehalt gegen die Zeit aufgetragen ergeben sich folgende Graphen (Abbildung 70):

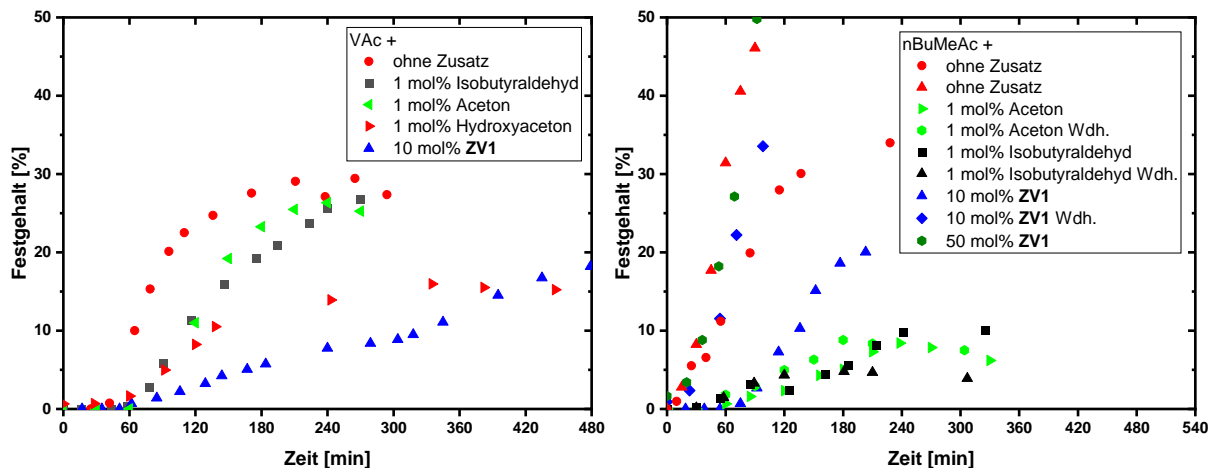


Abbildung 70: Links: Polymerisationen mit VAc, rechts: Polymerisationen mit nBuMeAc. Rot: Kein Zusatz, schwarz: 1 mol% Isobutyraldehyd, blau: Copolymerisation mit 10 mol% **ZV1**, grün: 1 mol% Aceton, dunkelgrün: 1 mol% Hydroxyaceton. *Bildrecht hat Autor.*

Auf die Polymerisation von VAc scheinen 1 mol% Aceton keinen retardierenden Einfluss zu haben, der Einsatz von 1 mol% Hydroxyaceton oder 10 mol% **ZV1** führen zu einer langsameren Polymerisation und zu einem unvollständigen Umsatz, der Einsatz von 1 mol% Isobutyraldehyd zu einem Rückgang im Molekulargewicht von über 50%.

Auf die Polymerisation von nBuMeAc scheinen sowohl 10 als auch 50 mol% **ZV1** keinen stark verlangsamenenden Effekt zu haben, der Zusatz von 1 mol% Aceton oder 1 mol% Isobutyraldehyd schon.

Möglicherweise haben je nach Monomer die unterschiedlichen Zersetzungsprodukte einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Polymerisation und die Kettenlänge. Die Lösungspolymerisationen mit nBuMeAc laufen schneller ab als die Polymerisationen mit VAc. Auch werden bei der Copolymerisation mit **ZV1** mit nBuMeAc und BA deutlich größere Kettenlängen (im Bereich von 100 kg/mol) erreicht als bei der Copolymerisation mit VAc (siehe Kapitel 5.5.3).

Mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde auch eine Kinetik einer nBuMeAc-Homopolymerisation aufgezeichnet (Experiment n aus Tabelle 26), für die Bestimmung der Ausbeute per NMR wurden die Signale von nBuMeAc (5.90-5.95 ppm, m, 1H) mit dem von Poly-nBuMeAc (3.70-3.90 ppm, m, 2H) ins Verhältnis zueinander gesetzt (Abbildung 71, rot). Diese Kurve wurde verglichen mit der Umsatzkurve, die aus den Festgehaltsbestimmungen ermittelt wurde (Abbildung 71, schwarz).

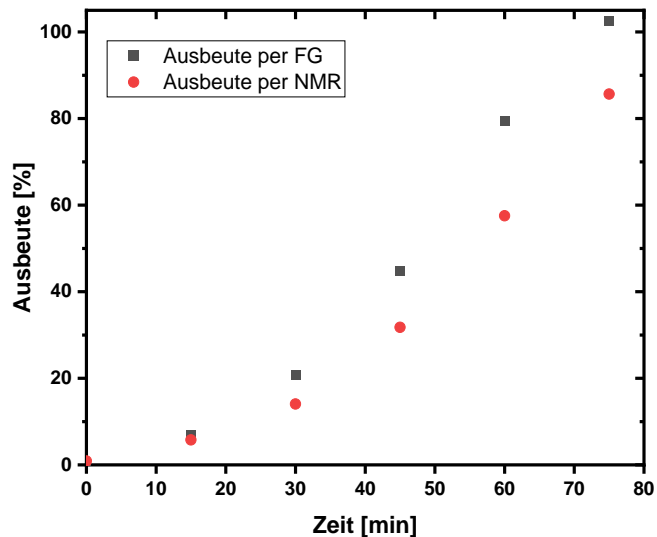


Abbildung 71: Ausbeute-Zeit Diagramm einer nBuMeAc-Homopolymerisation einmal ermittelt mittels Feststoffgehalt (schwarz) und einmal mittels NMR (rot). *Bildrecht hat Autor.*

Die Ausbeute bestimmt mittels Feststoffgehalt ist immer größer als die bestimmt mittels NMR-Spektroskopie. Dies liegt vermutlich daran, dass beim Eindampfen noch Monomerrückstände im Eindampfrückstand vorhanden sind, und dass mit der Zeit bei der Polymerisation auch ein Teil des Lösungsmittels Ethylacetat verdampft und so fälschlicherweise einen zu hohen Feststoffgehalt vortäuscht.

5.5.6 Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der zyklischen Vinylacetal-Copolymere

-die OECD-301-Experimente wurden unter Leitung von Dr. Ernst Selbertiger in Burghausen durchgeführt-

Ziel dieser Arbeit war, es biologisch abbaubare Primärdispersionen herzustellen. Da die zyklischen Vinylacetale, anders als die zyklischen Ketenacetale, eine Etherketon-Sollbruchstelle in die Hauptkette der Polymere einbauen, die sich nicht wie die Ester-Funktionalität der CKAs durch Verseifungsexperimente (siehe Kapitel 6.7.1) leicht quantifizieren lassen, wurden sich andere Methoden für die Bestimmung der Abbaubarkeit bedient. In einigen Vorversuchen gelang es durch chemische Vorexperimente, wobei die Copolymere im sauren gelagert wurden, einen teilweise deutlichen Rückgang im Molekulargewicht zu beobachten, was zunächst auf eine saure Ether- (im Falle von **ZV1**) bzw. Acetal-Spaltung (bei **ZV4**) spricht. Fraglich ist jedoch, inwieweit die Polymere sich jedoch vor und nach der Säurebehandlung in einer GPC-Messung vergleichen lassen. Deshalb

wurden Abbaubarkeitsstudien nach DIN EN 9439 bzw. OECD B 301 durchgeführt (siehe auch Kapitel 4.1.3).

Dabei wird das CO₂, welches durch die Abbauprozesse der Probe durch in kommunalen Abwässern enthaltenen Mikroorganismen entsteht, gemessen. Dieser Wert wird durch die CO₂-Menge geteilt, die aufgrund des zuvor bestimmten Kohlenstoffgehalts in der Probe maximal zu erwarten wäre (ThCO₂). Daraus ergibt sich ein prozentualer Abbaugrad, der aussagt, bis zu welchem Grad ein aerober Abbau stattfindet. Würde ThCO₂ erreicht werden, würde von einer 100%igen Abbaurrate gesprochen werden. Dieser Wert wird aber praktisch nie erreicht, da der in der Probe enthaltene Kohlenstoff von den Mikroorganismen auch als Gerüstsubstanz verwendet wird und somit eine Metabolisierung zu anderen, dieser Methode nicht erfassbaren Stoffen, stattfindet.

Es wurden die Emulsionspolymerisate von VAc mit **ZV1 a-c** (Tabelle 23) auf ihre Bioabbaubarkeit hin untersucht. Zu jeder Messreihe wurde parallel ein Abbaueversuch mit dem leicht abbaubaren Natriumbenzoat durchgeführt (in den nachfolgenden Abbildungen jeweils schwarz markiert), um jeweils der schwankenden Aktivität des Klärschlammes Rechnung zu tragen und eine Einordnung der Ergebnisse zu erleichtern. Um zu zeigen, dass eine Dispersion aus Homo-Polyvinylacetat nicht bioabbaubar ist, sondern es den Einbau an **ZV1** bedarf, wurde zunächst die Bioabbaubarkeit einer PVAc-Homopolymers mit einem massegewichteten Molekulargewicht von 511 kg/mol, einem Feststoffgehalt von 10.2% und einer Partikelgröße von 58 nm vermessen (grüne Punkte in Abbildung 72).

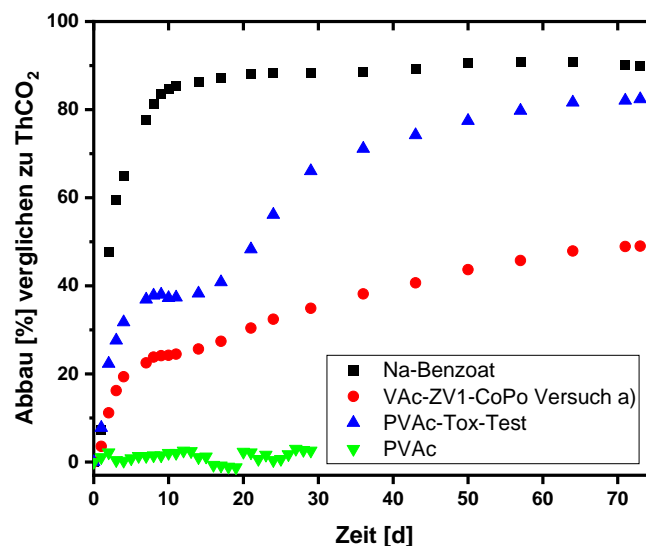


Abbildung 72: Biologischer Abbau mit der Zeit von Natriumbenzoat (schwarz), Homo-PVAc (grün, 511 kg/mol), Homo-PVAc + Natriumbenzoat „PVAc-Tox-Test“ (blau) und dem PVAc-ZV1-Copolymerisat aus Versuch a (rot, 10.9 kg/mol). *Bildrecht hat Autor.*

Es wurde kein Abbauverhalten bei der Homo-PVAc Dispersion festgestellt (Grüne Kurve in Abbildung 72). Auch diese Dispersion enthielt Tenside, was darauf schließen lässt, dass die Abbaukurven der anderen Copolymere nicht nur auf den Abbau der Tenside zurückzuführen ist. Um auszuschließen, dass die schlechte Abbaubarkeit der Homo-PVAc Dispersion daher rührt, dass in der Dispersion giftige Substanzen enthalten sind, die die Mikroorganismen abtöten, wurde ein Test durchgeführt, wobei zu der Homo-PVAc-Dispersion Natriumbenzoat hinzugefügt wurde (blaue Punkte in Abbildung 72). Hier wurde ein Abbau (des Natriumbenzoates) beobachtet, eine Beeinflussung durch toxische Substanzen ist somit nicht gegeben. Das Copolymerisat der Emulsionspolymerisation von **ZV1** mit VAc aus Versuch *a* zeigte eine Abbauproduktivität (rote Punkte in Abbildung 72) in zwei Stufen. Wie bereits in Kapitel 5.5.4 beschrieben sind die Copolymere von **ZV1** mit VAc für Emulsionspolymerisate kurzkettig, im Falle von Versuch *a* wurde auch eine bimodale GPC-Kurve erhalten. Es kann vermutet werden, dass bei dem ersten steilen Anstieg des Abbaus innerhalb der ersten zehn Tage vornehmlich die sehr kurzkettigen Oligomere abgebaut wurden und anschließend erst, deutlich langsamer, die länger-kettigen Polymere mit einem durchschnittlichen massengewichteten Molekulargewicht von 10.9 kg/mol. Motiviert von den ersten Abbaueversuchen wurden weitere PVAc-**ZV1**-Copolymere auf ihr Abbauverhalten hin untersucht (Abbildung 73).

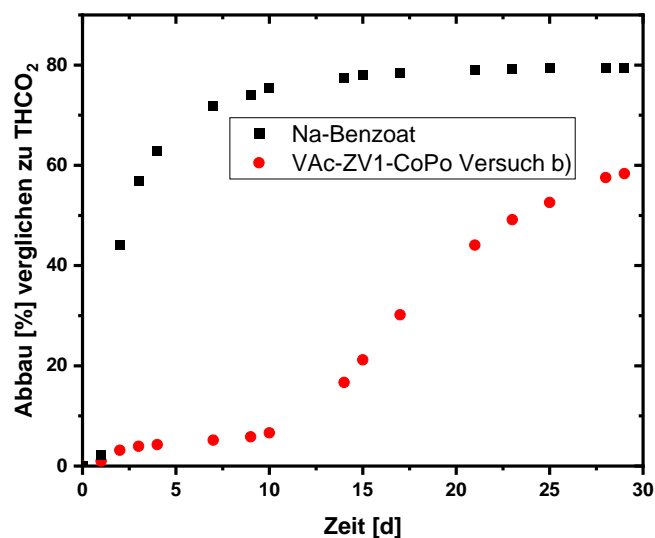


Abbildung 73: OECD-301-B-Test der PVAc-**ZV1**-Dispersion aus Versuch *b* mit 58 kg/mol. *Bildrecht hat Autor.*

Hier ergibt sich ein etwas anderes Abbauverhalten, in den ersten zehn Tagen schreitet der Abbau nur sehr langsam voran und geht danach in einen schnelleren Abbau über, der bei etwa 60 % Abbau stagniert. Die Anlaufphase spricht dafür, dass sich die Mikroorganismen, anders als bei Natriumbenzoat, erst an das Substrat adaptieren müssen.

Den Grad des Abbaus wird vermutlich neben der Menge an eingebauten Solbruchstellen auch durch die Kettenlänge der Polymere sowie die Art und Anzahl der in den Abwässern vorhandenen Mikroorganismen verursacht. Auch die Wasserlöslichkeit bzw. wie fein das Polymer dispergiert ist, beeinflusst die Abbaubarkeit. Das kann zu Problemen bei den untersuchten Dispersionen führen: Werden zuerst die an der Oberfläche der Mizellen befindlichen Tenside abgebaut, kann es zu einer Koagulation kommen und die eigentlich bioabbaubaren Polymere werden aufgrund der verringerten Angriffsfläche schlechter abgebaut. Je länger die Polymerkette ist, desto schlechter bauen die Polymere ab. Da aber insgesamt längere Polymerketten wünschenswert sind, wurde auch ein Abbaueversuch mit der Dispersion durchgeführt, bei der das größte Molekulargewicht mit **ZV1** erreicht wurden (Abbildung 74).

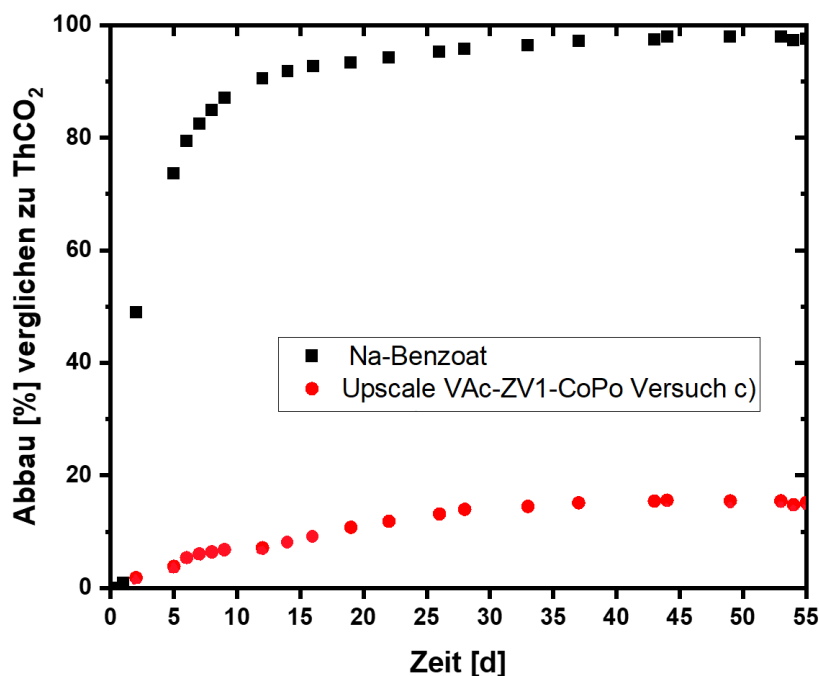


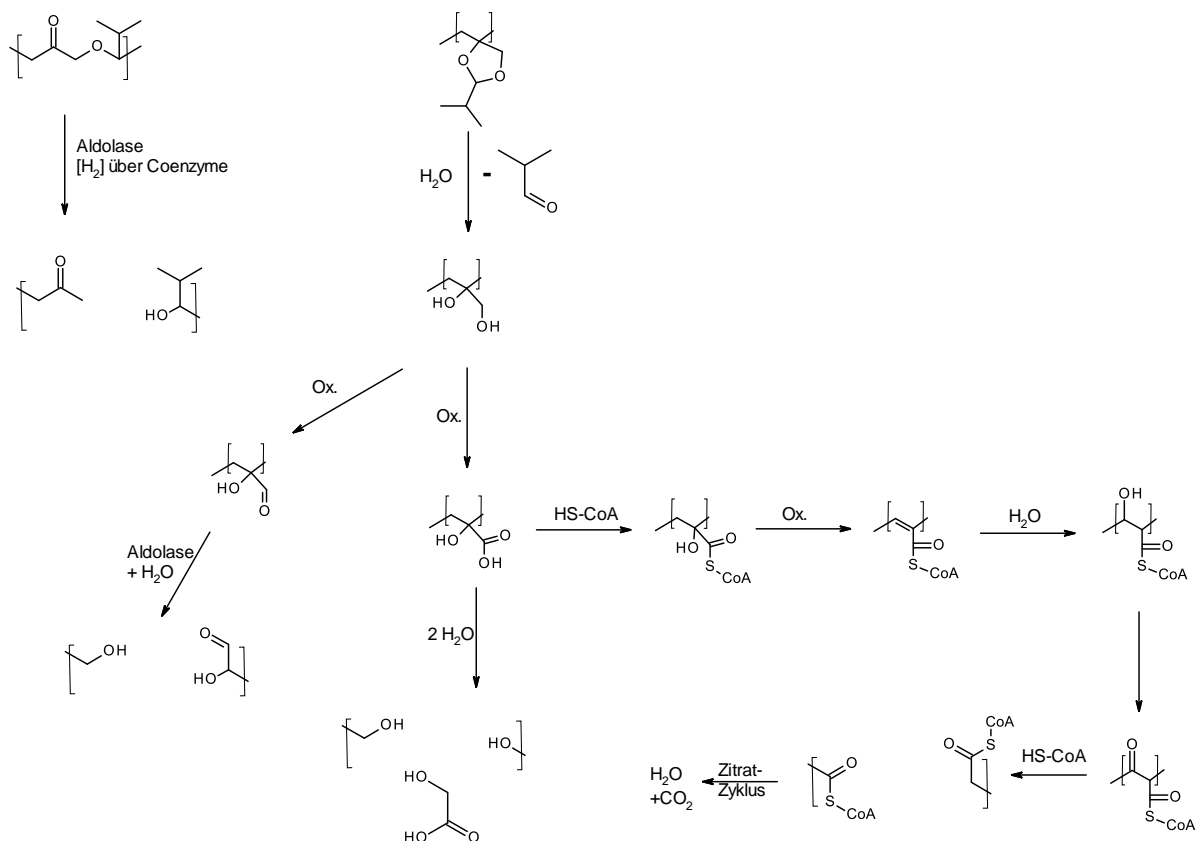
Abbildung 74: OECD-301-B-Test der PVAc-**ZV1**-Dispersion aus Versuch c (65.4 kg/mol). *Bildrecht hat Autor.*

Hier konnte bei der Versuchsdauer von insgesamt 55 Tagen eine langsame Abbauproduktivität des Copolymers beobachtet werden.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass im Gegensatz zu der Polymerdispersion, die aus einem Homopolymer aus Polyvinylacetat besteht, bei allen Dispersionen, bei denen **ZV1** eingebaut wurde, auch wenn der Grad der Ringöffnung von **ZV1** variabel und unvollständig war, jeweils eine Aktivität des biologischen Abbauverhaltens beobachtet werden konnte. Laut DIN-Norm liegt jedoch erst dann eine leichte biologische Abbaubarkeit vor, wenn in einem Fenster von zehn Tagen – dieses Zeitfenster muss nicht am ersten Tag des Versuches starten - ein Abbau von insgesamt 60 % zum theoretisch erwartbaren CO₂-Wert stattfindet. Dies wurde bei keiner Probe

erreicht und ist vermutlich für Polymere, im Gegensatz zu niedermolekularen organischen Verbindungen, auch nur sehr schwer zu erreichen.

Es können folgende Abbaumechanismen an **ZV1**-VAc-Copolymeren, gestützt durch die Literatur^[24,27,27,38], vermutet werden. Für die Diskussion von Abbaumechanismen sei auch auf Kapitel 4.1.3 verwiesen.



Schema 30: Vermutete Degradationsmechanismen sowohl einer unter rROP als auch einer unter Vinyladdition einpolymerisierten **ZV1**-Einheit. *Bildrecht hat Autor.*

Insgesamt ist bei allen aus zyklischen Vinylacetalen hergestellten Dispersionen eine Abbaubarkeit beobachtet worden, die im Anbetracht der teilweisen unvollständigen Inkorporation der zyklischen Vinylacetale und der unvollständigen Ringöffnung als überraschend erscheint. Andererseits gibt es in der Literatur keine Beispiele für VAc-Copolymer-Dispersionen, die in eine ähnlichen Versuchsaufbau auf ihre Bioabbaubarkeit hin getestet worden sind, sodass hier kein Vergleich getroffen werden kann. Den biologischen Abbau begünstigen zum einen-im Vergleich zu einem Festharz- die fein in Wasser dispergierten Latexpartikel. Eine hohe Oberfläche bietet viele Angriffsmöglichkeiten für Mikroorganismen und Enzyme. Zum anderen konnte neben dem ringgeöffneten Produkt auch eine Polymerisation unter Ringschluss - mit intakter Acetalfunktionalität - in den hier zahlreich vorgestellten NMR-Spektren beobachtet werden.

Kommt es in einem nachgelagerten Schritt zu einer Hydrolyse dieses Dioxolanrings, entsteht eine 1,2-Diol-Funktionalität mit einer primären Alkohol-Einheit. Wie bereits in Kapitel 4.1.4 diskutiert findet der Abbau von Polyethern bevorzugt an primären Alkoholen statt. Ein Rückschluss vom Grad der Ringöffnung auf die Bioabbaubarkeit eines Polymers könnte zumindest im Falle der zyklischen Vinylacetale nicht zulässig sein. Vielmehr könnte gerade die Vielfalt der durch zyklische Vinylacetale in die Hauptkette eingeführten funktionellen Gruppen (Keton, Ether, Acetal, 1,2-Diol) vielfältige Angriffsmöglichkeiten für Mikroorganismen bieten. Nicht zuletzt fördert auch das geringe Molekulargewicht der Dispersionen die Bioabbaubarkeit. Insgesamt muss jedoch festgestellt werden, dass die genauen Ursachen, warum die Copolymere mit den zyklischen Vinylacetalen im Vergleich zum Homopolymer besser abbaubar sind, nicht ausgemacht werden konnten. Ferner sind die geringen Molekulargewichte der Copolymere für Anwendungen hinderlich.

6 Experimentelles

6.1 Verwendete Geräte

6.1.1 NMR-Spektroskopie

Das verwendete NMR-Spektrometer war ein *Bruker Ascend* 500 MHz-Gerät mit einer *Advance III HD*-Konsole und einem BBO-Probenkopf. Als NMR-Lösemittel dienten zu 99.9% deuteriertes Chloroform, DMSO und Wasser der Firmen *Sigma-Aldrich* und *abcr*.

6.1.2 IR-Spektroskopie

Das verwendete Infrarot-Spektrometer war ein Nicolet iS5 mit abgeschwächter Totalreflexionstechnik (ATR), Typ iD7 des Herstellers *Thermo Scientific*. Zur Auswertung wurde die Software *OMNIK*, Version 9.2 verwendet.

6.1.3 Thermische Analysen von Polymeren

TGA-Untersuchung wurden an einem TGA 2 Gerät der Firma *Mettler Toledo* durchgeführt. Es wurde ein Heizprogramm von 20 bis 800°C, eine Heizrate von 10°C/min und als Messgas Stickstoff gewählt. Das Gerät wurde mit den Prüfmitteln Trafoperm, Isatherm und Nickel kalibriert. Die Auswertung erfolgte an der Software *STARe*, Version 16.10.

DSC-Untersuchungen wurden an einem DSC 1/700 Gerät der Firma *Mettler Toledo* durchgeführt. Zur Kalibrierung des Gerätes wurden die Phasenübergänge von Indium, Blei und Zink vermessen. Es wurde der Wendepunkt der zweiten Aufheizkurve als Glasübergangstemperatur angegeben. Als Tiegel wurden Aluminiumpfannen mit einem Fassungsvermögen von 40 µL verwendet, der Messfühler war vom Typ *HSS8*. Die Auswertung erfolgte mit der Software *STARe* Version 2.1.

6.1.4 Feststoffmessgerät

Zur Bestimmung des Festgehaltes der Polymerdispersionen und -Lösungen wurde eine Heißwaage der Firma *Sartorius*, Modell MA40 verwendet. Dabei wurde etwa ein Gram der Dispersion auf eine Aluminiumpfanne gegeben und bei 115°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

6.1.5 Partikelgrößenbestimmung von Dispersionen

Die Partikelgröße wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) an einem *Zetasizer-Nano-S*-Gerät des Herstellers *Malvern Instruments GmbH* bei 20,0°C gegen einen Polyvinylacetat-Standard und Wasser als Dispersionsmedium bestimmt. Jede Messung enthält 10 Messintervalle. Die

Auswertung erfolgte mit der Software *Zetasizer* Version 8.01.4906. Jede Bestimmung wurde dreifach durchgeführt, angegeben wurde jeweils das arithmetische Mittel.

6.1.6 Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Polymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie mit THF als Lösungsmittel, mit Polystyrol als Standard, an einer *PLgel MiniMIX-C Guard* Säule und einer Säulentemperatur von 35°C durchgeführt; die Kalibrierung erfolgte polynomial mit Korrektur mit internem Standard; als Detektor wurde ein Refraktionsindex-Detektor der 1260-er Baureihe der Firma *Agilent* verwendet. Als Probenvolumen wurden allgemein 20 µL Probenlösung mit einer Probenkonzentration von 4 mg/mL eingesetzt.

6.1.7 Bestimmung der Viskosität von Polymerdispersionen

Die Viskosität der wässrigen Dispersionen (siehe Kapitel 6.6) wurde mit einem Kegel-Platte Rheometer der Firma Anton Paar, Modell *MCR 302* bei einer Kegel-Neigung von 1° und einem Plattendurchmesser von 25 mm, bei 25.0°C bei 20 Umdrehungen pro Minute und bei einem durchschnittlichen Feststoffgehalt der Dispersionen von 25% bestimmt. Zur Auswertung wurde die Software *RheoPlus* Version 3.62 verwendet.

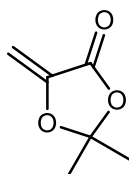
6.2 Monomersynthesen

6.2.1 Zyklische Ketenacetale

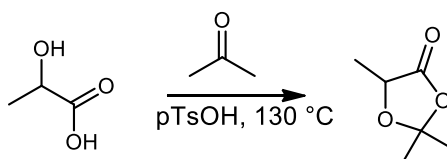
MDO, 4,7-Dimethyl-MDO und 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan wurde gemäß der Literatur synthetisiert (Reinheit 97,0 % durch GC).^[57,142] Dazu wurden die Chemikalien 1,4-Butandiol (*Merck KGaA*), Chloracetaldehyd (*Sigma Aldrich*), KOH (*Sigma Aldrich*), 2-Methyl-2-Butanol (*Sigma Aldrich*), PEG-500 (*Sigma Aldrich*), Hexan-2,5-diol (*Sigma Aldrich*) und Diethylenglycol (*Fisher Chemical*) ohne Aufreinigung direkt umgesetzt.

6.2.2 Zyklische Acrylate

6.2.2.1 2,2-Dimethyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-on (ZA1)



1. Stufe: 2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-4-on



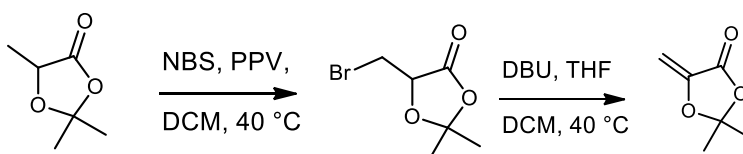
Schema 31: Reaktionsgleichung der ersten Stufe von **ZA1**. *Bildrecht hat Autor.*

Milchsäure (*abcr*, 90 g; 1.00 mol) wurden mit Aceton (*Sigma-Aldrich*, 300 g; 5.18 mol) und pTsOH (*Acros Organics*, 3.0 g; 17.4 mmol) versetzt. Es wurden 150 mL Leichtbenzin hinzugegeben. Die Mischung wurde für 6.5 h auf 130 °C in einer Apparatur zur Wasserabscheidung erhitzt. Dabei wurden 36 mL Wasser abgeschieden (erwartetes Reaktionswasser: 27 mL, der Rest mutmaßlich Feuchtigkeit aus den Lösungsmitteln). Nach vollendeter Abscheidung wurde die Mischung abgekühlt. Anschließend wurden Natriumcarbonat (*Bernd Kraft*, 3 g) hinzugegeben.

Anschließend wurde das Salz abfiltriert und die Mischung eingeengt. Das Produkt wurde durch eine fraktionierte Vakuumdestillation bei einer Kopftemperatur von 72 °C und einem Druck von 45 mbar gewonnen (44.1 g; 339 mmol, 34 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.35-4.5 ppm (q, 1 H), 1.60-1.55 ppm (s, 3H), 1.45-1.55 (s, 3H), 1.35-1.45 (d, 3H) (siehe Abbildung 92 im Anhang). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 173.6 ppm, 110.1 ppm, 70.3 ppm, 27.3 ppm, 25.4 ppm, 17.2 ppm (siehe Abbildung 93 im Anhang)

2.+ 3. Stufe: 5-(bromomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-on und 2,2-dimethyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-on (**ZA1**)



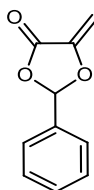
Schema 32: Reaktionsgleichung der zweiten und dritten Stufe von **ZA1**. *Bildrecht hat Autor.*

Dichlormethan (VWR, 400 ml) wurden vorgelegt. Unter Kühlung mit einem Eisbad wurden 2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-4-on (44.1 g, 339 mmol), N-Bromsuccinimid (NBS) (VWR, 60.5 g, 100 mmol) und PPV (Pergan GmbH, 1 g; 5.75 mmol) langsam dazugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und das Gemisch für 2h bei 60 °C refluxiert. Die zuerst beige Suspension schäumte nach 15 min stark auf, es bildete sich eine orangene Färbung der Suspension aus. Nach weiteren 15 min verschwand die Farbe, es bildete sich ein beiger Farbton zurück. Nach 2 h wurde die Mischung mit einem Eisbad abgekühlt. Es fiel ein weißer Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Zurück blieb eine gelbe, klare Lösung. Per GC-MS konnte das gewünschte Produkt in der Reaktionsmischung als Hauptprodukt identifiziert werden. Die Lösung wurde eingeeengt und danach ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

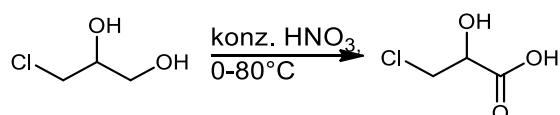
Dazu wurde die Lösung in trockenem THF (Bernd Kraft, 200 mL) unter Argon aufgenommen. Zwei Spatelspitzen Butylhydroxytoluol (BHT) (VWR) wurden hinzugefügt. Im Zeitraum von 1 h wurde DBU (VWR, 55g; 361 mmol) bei Raumtemperatur hinzugetropft. Es entstand eine braune Suspension. Es wurde noch eine Stunde nachgerührt. Anschließend wurde der beige Feststoff mit Hilfe einer Umkehrfritte über Celite abfiltriert. Aus der dunkelroten Flüssigkeit wurde anschließend durch fraktionierte Vakuumdestillation das Produkt bei einer Kopftemperatur von 40°C und einem Druck von 3,3 mbar gewonnen (2.7 g; 21 mmol = 6.2 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.06-5.08 ppm (d, 1 H), 4.74-4.76 ppm (d, 1H), 1.54-1.60 (s, 6H) (siehe Abbildung 94 im Anhang). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.5 ppm, 144.5 ppm, 111.0 ppm, 91.5 ppm, 26.6 ppm (siehe Abbildung 95 im Anhang).

6.2.2.2 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (ZA2)



1. Stufe: Chlormilchsäure



Schema 33: Reaktionsgleichung der ersten Stufe der **ZA2**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

3-Chlor-1,2-propandiol (*abcr*, 100 g; 76 mL; 900 mmol) wurden in einen 1000 mL-Schlenkcolben vorgelegt und auf 80°C erhitzt. 65%ige Salpetersäure (VWR, 270 mL) wurde in einen Tropftrichter

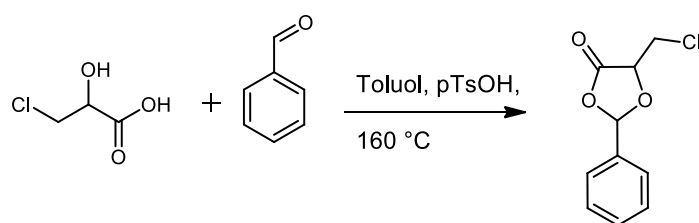
vorgelegt. Anschließend wurden etwa 50 mL der Salpetersäure hinzugetropft, bis die Reaktion ansprang. Dies ist durch eine rege Entwicklung nitroser Gase zu beobachten. Anschließend wurde der Rest der Säure über ein Intervall von 30 min hinzugetropft. Die gebildeten nitrose Gase wurden zunächst durch eine 6 M wässrige Kaliumhydroxid-Lösung und anschließend durch eine gesättigte Ammoniumsulfat-Lösung (*Bernd Kraft*) zur Neutralisation geleitet. Diese Gaswaschflaschen waren durch 2 leere Gaswaschflaschen als Überlaufschutz voneinander getrennt.

Durch diese Dosierstrategie konnte die in der Literatur^[128,143] als sehr gefährlich beschriebene Reaktion gut kontrolliert werden. Nach Abklingen der nitrosen Gase wurde die Apparatur mit Argon nachgespült. Anschließend wurde mit einer Lösung aus 100 g KOH in 1000 mL Wasser die Reaktionslösung teilweise neutralisiert. Zu beachten ist dabei, keinesfalls alkalisches Milieu zu erreichen, da dann das entsprechend gebildete Chlorlactat zu hydrophil ist, um effektiv aus der Wasserphase extrahiert werden zu können. Anschließend wurde 10-mal mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden eingedunstet. Es verblieb ein gelbliches Öl. Dieses wurde mit einer Mischung aus 2 mL THF und 18 mL Chloroform versetzt und über Nacht zum Umkristallisieren gebracht.

Es wurden farblose Kristalle (38.4 g; 308.4 mmol; 34.6 % d.Th.) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.6-5.6 ppm (breit, 1 H), 4.25-4.35 ppm (t, 1H), 3.68-3.82 (m, 2H) (siehe Abbildung 96 im Anhang). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.6 ppm, 70.2 ppm, 47.3 ppm (siehe Abbildung 97 im Anhang).

2. Stufe: 5-(Chloromethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on



Schema 34: Reaktionsgleichung der zweiten Stufe der Synthese von **ZA2**. *Bildrecht hat Autor.*

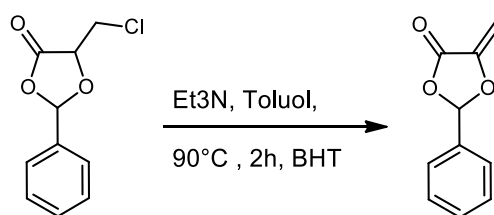
3-Chlormilchsäure (35.5 g; 0.29 mol) wurden mit Benzaldehyd (*Acros Organics*, 30.3 g; 0.29 mol) und para-Toluolsulfonsäure (0.1 g) vorgelegt. Ein Wasserabscheider wurde mit Toluol befüllt und bei 160 °C wurde für 6 h Wasser (4.0 g; erwartet 5.2 g) abgenommen. Nach 2 h wurden weiter 10 mL Benzaldehyd hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wies einen kleinen weißen Rückstand auf, der abfiltriert wurde. Anschließend wurden 5 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat (*Merck*) und 10 Spatelspitzen Natriumsulfat (*Merck*) hinzugegeben und wieder abfiltriert. Durch

fraktionierte Vakuumdestillation (125 °C Kopftemperatur, 0.5 mbar) wurde das Produkt (38.3 g; 180 mmol = 62.1 % d.Th.) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.15-7.45 ppm (m, 5 H), 6.15-6.55 ppm (s, 1H), 4.52-4.66 (m, 1H), 3.71-3.76 ppm (m, 2 H) (siehe Abbildung 98 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.7-170.0 ppm, 130.9 ppm, 128.8 ppm, 128.7 ppm, 127.1 ppm, 126.1 ppm, 103.6-105.3 ppm, 74.4-75.2 ppm, 41.9 ppm (siehe Abbildung 99 im Anhang).

3. Stufe: 5-(Chloromethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (**ZA2**)



Schema 35: Reaktionsgleichung für die dritte Stufe der **ZA2**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

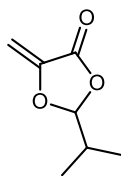
Es wurden 5-(Chloromethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (38.3 g; 180 mmol) mit einer Spatelspitze Butylhydroxytoluol versetzt und in 200 mL Toluol gelöst. Die Mischung wurde per Einleitung von Argon entgast und anschließend auf 90°C erhitzt. Triethylamin (*abcr*, 29.5 g; 0.29 mol) wurden über einen Tropftrichter hinzugegeben. Die zunächst hellgelbe Lösung verfärbte sich orange, ein Feststoff fiel aus. Die Mischung wurde für 6 h bei 90°C erwärmt.

Die Mischung wurde filtriert, anschließend wurde die Lösung mit Magnesiumsulfat (*Pan React. Applichem*) versetzt und erneut filtriert. Eine Vakuumdestillation unter Schutzgas wurde durchgeführt um das Produkt bei einer Kopftemperatur von 80°C und 0.3 mbar zu gewinnen (4.5 g; 26 mmol, 14.2 % d.Th.).

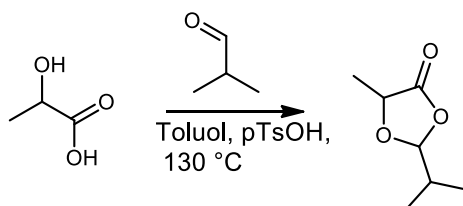
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.16-7.29 ppm (m, 5 H), 6.45-6.45 ppm (s, 1H), 5.05-5.07 (d, 1H), 4.75-4.77 ppm (d, 1H) (siehe Abbildung 100 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.3 ppm, 143.8 ppm, 134.4 ppm, 130.8 ppm, 128.9 ppm, 126.1 ppm, 103.3 ppm, 92.4 ppm (siehe Abbildung 101 im Anhang).

6.2.2.3 2-Isopropyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-on (ZA3)



1. Stufe: 2-Isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on



Schema 36: Reaktionsgleichung der ersten Stufe der Synthese von **ZA3**. *Bildrecht hat Autor.*

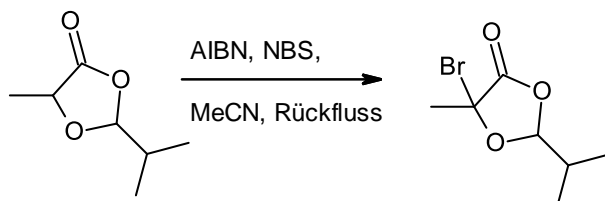
Milchsäure (200g, 2,22 mol), Isobutyraldehyd (237,76 g, 3,29 mol) und para-Toluolsulfonsäure (2 g) wurden in Toluol (300 mL) gelöst. Ein Wasserabscheider wurde mit Toluol befüllt und die Reaktion wurde bei 130°C Ölbadtemperatur für 2 h gefahren bis insgesamt 58 mL Wasser (erwartet: 60 mL) abgenommen wurden. Im Anschluss wurden 30 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat hinzugefügt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Salze wurden abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert bis bei einer Kopftemperatur von 95°C und 60 mbar das Produkt erhalten wurde (258.7 g; 1.79 mol, 80.6% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.20-5.38 ppm (1H, m), 4.25-4.45 (1H, m), 1.86-1.99 (1H, m), 1.36-1.44 (1H, d), 0.90-0.98 (6H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 174.0 ppm, 107.4-108.1 ppm, 70.4-71.4 ppm, 31.8-32.8 ppm, 15.6-16.2 ppm.

2. Stufe: 5-Bromo-2-isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on

- die Synthese wurde unter meiner Anleitung von dem Praktikanten Leonardo Seidl durchgeführt -



Schema 37: Reaktionsgleichung der zweiten Stufe der **ZA3**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

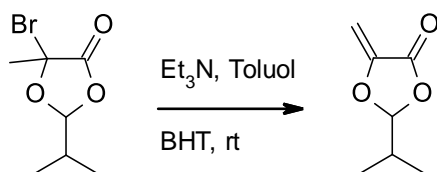
Dichlormethan (250 ml) wurde vorgelegt. Unter Kühlung mit einem Eisbad wurden 2-Isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on (50.0 g, 347 mmol), N-Bromsuccinimid (61.76 g, 347 mmol) und AIBN (*Sigma-Aldrich*, 247 mg, 1.49 mmol) langsam dazugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und das Gemisch für 3h unter Rückfluss am Sieden gehalten. Es entstand eine hellgelbliche Lösung. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und unlösliche Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt kristallisiert teilweise als weißer Feststoff (50.0 g, 347 mmol, quantitative Ausbeute) aus.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.35-5.37 ppm (d, 1H), 2.16-2.21 ppm (s, 3H), 0.99-1.03 (d, 6H) (siehe Abbildung 104 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 174.0 ppm, 107.4-108.1 ppm, 70.4-71.4 ppm, 31.8-32.8 ppm, 15.6-16.2 ppm (siehe Abbildung 105 im Anhang).

3. Stufe: 2-Isopropyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-on (**ZA3**)

- die Synthese wurde unter meiner Anleitung von dem Praktikanten Leonardo Seidl durchgeführt -



Schema 38: Reaktionsgleichung der 3. Stufe der **ZA3**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

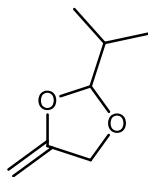
5-Bromo-2-isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on (50.0 g, 347 mmol) wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) vorgelegt. Zur Vermeidung einer spontanen Polymerisation wurde eine Spatelspitze Butylhydroxytoluol als Stabilisator zugegeben. DBU (52.8 g, 347 mmol) wurde in trockenen THF gelöst und über den Zeitraum einer Stunde zugetropft. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur für 3.5 h gerührt. Im Anschluss wurde mit einer Umkehrfritte filtriert und die erhaltene Lösung wurde fraktioniert destilliert. Das Produkt (11.5 g; 80.6 mmol, 23.2 % d.Th.) wurde bei einer Kopftemperatur von 60°C und einem Druck von 10 mbar erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.54-5.56 ppm (d, 1H), 5.06-5.08 ppm (d, 1H), 4.78-4.81 (d, 1H), 1.85-2.10 (m, 1H), 0.92-0.98 (m, 6H).

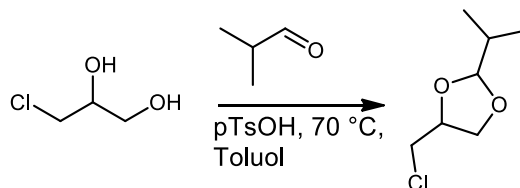
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.7 ppm, 144.3 ppm, 107.8 ppm, 91.1 ppm, 33.1 ppm, 15.1 ppm

6.2.3 Zyklische Vinylacetale

6.2.3.1 4-Methylen-2-Isopropyl-1,3-Dioxolan (ZV1)



1. Stufe: 4-(Chlormethyl)-2-Isopropyl-1,3-Dioxolan



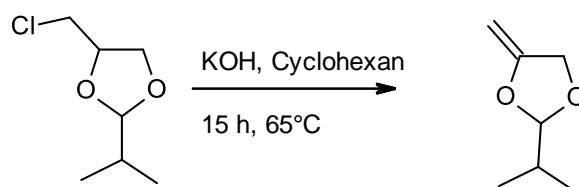
Schema 39: Reaktionsgleichung der ersten Stufe der **ZV1**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

3-Chlor-1,2-Propandiol (227 g, 2.05 mol) wurden mit Isobutyraldehyd (148 g; 2.05 mol) pTsOH (0.75 g) und Toluol (200 mL) in einer Wasserabscheidung unter Reflux für 4 h erhitzt. Es wurden 40 mL Wasser abgeschieden (erwartet: 37 mL). Anschließend wurden 3 Spatelspitzen NaHCO₃ und 10 Spatelspitzen MgSO₄ hinzugegeben und wieder abfiltriert. Mit einer fraktionierten Vakuumdestillation wurde bei einer Kopftemperatur von 100°C und einem Druck 120 mbar das Produkt (307.0 g; 1.86 mol = 90.7 %d.Th.) gewonnen.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.64-4.78 ppm (d, 1H), 3.38-4.30 ppm (m, 5H), 1.74-1.88 ppm (m, 1H), 0.80-1.00 ppm (m, 6H) (siehe Abbildung 116 im Anhang).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 109.0-109.4 ppm, 75.2-75.4 ppm, 68.2-69.1 ppm, 44.2-44.6 ppm, 31.7-32.4 ppm, 16.6-17.0 ppm (siehe Abbildung 117 im Anhang).

2. Stufe: 4-Methylen-2-Isopropyl-1,3-Dioxolan



Schema 40: Reaktionsgleichung der zweiten Stufe der **ZV1**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

Es wurden PEG-500 (10.7 g; 20.1 mmol), 2-Methylbutan-2-ol (10.7 g; 113.9 mmol) in Cyclohexan (300 mL) vorgelegt. Die Mischung wurde auf 65°C erhitzt. Danach wurde unter Rühren KOH (240 g; 3.99 mol) hinzugegeben. Über den Zeitraum von 2 h wurde 2-Isopropyl-4-Chlormethyl-1,3-

Dioxolan (142.4 g; 865.1 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde mit einem KPG-Rührer für 15 h durchmischt. Anschließend fand eine Filtration mit der Drucknutsche statt. Danach wurde durch eine fraktionierte Vakuumdestillation bei einer Kopftemperatur von 92°C und einem Druck von 260 mbar gewonnen (93.7 g; 731 mmol = 84.6 % d.Th.).

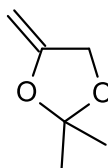
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.83-4.88 ppm (d, 1H), 4.36-4.41 ppm (m, 1H), 4.15-4.28 ppm (m, 1H), 4.17-4.19 ppm (q, 1H), 3.72-3.75 ppm (q, 1H), 1.74-1.83 ppm (m, 1H), 0.76-0.94 ppm (dd, 6H) (siehe Abbildung 36 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 156.4-156.5 ppm, 110.6-110.8 ppm, 77.5-77.6 ppm, 67.4-67.6 ppm, 31.9-32.1 ppm, 16.2-16.6 ppm (siehe Abbildung 118 im Anhang).

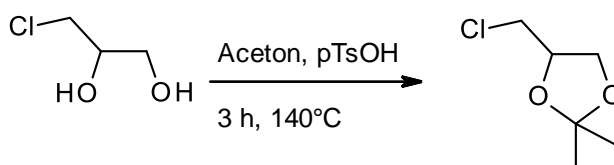
FT-IR: 1685 cm^{-1} (m), 1474 cm^{-1} (w), 1404 cm^{-1} (w), 1319 cm^{-1} (w), 1249 cm^{-1} (s), 1082 cm^{-1} (s), 975 cm^{-1} (m), 871 cm^{-1} (m), 800 cm^{-1} (s), 461 cm^{-1} (w) (siehe Abbildung 119 im Anhang).

DSC: Schmelzpunkt: -125°C ; Siedepunkt: 131°C (siehe Abbildung 63).

6.2.3.2 2,2-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV2)



1. Stufe: 4-(Chlormethyl)-2,2-Dimethyl-1,3-Dioxolan

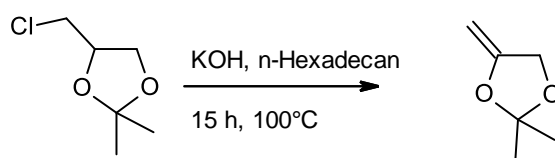


Schema 41: Reaktionsgleichung der ersten Stufe der **ZV2**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

Es wurden 3-Chlor-1,2-Propandiol (149.6 g, 1.35 mol) mit Aceton (119.3 g, 2.05 mol) und pTsOH (1.07 g) mit Toluol (200 mL) bei 140°C in einer Wasserabscheidung betrieben, es wurden 12.1 ml Wasser abgeschieden, erwartet wurden 24.4 ml. Anschließend wurde Natriumhydrogencarbonat und Magnesiumsulfat hinzugegeben und wieder abfiltriert. Mit einer fraktionierten Vakuumdestillation wurde bei 92°C und 120 mbar das Produkt (85.9 g, 570.4 mmol, 42.3 % d.Th.) als farblose Flüssigkeit gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.22-4.29 ppm (m, 1H), 4.02-4.12 ppm (m, 1H), 3.80-3.83 ppm (m, 1H), 3.50-3.56 ppm (m, 1H), 3.38-3.45 ppm (m, 1H), 1.38-1.41 ppm (s, 3H), 1.28-1.34 ppm (s, 3H) (siehe Abbildung 120 im Anhang).

2. Stufe: 2,2-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan



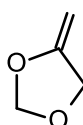
Schema 42: Reaktionsgleichung der zweiten Stufe der **ZV2**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

Es wurden PEG-500 (6 g, 12 mmol), 2-Methyl-2-butanol (6 g, 68.1 mmol), KOH (150 g, 2.67 mol) in n-Hexadecan (*Merck*, 300 g) vorgelegt. Ein vorheriger Versuch mit Cyclohexan als Lösungsmittel scheiterte, vermutlich war die Reaktionstemperatur mit 60°C bei diesem Versuch zu gering, um eine Eliminierung zu erreichen. Bei 100°C wurde unter Rühren mit dem KPG-Rührer das Edukt (90 g, 598 mmol) über den Tropftrichter hinzugegeben. Die Mischung wurde für 15 h gerührt. Anschließend fanden eine Druckfiltration und eine fraktionierte Vakuumdestillation statt, das Produkt (56.8 g, 498 mmol = 83.3% d.Th.) konnte bei einem Druck von 278 mbar und einer Temperatur von 68°C gewonnen werden. Obwohl Aceton einen Siedepunkt von 56°C und das Produkt einen Siedepunkt von 132°C hat kommt Aceton als Nebenprodukt mit ca. 5% in allen Fraktionen vor, was eine thermische Zersetzung vermuten lässt.

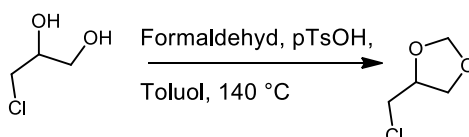
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.46-4.49 ppm (2H, m), 4.23-4.26 ppm (1H, m), 3.80-3.83 ppm (1H, m), 1.42-1.45 ppm (6H, m) (siehe Abbildung 37 im Anhang).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.1 ppm, 111.8 ppm, 77.6 ppm, 66.3 ppm, 25.0 ppm (siehe Abbildung 121 im Anhang).

6.2.3.3 4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV3)



1. Stufe: 4-(Chlormethyl)-1,3-Dioxolan



Schema 43: Reaktionsgleichung der ersten Stufe der **ZV3**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

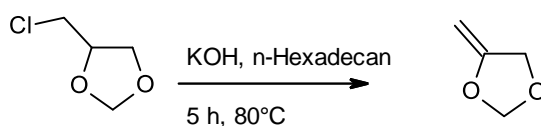
3-Chlor-1,2-Propandiol (20.0 g; 181 mmol), Formaldehyd (7.0 g; 233 mmol), pTsOH (100 mg) und Toluol (50 mL) wurden vorgelegt. Bei 140 °C wurde für 4 h eine Wasserabscheidung betrieben, bis 3.3 mL Wasser vollständig abgeschieden wurden. Anschließend wurde die Mischung auf

Raumtemperatur abgekühlt und mit jeweils 5 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat und Magnesiumsulfat versetzt. Nach Abfiltration der Salze wurde das Filtrat fraktioniert vakuumdestilliert, um bei einer Kopftemperatur von 75°C und einem Druck von 108 mbar das Produkt (12.6 g, 103 mmol = 56.8% d.Th.) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.92-4.97 ppm (s, 1H), 4.74-4.83 ppm (s, 1H), 4.14-4.19 ppm (m, 1H), 3.87-3.91 ppm (m, 1H), 3.70-3.76 ppm (m, 1H), 3.46-3.54 (m, 1H), 3.36-3.43 (m, 1H) (siehe Abbildung 122 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 95.3-95.8 ppm, 74.4-74.9 ppm, 67.6-68.0 ppm, 43.6-44.2 ppm (siehe Abbildung 123 im Anhang).

2. Stufe: 4-Methylen-1,3-Dioxolan

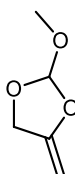


Schema 44: Reaktionsgleichung der zweiten Stufe der **ZV3**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

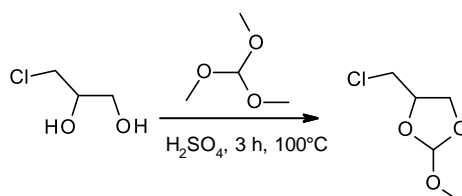
Es wurden PEG-500 (3.5 g; 7.0 mmol), 2-Methyl-Butan-2-ol (3.0 g; 34.0 mmol) und Hexadecan (100 mL) vorgelegt. Nach Hochheizen auf 80°C und unter Rühren mittels KPG-Rührer wurden KOH (60 g; 1.07 mol) hinzugegeben. Über eine Stunde hinweg wurde 4-Chlormethyl-1,3-Dioxolan (37.0 g; 302 mmol) hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wurden mit der kleinen Druckfilternutsche die festen Bestandteile abfiltriert. Ein 2-Phasengemisch wurde erhalten. Eine fraktionierte Vakuumdestillation wurde durchgeführt, dabei wurde das Produkt bei einem Druck von 136 mbar und einer Temperatur von 40°C gewonnen. Jedoch gelang keine vollständige Aufreinigung, das Produkt war laut NMR-Spektrum noch mit 2-Methyl-Butan-2-ol verunreinigt, welches einen sehr ähnlichen Siedepunkt aufweist. Daher wurde zwei Mal eine Extraktion mit einer KOH-basischen, gesättigten NaCl-Lösung durchgeführt, um die Verunreinigung in die wässrige Phase zu überführen. Dies führte zu einer deutlich verbesserten Reinheit, wenngleich immer noch 2-Methyl-Butan-2-ol laut GC feststellbar war. Ausbeute: 4.67 g; 54.3 mmol = 52.7 %d.Th..

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.13-5.16 ppm (m, 2H), 4.30-4.35 ppm (m, 3H), 3.88-3.92 ppm (m, 1H) (siehe Abbildung 38 im Anhang).

6.2.3.4 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV4)



1. Stufe: 4-(Chlormethyl)-2-Methoxy-1,3-Dioxolan



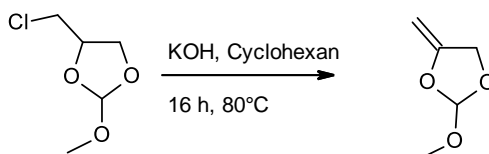
Schema 45: Reaktionsgleichung der ersten Stufe der **ZV4**-Synthese. *Bildrecht hat Autor.*

Trimethoxymethan (*Sigma Aldrich*, 317.1 g; 2.99 mol), 3-Chlor-1,2-Propandiol (277.0 g; 2.51 mol) und konz. Schwefelsäure (*Sigma Aldrich*, 0.7 g) wurden in einer Destillationsapparatur für 3 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurden 3 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat hinzugegeben und die Mischung wurde fraktioniert vakuumdestilliert um bei einer Kopftemperatur von 60°C und einem Druck von 4.2 mbar das Produkt (355.0 g; 2.33 mol = 93.0% d.Th.) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.67-5.75 ppm (s, 1H), 4.25-4.48 ppm (m, 1H), 3.81-4.15 ppm (m, 2H), 3.40-3.70 ppm (m, 2H), 3.22-3.29 ppm (s, 3H) (siehe Abbildung 124 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 116.2-116.8 ppm, 74.7-75.5 ppm, 66.3-67.6 ppm, 51.6-52.1 ppm, 43.8-44.8 ppm (siehe Abbildung 125 im Anhang).

2. Stufe: 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan



Schema 46: Reaktionsgleichung für die Herstellung von **ZV4**. *Bildrecht hat Autor.*

Es wurden Cyclohexan (400 mL) mit PEG-2000 (19.3 g; 9.7 mmol) und 2-Methyl-Butan-2-ol (27.4 g; 311 mmol) versetzt. Unter Rühren wurde KOH (182.8 g; 3.26 mol) hinzugegeben. Die Mischung wurde auf 80°C erhitzt. Unter Rühren wurde 4-(Chlormethyl)-2-Methoxy-1,3-Dioxolan (140.6 g, 921 mmol) mit einem Tropftrichter langsam dazugegeben. Die Mischung wurde für 16 h bei 80°C mit einem KPG-Rührer am Rühren gehalten.

Die Mischung verfärbte sich bräunlich. Anschließend wurden mit einer Druckfilternutsche die Feststoffe abfiltriert und mit Cyclohexan nachgewaschen. Anschließend fand eine fraktionierte Vakuumdestillation statt, wobei bei einem Druck von 150 mbar und einer Kopftemperatur von 70°C das Produkt (59.7 g; 514 mmol, 55.8 %d.Th.) gewonnen wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5.95-6.00 ppm (s, 1H), 4.44-4.60 ppm (m, 2H), 4.39-4.43 ppm (m, 1H), 3.94-3.98 ppm (m, 1H), 3.30-3.36 ppm (s, 3H) (siehe Abbildung 39 im Anhang).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 154.4-154.5 ppm, 116.6-116.8 ppm, 79.4-79.6 ppm, 65.7-66.0 ppm, 50.8-51.1 ppm (siehe Abbildung 126 im Anhang).

FT-IR: 1692 cm^{-1} (m), 1467 cm^{-1} (w), 1390 cm^{-1} (w), 1323 cm^{-1} (w), 1243 cm^{-1} (m), 1203 cm^{-1} (w), 1073 cm^{-1} (s), 970 cm^{-1} (s), 906 cm^{-1} (m), 809 cm^{-1} (s), 666 cm^{-1} (w), 463 cm^{-1} (w) (siehe Abbildung 127 im Anhang).

DSC: Schmelzpunkt: -123°C; Siedepunkt: 140°C (siehe Abbildung 63).

6.3 MDO-Kinetikmessungen

6.3.1 Materialien für die MDO-Kinetikmessungen

Natriumdodecylsulfat (SDS, Merck KGaA) und Ethylencarbonat (EC, Fisher thermoscientific) wurden wie erhalten verwendet. Zur Einstellung der pH-Werte wurden Certipur®-Pufferlösungen von Merck verwendet (Di-Natriumhydrogenphosphat/Kaliumdihydrogenphosphat für pH 7, Borsäure/Natriumhydroxid/Chlorwasserstoff für pH 8, Borsäure/Kaliumchlorid/Natriumhydroxid für pH 9 und pH 10). Eine pH-Sonde (pH 323-B/Set 1 WTW) und pH-Papier (PANPEHA Plus, Whatman) wurden zur Überprüfung und Kontrolle des pH-Wertes verwendet.

6.3.2 MDO-Kinetikmessungen in homogener Lösung (NMR)

Das verwendete NMR-Spektrometer ist in Kapitel 6.1.1 beschrieben. Für die NMR-Experimente wurden Kapillaren mit DMSO- d_6 (abcr, 99,8 %D) verwendet. Die Kapillaren wurden verwendet, um zu verhindern, dass sich DMSO an MDO koordiniert und die kinetischen Messungen stört. Die GC-Messungen zur Untersuchung der Hydrolyseprodukte wurden mit einem Agilent 7890A Gaschromatographen durchgeführt.

Es wurde ein Mischungsverhältnis von 1:100:40 MDO:Pufferlösung:EC verwendet, dies entspricht einer MDO-Konzentration von 0.223 mol/L. Mit diesen Mischungen sind nur bestimmte Zusammensetzungen möglich; bei höheren MDO-Konzentrationen kommt es zur Phasentrennung.

Daher wurden Pufferlösung (790 mg; 43.89 mmol) und EC (1559 mg; 17.7 mmol) mit einer *Eppendorf*-Pipette in ein Röhrchen eingewogen. Das Gemisch wurde mit MDO (51 mg; 0.439 mmol; 50 μ L) vermischt, eine Minute lang geschüttelt und dann in ein NMR-Röhrchen mit einer DMSO-D₆-Kapillare überführt und sofort bei einer bestimmten Temperatur gemessen. Eine Phasentrennung wurde bei diesen Mischungsverhältnissen nie beobachtet. Die Zeitverzögerung zwischen der Zugabe des MDO und der Messung des ersten Spektrums wurde mit einer Stoppuhr gemessen und bei den kinetischen Berechnungen berücksichtigt. In der Regel wurden 8 Scans in Abständen zwischen einer und 10 Minuten durchgeführt. Das Signal von EC (4.1-4.5 ppm, 4H) wurde als interner Standard für die Integrale von 4-HBA (1.62-1.74 ppm, 3H (bei Messung mit D₂O: 2H)) und MDO (3.0-3.1 ppm, 2H) verwendet, da sich das EC-Integral während der Hydrolyse nicht ändert. Eine entsprechende Kalibrierkurve, die das EC-Integral in Beziehung zum MDO-Integral setzt, wurde in Abbildung 75 und Tabelle 27 dargestellt und wurde wie folgt ermittelt:

Es wurde EC (15.213 g; 172.7 mmol) in einen auf 40°C erhitzten Kolben gegeben. Unter Rühren wurde MDO (0.117 g; 1.03 mmol, 116 μ L) mit einer *Eppendorf*-Pipette zugegeben. Nach einer Minute Wartezeit zur Sicherstellung einer homogenen Lösung wurden 300 μ L der Lösung entnommen und mittels NMR-Spektroskopie mit 400 μ L DMSO-D₆ analysiert. Dieser Vorgang wurde siebenmal durchgeführt. Das Integral des Signals von EC zwischen 4 und 5 ppm wurde auf 200 normiert.

Die MDO-Konzentration kann aus jedem ¹H-NMR Spektrum (siehe Beispiel in Abbildung 4) unter Verwendung definierter Integralgrenzen und der erstellten Kalibrierungslinien (Abbildung 75) berechnet werden.

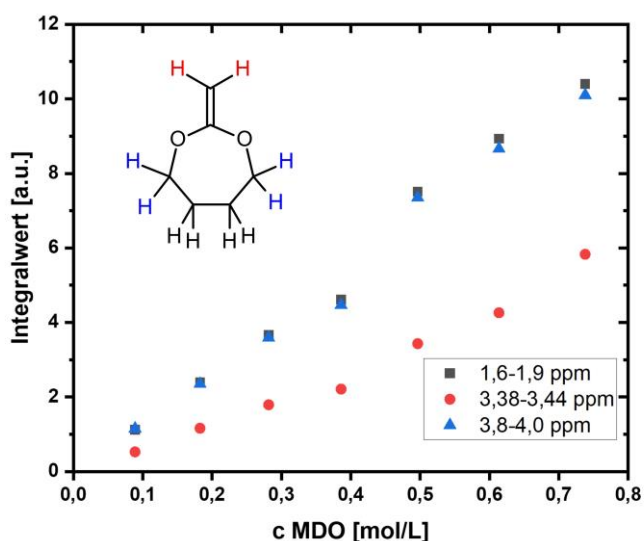


Abbildung 75: Lineare Kalibrierungskurve für verschiedene MDO-Konzentrationen im NMR-Spektrum. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 27: Steigungen und R²-Werte der NMR-Kalibriergeraden.

Bereich	Steigung	R ²
1.6-1.9 ppm, 4H	14.82	0.987
3.38-3.44 ppm, 4H	7.90	0.989
3.8-4.0 ppm, 2H	14.31	0.986

Durch Division des Integralwertes durch die Steigung wird die MDO-Konzentration in mol/L erhalten.

6.3.3 MDO-Kinetikmessungen in heterogener Phase (inline-IR und -Raman)

Die kinetischen Messungen wurden mit einem IR-Spektrometer (*ReactIR 702L*, Sonde: DST 9.5 x 1.5m x 30 5 DiComp) durchgeführt, die Auswertung erfolgte mit der Software *iC IR 7.1 (Mettler Toledo)* und *Origin 2021*. Das verwendete Inline-Raman-Spektrometer war ein *ReactRaman™ 785* mit einer *Fiber BallProbe®*, Durchmesser 9.5 mm, die Auswertung erfolgte mit der Software *iC Raman 7.1 (Mettler Toledo)*.

Es wurde SDS (0.167 g; 0.579 mmol) in einem 100-mL-Rührbehälter mit Thermostat zur entsprechenden Pufferlösung (20.0 mL; 1.11 mol Wasser) gegeben. Der Aufbau war mit einem Rückflusskühler ausgestattet, um ein Verdampfen von Wasser, was die Ausgangskonzentration verfälschen würde, zu verhindern. Das Gefäß wurde mit dem Thermostaten erhitzt, bis die gewünschte Temperatur erreicht war. Dann wurde MDO (1.66 g; 14.5 mmol = 0.72 mol/L = 1:77 Puffer:MDO) zugegeben. Dieser Zeitpunkt wurde als Startpunkt der Reaktion definiert. Alle 5-15 Sekunden im IR und alle 15-30 Sekunden in den Raman-Experimenten wurde die Absorption der resultierenden Emulsion im Wellenbereich von 3000-650 cm⁻¹ im IR und 70-3250 cm⁻¹ im Raman gemessen, bis die Signale für mindestens 30 Minuten keine Veränderung mehr zeigten. Der Zeitpunkt, an dem die Messsignale konstant blieben, wurde als das Ende der Reaktion definiert. Der Raman-Laser hatte eine Leistung von 300 mW, er führte jeweils 10 Scans mit einer Belichtungszeit von einer Sekunde durch. Der IR-Strahl der Sonde dringt etwa 1-2 µm tief in die Probe ein und wird siebenmal reflektiert (abgeschwächte Totalreflexionstechnik, ATR). Daraus ergibt sich eine Gesamtlänge des Strahls, der die Probe durchdringt, von etwa 14 µm.^[144] Jede Messung wurde mindestens zweimal durchgeführt.

Zur Bestimmung des linearen Zusammenhangs zwischen der 4-HBA-Konzentration und dem IR-Signal wurde folgendes Experiment durchgeführt:

SDS (0.30 g), Wasser (36.5 g) und Cyclohexan (3.0 g) (zur Darstellung einer Emulsion, wie sie bei den Hydrolyseexperimenten vorliegen) wurden in einen Kolben gegeben. Die Emulsion wurde auf 40 °C erhitzt. Um eine Konzentrationsänderung durch verdampfendes Wasser zu verhindern, wurde ein Rückflusskühler eingesetzt. Dann wurden mit einer Eppendorf-Pipette 35 Portionen zu je 100 µL 4-HBA zugegeben. Dies entspricht einer Konzentrationserhöhung von 0.0192 mol/L pro Zugabe von je 100 µL 4-HBA.

6.3.4 Bestimmung der Hydrolysewärme

Natriumdodecylsulfat (SDS) (0.30 g; 1.04 mmol), Wasser (36.50 g; 2.03 mol) und konz. Schwefelsäure (1.1 g) wurden in ein *Dewar*-Gefäß gegeben. Die Temperatur wurde mit einem Digitalthermometer (RS Pro, Typ RS52, Thermoelement Typ K) aufgezeichnet. Als die Temperatur konstant war, wurde MDO (3.0 g; 26.3 mmol) zugegeben. Sofort wurde eine stark exotherme Reaktion beobachtet. Die maximale Temperatursauslenkung ΔT wurde zur Berechnung der Hydrolyse-Wärme Q und der Hydrolyse-Wärme H_r mit Hilfe der Formeln 15 und 16 verwendet.

$$Q = c_{p,H_2O} * m_{H_2O} * \Delta T \quad (15)$$

$$H_r = \frac{Q}{n_{MDO}} \quad (16)$$

6.4 Polymersynthesen

6.4.1 Polymerisationen von zyklischen Ketenacetalen

6.4.1.1 MDO-Emulsions-Homopolymerisationen

Es wurde ein 50-mL-Schlenkkolben mit Argon gespült. Anschließend wurden SDS (0,30 g; 1,04 mmol), NaHCO₃ (0,15 g; 1,79 mmol), sowie verschiedene KPS-Konzentrationen (*Fluka*, siehe Tabelle 6 in Kapitel 5.2) und 20 mL einer wässrigen Lösung von KOH zur Einstellung des jeweiligen pH-Werts hinzugegeben. MDO (5,0 g, 43,8 mol) wurde zugegeben, und die Emulsion wurde 4 Stunden lang bei 70°C gerührt. Nach 4 h bildete sich ein weißer Feststoff im Kolben, dieser wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und anschließend über Nacht im statischen Vakuum getrocknet. Die Ergebnisse und Ausbeuten sind in Kapitel 5.2, Tabelle 6 zusammengefasst und diskutiert. NMR-Spektren des so erhaltenen MDO-Homopolymers stimmen mit dem von kommerziell erwerbbaarem Poly-ε-Caprolacton (*Sigma Aldrich*) überein, siehe Abbildung 90 und Abbildung 91 im Anhang.

6.4.1.2 MDO-Emulsions-Copolymerisationen

Nachstellung der von *Carter et al.* publizierten Polymersynthese ^[16,17]

In einem Patent und einer nachfolgenden Veröffentlichung derselben Autoren wird über eine erfolgreiche Emulsions-Copolymerisation von MDO mit VAc berichtet.^[16,17] Das entsprechende Protokoll wurde genau befolgt, insbesondere im Hinblick auf die Einhaltung der erforderlichen Temperatur, des pH-Werts und der gleichzeitigen Zugabe von Reagenzien. Das Versuchsprotokoll (Umgestaltung des Versuchs "VM-2" in *Carter et al.*^[16]) mit einem Gewichtsanteil von 5 Gew.-% MDO lautet wie folgt:

In einen ummantelten Reaktor (1 L, zwei Tropftrichter, zwei Pumpendosierungen durch einen Mehrkanaldispenser von ISMATEC, Rückflusskühler, Temperaturkontrolleinheit) wurden 285 g Wasser gegeben. Nachdem die Temperatur von 40 °C erreicht war, wurden Disponil FES 32 (*BASF*, 16.4 g), AMPS-Na-Salz (*vwr*, 3.95 g einer 50-prozentigen Lösung, 19.1 mmol), FeSO₄*7H₂O (*vwr*, 16.2 g einer 0.15-%igen Lösung), EDTA (*vwr*, 3.45 g einer 1-Gew.-%-Lösung + 0.06 mL 2M NaOH zur Erzeugung des besser löslichen 4Na-ETDA) sowie weitere 51.6 g Wasser hinzugefügt. Einige Tropfen einer Ammoniaklösung (*abcr*, 25 Gew.-%) wurden verwendet, um den pH-Wert auf 8.0 einzustellen.

Es wurden vier Lösungen hergestellt:

Lösung 1: Monomerzufuhr in den ersten Tropftrichter:

VAc (*Sigma Aldrich*, 205.91 g; 2.39 mol) und MDO (10.81 g; 0.0947 mol, 3.81 mol%).

Lösung 2: Wasserphase in den zweiten Tropftrichter:

Wasser (47.1 g), AMPS-Na-Salz (1.4 g einer 50-Gew.-%-Lösung, 3.4 mmol), Tergitol (*Sigma-Aldrich*, 1.69 g; 70 Gew.-% in Wasser) und Disponil FES 32 (6.14 g, 31 Gew.-%).

Lösung 3: Initiatorphase:

APS (1.37 g), 0.60 g tBHP (*Sigma-Aldrich*, 70 Gew.-%) und Wasser (37 g) wurden hinzugefügt.

Lösung 4: Reduktionsmittelphase: FF6 (*Brüggemann*, 2.63 g) in 37.6 g Wasser.

Alle Dosierungen begannen zur gleichen Zeit. Der Inhalt der beiden Tropftrichter wurde über einen Zeitraum von 60 min zugegeben. Innerhalb von 70 min wurden die Initiatorphase und die Redoxphase getrennt über eine kalibrierte Schlauchpumpe zugegeben.

Dosieraten:

Monomerzufuhr: 3.61 mL/min für 60 min

Zusätzliche Wasserphase: 0.94 mL/min für 60 min

Initiatorphase: 0.54 mL/min für 70 min.

Reduktionsmittel-Phase: 0.54 mL/min für 70 min

Die anfänglich klare Lösung wurde mit der Zugabe der Monomerphase trübe. Es wurden kontinuierlich (mindestens alle 5 Minuten) Proben entnommen und mit einer pH-Sonde und pH-Papier auf den pH-Wert hin untersucht, und die Proben wurden in das Gefäß zurückgeführt, um ein konstantes Volumen zu erhalten. Sonde und pH-Papier wurden gleichzeitig verwendet, da beobachtet wurde, dass sich die Sonde beim Eintauchen in die Dispersion mit einem dünnen Latexfilm überzog und daher Messungenauigkeiten zu befürchten waren. Da nicht -auch nicht wie in der Originalrezeptur- ein pH-Puffer verwendet wurde, und bei der Zersetzung von Ammoniumperoxodisulfat Schwefelsäure entsteht, wurde eine Schwankung des pH-Wertes (von 8.0 bis auf 5.5) beobachtet, die durch die Zugabe von Ammoniumhydroxidlösung (25 Gew.-%) sofort ausgeglichen wurde. Die Temperatur wurde mit dem Temperiergerät auf 40°C gehalten. Trotz des intensiven Kühlmittelflusses durch den Reaktormantel wurden jedoch Temperaturerhöhungen von +5°C bis zu 45°C beobachtet, vermutlich aufgrund der sehr exothermen Hydrolyse von MDO in Verbindung mit der Wärme der Vinylacetatpolymerisation. Die Emulsion wurde aus dem Reaktor durch einen Filter (40 µm) in eine Kristallisierschale

gepumpt. Auf dem Filter waren fast keine Rückstände zu finden. Für die Analysen mittels NMR-Spektroskopie wurden 5 g der Dispersion eingedampft (Spektrum siehe Abbildung 27).

Abwandlung des von *Carter et al.*^[16] beschriebenen Verfahrens:

EDTA ist in seiner sauren Form so schlecht in Wasser löslich, dass eine 1 Gew.-%ige Lösung nicht hergestellt werden kann. Daher wurde etwas NaOH (*Sigma-Aldrich*) hinzugefügt, um das besser wasserlösliche Na-EDTA zu bilden.

Es wurde eine stabile Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 35.04 Gew.-% und einer Partikelgröße von 153 nm erhalten, was mit der Literatur übereinstimmt.^[16,17] Die Dispersion wurde über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet, um 4-HBA und Wasser zu entfernen.

6.4.1.3 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan-VAc-Emulsions-Copolymerisation

Als Wasserphase wurde in einen Dreihalskolben unter Argon vorgelegt und auf 40°C erhitzt:

NaHCO₃: 0.52 g; 6.2 mmol

SDS: 0.50 g; 2.2 mmol

pH-8-Pufferlösung: 50.21 g

Als Monomerphase wurde in den Tropftrichter vorgelegt und über einen Zeitraum von einer Stunde hinzugegeben:

VAc: 6.034 g; 70.1 mmol

2-Methylen-1,3,6-Trioxocan: 1.01 g; 7.8 mmol

Gesamtstoffmenge an Monomeren: 77.9 mmol, davon 10.0 mol% 2-Methylen-1,3,6-Trioxocan

Initiatorphase und Reduktionsphase wurden mit einer Dosierpumpe über einen Zeitraum von 2 Stunden mit einer Dosierate von 40µL/min hinzugegeben:

Initiatorphase:

Ammoniumperoxodisulfat (APS, *Sigma-Aldrich*): 0.1604 g, 0.70 mmol, 0.9 mol% Initiator

pH-8-Puffer. 5.05 g

Reduktionsphase:

FF6: 0.2054 g

pH-8-Puffer: 5.0546 g

Theoretisch erwartbares Festgehalt: 12.2 %

Nach 2h 30min war die Reaktion beendet, der pH-Wert blieb bei pH 8, am Ende stellte sich ein Feststoffgehalt von 9.56% ein. Das Polymer ist in Chloroform löslich und wurde in MeOH/Wasser zwei Mal umgefällt.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte neben Poly-VAc als Hauptkomponente 21 mol% über Ringöffnung eingebautes Poly-2-Methylen-1,3,6-Trioxocan festgestellt werden (Diskussion des NMR-Spektrums siehe Kapitel 5.2, Abbildung 31).

6.4.2 Polymerisationen von zyklischen Acrylaten

6.4.2.1 Emulsionspolymerisationen von ZA1

-diese Synthese wurde unter meiner Anleitung von dem Praktikanten Leonardo Seidl durchgeführt-

Es wurde eine Mischung bestehend aus

- a) Wasser (4 ml), SDS (0.06 g), Natriumhydrogencarbonat (0.06 g) und KPS (0.05 g) und **ZA1** (1.0 g; 7.8 mmol) vorgelegt
- b) Wasser (4 ml), SDS (0.06 g), Natriumhydrogencarbonat (0.06 g) und KPS (0.05 g) und **ZA1** (1.0 g; 7.8 mmol) und Vinylacetat (1.0 g; 11.6 mmol) vorgelegt

und die Mischungen wurde für 3 h in einem Schraubdeckelglas bei 100°C gerührt. Die Polymere wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.03 g; 3 % d.Th. bei Versuch a); 0.77 g, 38.5 % d.Th. bei Versuch b)

6.4.2.2 Emulsionspolymerisationen von ZA2

Es wurde eine Mischung bestehend aus

- a) Wasser (4 mL), SDS (0.06 g), Natriumhydrogencarbonat (0.06 g) und KPS (0.05 g, 0.185 mmol, 3.2 mol% bezogen auf **ZA2**) unter Argon vorgelegt. Hinzu kamen **ZA2** (1.0 g, 5.7 mmol).
- b) Wasser (4 mL), SDS (0.06 g), Natriumhydrogencarbonat (0.03 g) und KPS (0.1 g, 0.037 mmol, 0.3 mol% bezogen auf **ZA2**) unter Argon vorgelegt. Hinzu kamen **ZA2** (0.2 g, 1.14 mmol) und Vinylacetat (0.8 g; 9.3 mmol).

Die Mischungen wurden für 3 h bei 100°C unter Reflux am Rühren gehalten. Nach Abkühlen setzte sich am Boden eine beige Masse ab. Diese wurde abfiltriert, mit Wasser (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet und anschließend in Chloroform-Methanol umgefällt, ehe es erneut im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.5 g, 50% d.Th. bei Versuch a); 0.8 g, 80% d.Th. bei Versuch b)

6.4.2.3 Massepolymerisationen von ZA3

ZA3 (1.0 g, 7.0 mmol) wurde in Masse mit AIBN (60 mg, 0.37 mmol, 5 mol%) für 3 h bei 180°C in einem Autoklav polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde bei 50°C in EE gelöst, in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.19 g 19%

Emulsionspolymerisationen von ZA3:

-diese Synthese wurde unter meiner Anleitung von dem Praktikanten Leonardo Seidl durchgeführt-

Es wurde eine Mischung bestehend aus

- a) Wasser (4 mL), SDS (0.06 g), Natriumhydrogencarbonat (0.06 g) und KPS (0.05 g, 0.185 mmol, 2.6 mol% bezogen auf **ZA3**) unter Argon vorgelegt. Hinzu kamen **ZA3** (1.0 g, 7.0 mmol).
- b) Wasser (4 mL), SDS (0.06 g), Natriumhydrogencarbonat (0.06 g) und KPS (0.05 g, 0.19 mmol, 2.0 mol% bezogen auf **ZA3**) unter Argon vorgelegt. Hinzu kamen **ZA3** (0.5 g, 3.5 mmol) und Vinylacetat (0.5 g; 5.8 mmol).

Die Mischungen wurden für 3 h bei 100°C unter Reflux am Rühren gehalten. Nach Abkühlen setzte sich am Boden eine beige Masse ab. Diese wurde abfiltriert, mit Wasser (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.32 g, 32 % d.Th. bei Versuch a); 0.08 g, 8 % d.Th. bei Versuch b)

6.4.3 Homo-Polymerisationen von zyklischen Vinylacetalen

Homo-Polymerisationen von **ZV1**:

Versuch a):

Es wurden **ZV1** (20.000 g; 0.156 mol) mit Toluol (47.9 g) und PPV (1.87 g 75%ige Lösung, entspricht 1.403 g rein, 8.1 mmol = 5.2 mol% bezogen auf **ZV1**) in einem Kolben mit Rückfluss für 24 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde das Toluol abgezogen. Es entstand ein gelbes Gel, welches im Vakuum getrocknet wurde. Umfällversuche in EE/Cyclohexan, Dichlormethan/Triethylamin, Cyclohexan/Methanol (5:1) und Dimethylsulfoxid/Diethylether blieben erfolglos.

Ausbeute: 2.772 g; 13.9 % d.Th.

Versuch b):

Es wurden **ZV1** (6.01 g; 46.9 mmol) mit Toluol (5.01 g) und PPV (650 µL 75%ige Lösung, entspricht 390 mg Reinsubstanz, 2.24 mmol, 5 mol% bezogen auf **ZV1**) unter Argon für 24 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde das Toluol abgezogen. Es entstand ein gelbes Harz (1.206 g; 20.1 % d.Th.), welches im Vakuum getrocknet wurde.

Versuch c):

Es wurden **ZV1** (5.002 g; 39.0 mmol) in Toluol (5.0105 g) mit PPV (513 mL 75%ige Lösung, 0.34 g rein; 1.95 mmol, 5.0 mol% bezogen auf das Monomer) unter Schutzgas für 24 h bei 40°C gerührt. Es konnte kein Polymer isoliert werden.

Versuch d):

Es wurde **ZV1** (10.0 g; 78.1 mmol) mit AIBN (375 mg; 2.3 mmol entspricht 3.0 mol% bezogen auf **ZV1**) vorgelegt, mit drei Einfrierung/Auftau-Zyklen entgast und anschließend bei 80°C für 24 h erhitzt. Es entstand eine orangene Lösung. Diese wurde eingeeengt und getrocknet, bis eine braune Masse (1.192 g; 11.92% d.Th.) erhalten wurde.

Versuch e):

Es wurde **ZV1** (2.00 g; 15.6 mmol), AIBN (56.1 mg; 0.342 mmol entspricht 2.2 mol% bezogen auf **ZV1**) in Ethylacetat (5.0 g) vorgelegt. Die Mischung wurde durch zwei Einfrierung/Auftau-Zyklen entgast. Die Lösung wurde durch zwei Einfrier-Auftau-Zyklen entgast und anschließend bei 60 °C für 48 h polymerisiert.

Auch hier blieben Umfällversuche erfolglos. Nach Abziehen des nicht-polymerisierten Monomers verblieb das Polymer (78 mg, 3.9 % d.Th.) als gelbes Gel, welches mit kaltem Wasser gewaschen wurde und anschließend wieder getrocknet wurde.

Versuch f):

Es wurden **ZV1** (50.0 g; 390.0 mmol) mit PPV (103 μ L einer 75%igen Lösung, entspricht 68 mg rein; 0.39 mmol entspricht 0.1 mol% bez. auf das Monomer) vorgelegt und mit drei Einfrierung/Auftau-Zyklen entgast. Die Mischung wurde für 24 h bei 65 °C erhitzt. Die zunächst klare Flüssigkeit verfärbte sich gelblich. Diese wurde eingeengt und getrocknet. Die Masse wurde in Ethylacetat aufgenommen und in Cyclohexan ausgefällt. Es wurde eine braune Masse (1.34 g, 2.7 % d.Th.) erhalten.

Homo-Polymerisation von **ZV2**:

Es wurden ZV2 (5.3072 g, 46.6 mmol) und PPV (0.5409 g 75%ig, entspricht 0.406 g rein, 2.33 mmol, entspricht 5 mol% bezogen auf die Monomere) unter Schutzgas in Toluol (5.2594 g) für 24 h bei 80°C polymerisiert. Die gelbliche Masse wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Das Produkt wurde in Ethylacetat aufgenommen, aber ein Ausfällen in MeOH oder Cyclohexan konnte nicht beobachtet werden. Es wurde daher in Aceton gelöst und in Wasser ausgefällt (zwei Mal). Am Ende wurde ein gelbes Gel (0.55 g; 10.4 % d.Th.) erhalten.

Homo-Polymerisation von **ZV3**:

Es wurden 4-Methylen-1,3-dioxolan (6.4 g; 54.3 mmol) mit PPV (110 μ L einer 75%igen Lösung, dies entspricht 0.43 mmol, dies entspricht 0.78 mol% bezogen auf das eingesetzte Monomer) in ein Schlenkrohr eingewogen und mit drei Einfrierungs-Auftau-Zyklen entgast. Anschließend wurde für 24 h eine Polymerisation bei 65 °C durchgeführt.

Es wurde eine klare Flüssigkeit erhalten, dieses wurde am Vakuum getrocknet, bis ein farbloses Gel (0.50 g, 7.8 % d.Th.) erhalten wurde.

Homo-Polymerization von **ZV4**:

Experiment a):

Es wurden **ZV4** (5.495 g; 47.3 mmol) in Toluol (5.05 g) mit PPV (650 μ L 75%ige Lösung, entspricht 0.39 g rein; 2.24 mmol, 5 mol% bezogen auf das Monomer) unter Schutzgas bei 80°C für 24 h polymerisiert. Es wurde ein orangefarbener Feststoff (1.41 g; 26 % d.Th.) erhalten.

Versuch b):

Es wurden **ZV4** (4.56 g; 39.3 mmol) in Toluol (5.0028 g) mit PPV (566 μ L 75%ige Lösung, entspricht 0.34 g rein; 1.95 mmol, 5.0 mol% bezogen auf das Monomer) unter Schutzgas bei 40°C für 6 h polymerisiert. Es wurde ein klares Harz (30 mg; 1 % d.Th.) erhalten.

Versuch c):

ZV4 (10.0 g; 86.1 mmol) wurden mit AIBN (420 mg; 2.6 mmol entspricht 3 mol% bezogen auf **ZV4**) unter Argon vorgelegt und mit drei Einfrier-Auftau-Zyklen entgast und anschließend bei 80°C für 24 h erhitzt. Es entstand eine orangene Lösung. Diese wurde am Vakuum eingeeengt. Umfällversuche blieben erfolglos, mit Wasser wurde das Polymer gewaschen. Eine orange-braune Masse (1.7 g; 17.0 % d.Th.) wurde erhalten.

Versuch d):

Unter Argon wurden **ZV4** (1.98 g, 17.1 mmol) mit AIBN (42.6 mg, 0.26 mmol, entspricht 1.5 mol% bezogen auf **ZV4**) vorgelegt und für 4 h bei 80°C unter Rühren erhitzt. Nach Abziehen des verbleibenden Monomers wurde ein gelbes Öl (50 mg, 2.6 % d.Th.) erhalten.

Versuch e):

Es wurden **ZV4** (12.87 g; 110.9 mmol) unter Argon vorgelegt. Anschließend wurde mit vier Einfrier-Auftau-Zyklen das Monomer entgast. In einem Ölbad wurde bei 110 °C eine Polymerisation für 53 h durchgeführt, wobei in sieben Zugaben insgesamt (706 mg; 2.60 mmol entspricht 2.38 mol% bezogen auf **ZV4**) Dicumylperoxid als Initiator nach und nach hinzugegeben wurden.

Die Entwicklung des Feststoffgehaltes der Polymerisationsmischung wurde verfolgt. Nachdem dieser über 8 h bei 27% hinweg stagnierte, wurde die Polymerisation abgebrochen. Das restliche Monomer wurde am Vakuum abgezogen. Es wurde ein orangenes Gel erhalten. Dieses wurde drei Mal in Ethylacetat-Cyclohexan umgefällt bis nach Trocknung ein gelbes Pulver (3.47 g, 27.0 % d.Th.) erhalten wurde.

Versuch f):

Es wurden **ZV4** (50.0 g; 431 mmol) mit PPV (114 μ L einer 75 %igen Lösung entspricht 100 mg; 0.431 mmol reines PPV, dies entspricht 0.1 mol% bezogen auf **ZV4**) unter Argon vorgelegt und durch zwei Einfrier-Auftau-Zyklen entgast. Die Mischung wurde für 24 h bei 65 °C erhitzt. Die zunächst klare Flüssigkeit verfärbte sich nach 24 h gelblich. Nach Abziehen des Restmonomers verblieb eine orangene Masse (1.80 g, 3.60 % d.Th.).

6.4.4 Copolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen

6.4.4.1 Copolymerisationen von ZV1

6.4.4.1.1 Copolymerisation von ZV1 mit Vinylacetat in Lösung

Es wurden **ZV1** (3.022 g; 23.6 mol), VAc (2.12 g; 24.6 mmol) und PPV-Lösung (75%ig) (650 μ L; 0.554 g; 0.4155 g rein, 2.4 mmol, = 5mol%) sowie Toluol (5.11 g) für 24 h bei 80°C unter Argon polymerisiert. Umfällversuche blieben erfolglos, da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, in dem das Polymer ausfällt. Das Toluol wurde daher am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wurde das Polymer für 48 h im Vakuumtrockenschrank bei 4 mbar und 90°C getrocknet. Es wurde ein farbloses Gel erhalten. Dieses wurde entsprechend analysiert (^1H und ^{13}C -NMR-Spektren, IR und DSC siehe Resultate/Anhang)

Im Falle von mit PPV initiierten Reaktionen wurde immer farblose bis hellgelbe Polymere erhalten, bei den mit AIBN initiierten Reaktionen ein orangefarbenes Polymer.

6.4.4.1.2 Copolymerisation von ZV1 mit n-Butylmethacrylat (nBuMeAc)

Es wurden **ZV1** (1.94 g, 15.1 mmol, entspricht 56.6 mol%) mit n-Butylmethacrylat (1.65 g, 11.6 mmol) und AIBN (40 mg, 0.244 mmol, 0.9 mol% bezogen auf die Monomere) unter Schutzgasbedingungen für jeweils 3.5 h bei 80 °C erhitzt. Es bildete sich eine feste Masse. Diese wurde in Chloroform gelöst, in Methanol gefällt, abfiltriert, erneut in Chloroform gelöst, erneut in Methanol gefällt und abfiltriert. Es wurde ein weißes Pulver (1.0 g, 27.9 % d.Th.) gewonnen.

6.4.4.1.3 Copolymerisation von ZV1 mit n-Butylacrylat (BA)

Versuch a):

BA (2.0 g; 15.6 mmol), **ZV1** (2.1 g; 16.4 mmol, entspricht 51.3 mol%) und AIBN (58 mg, 0.353 mmol, 1.1 mol% bezogen auf die Monomere) wurden eingewogen und unter Schutzgasbedingungen bei 100°C für 3 Stunden zur Reaktion gebracht. Das Polymer wurde in Chloroform gelöst und in einer MeOH-Wasser-Mischung ausgefällt. Es wurde ein farbloses Harz (1.22 g, 29.8 % d.Th.) erhalten.

6.4.4.2 Copolymerisationen von ZV2

Es wurden VAc (2.007 g; 23.3 mmol), 2,2-Dimethyl-4-Methylene-1,3-Dioxolane (2.67 g, 23.3 mmol) und PPV (0.539 g 75%ig, entspricht 0.404 g rein, 2.32 mmol, entspricht 5 mol% bezogen auf die Monomere) in Toluol (4.9907 g) für 15 h bei 80°C polymerisiert.

Das Produkt wurde in Ethylacetat aufgenommen, aber ein Ausfällen in MeOH oder Cyclohexan konnte nicht beobachtet werden.

Es wurde daher in Aceton gelöst und in Wasser ausgefällt (zwei Mal). Die gelbliche Masse (1.509 g; 32.3 % d.Th.) wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

6.4.4.3 Copolymerisationen von ZV4

6.4.4.3.1 Copolymerisation von ZV4 mit Vinylacetat (VAc)

Es wurden **ZV4** (2.744 g; 23.6 mol), VAc (2.1107 g; 24.5 mmol) und PPV-Lösung (75%ig) (650 µL; 0.554 g; 0.4155 g rein, 2.4 mmol = 5mol%) sowie Toluol (5.0 g) für 24 h bei 80°C unter Argon polymerisiert. Umfällversuche blieben erfolglos, da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, in dem das Polymer ausfällt. Das Toluol wurde daher am Rotationsverdampfer abgezogen.

Anschließend wurde das Polymer für 48 h im Vakuumtrockenschrank bei 4 mbar und 90°C getrocknet. Es wurde ein hellgelbes Harz erhalten. Dieses wurde entsprechend analysiert (¹H und ¹³C-NMR-Spektren, IR und DSC siehe Resultate/Anhang)

Bei den Variationen der Reaktionsbedingungen wurde entsprechend vorgegangen (Tabelle 19).

Im Falle von mit PPV initiierten Reaktionen wurde immer farblose bis hellgelbe Polymere erhalten, bei den mit AIBN initiierten Reaktionen ein orangefarbenes Polymer.

6.4.4.3.2 Copolymerisation von ZV4 mit n-Butylmethacrylat (nBuMeAc)

Es wurden nBuMeAc (3.3201 g; 23.3 mmol) mit **ZV4** (2.7501 g; 23.7 mmol, 50.4 mol%) in Toluol (5.0 g) unter Schutzgas vorgelegt. Hinzu kamen PPV-Lösung 75 %ig (650 µL; 0.554 g; 0.4155 g rein, 2.4 mmol = 5 mol%). Die Mischung wurde für 24 h auf 80°C erhitzt. Es wurde eine weiße Lösung erhalten. Diese löst sich in Cyclohexan und fällt in MeOH aus. Die Lösung wurde zwei Mal in EE aufgenommen und in Cyclohexan ausgefällt. Es wurde ein farbloses Gel (0.58 g; 9.6 % d.Th.) erhalten.

6.4.4.3.3 Copolymerisation von ZV4 mit n-Butylacrylat (BA)

Es wurden BA (3.0130 g; 23.5 mmol) mit **ZV4** (2.795 g; 24.1 mmol, 50.6 mol%) und in Toluol (5.0 g) unter Schutzgas vorgelegt. Hinzu kamen PPV-Lösung 75 %ig (650 µL; 0.554 g; 0.4155 g rein, 2.4 mmol = 5 mol%). Die Mischung wurde für 24 h auf 80°C erhitzt. Es wurde eine weiße Lösung erhalten. Diese löst sich in Cyclohexan und fällt in MeOH aus. Die Lösung wurde zwei Mal in EE aufgenommen und in Cyclohexan ausgefällt. Das Produkt wurde als farbloses Gel (0.743 g = 12.8 % d.Th.) erhalten.

6.5 Durchführung der Bestimmung der CoPo-Parameter

6.5.1 Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV1-Vinylacetat

Fünf verschiedene Mischungsverhältnisse von VAc zu **ZV1** wurden in Schlenkrohren mit jeweils 0.5 mol% AIBN, ca. 80 mg, versetzt. Die Mischungen wurden mit zwei Einfrier-Auftau-Zyklen entgast, mit Argon versetzt und anschließend für eine Stunde bei 70 °C in einem Ölbad erhitzt. Ziel war es, die Polymerisationen nach kleinen Umsätzen -etwa 5%- abubrechen.

Tabelle 28: Einwaagen der Polymerisationsansätze für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems **ZV1**-co-Vinylacetat.

Versuch	ZV1 /g; mmol	VAc /g; mmol	AIBN /mg; mmol
1	10.016; 78.1	2.020; 23.5	79.0; 0.48
2	8.332; 65.0	4.293; 49.9	89.3; 0.54
3	5.914; 46.1	5.958; 69.2	72.0; 0.44
4	4.089; 31.9	8.037; 93.3	72.1; 0.44
5	2.094; 16.3	10.027; 116.5	79.1; 0.48

Anschließend wurde die Proben jeweils in 100 mL MeOH gegeben. Es fiel in keinem Ansatz ein Produkt aus. Deshalb wurden die Proben am Rotationsverdampfer eingengt. Es blieb ein gelartiger Rückstand zurück. Dieser wurde an der Schlenklinie getrocknet.

Anschließend wurden die Proben in Schraubdeckelgläser überführt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 29: Ausbeuten der Polymerisationsansätze für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems **ZV1**-co-Vinylacetat.

Versuch	Ausbeute /g	Ausbeute /%
1	0.2189	1.81
2	0.3101	2.46
3	0.3395	2.86
4	0.6683	5.51
5	1.6468	13.59

Abgesehen von der Probe Versuch 5 wurde nach der Termination nach einer Stunde, wie gewünscht, bei allen Proben nur eine geringe Ausbeute an Polymeren beobachtet, was gleichzusetzen mit einem geringen Umsatz an Monomeren ist. Die erhaltenen Copolymere wurden auf ihre Zusammensetzung hin per ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

Im nächsten Schritt wurden die Copolymerisationsparameter des Systems VAc-**ZV1** nach *Fineman-Ross*^[136] und *Mayo-Lewis*^[137] untersucht. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurde sich der Methode nach Fineman-Ross sowie der nach Mayo-Lewis bedient.^[136,137]

Dafür wurde für Fineman-Ross folgende Gleichung (17) herangezogen:

$$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = r_1 \frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1} - r_2 \quad (17)$$

Wobei M_1 die Molmenge an **ZV1** im Monomer, m_1 Molmenge an **ZV1** im Copolymer, M_2 die Molmenge an VAc im Monomer, m_2 Molmenge an VAc im Copolymer, r_1 der Copolymerisationsparameter für **ZV1** und r_2 der Copolymerisationsparameter für VAc ist. Wird $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gegen $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ (Tabelle 30). aufgetragen, wird als Steigung r_1 und als Ordinatenabschnitt r_2 erhalten (Abbildung 54).

Tabelle 30: Berechnete Werte nach Fineman-Ross.

Versuch	$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$	$\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$
1	0.621	3.144
2	1.308	0.300
3	0.608	-0.245
4	0.336	-0.642
5	0.169	-1.066

Da die Werte von Versuch 1 stark von den anderen Werten abweichen, wurde dieser Wert als Ausreißer angesehen und für die weitere Auswertung nicht weiter berücksichtigt.

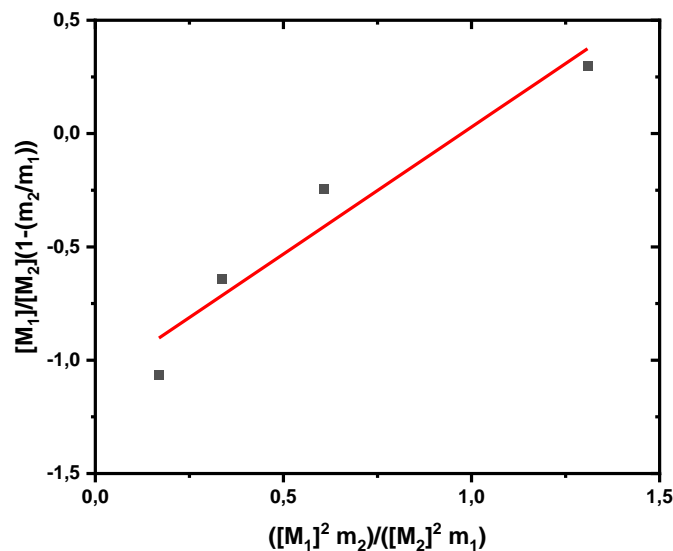


Abbildung 76: Grafische Auftragung nach *Fineman-Ross* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV1** und VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Für die Auswertung nach Mayo-Lewis wurden für die Versuche 2 bis 5 jeweils Geradengleichungen mit der Steigung $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ und Ordinatenabschnitt $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gezeichnet (Abbildung 77).

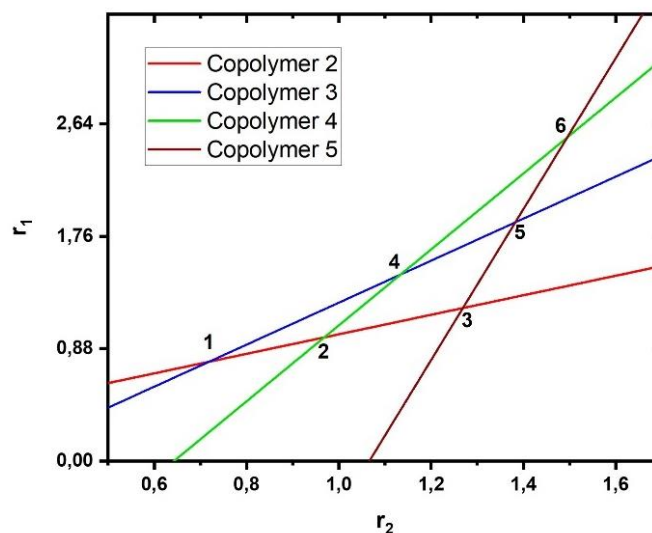


Abbildung 77: Grafische Auftragung nach *Mayo-Lewis* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV1** und VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Die erhaltenen Geraden schneiden sich in den Schnittpunkten 1-6 (Abbildung 77) und bilden die Dreiecke 1-2-4; 1-3-5; 4-5-6 und 2-3-6. Der Schwerpunkt der Dreiecke ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der Koordinaten der Eckpunkte und repräsentieren die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 der jeweiligen Copolymerisationszusammensetzung.

6.5.2 Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV1-n-Butylmethacrylat

Analog zu den in Kapitel 6.5.1 beschriebenen Versuchen wurden auch mit dem System n-Butylmethacrylat-VAc zunächst 5 verschiedene Polymerisationsansätze bei 70 °C für 45 min durchgeführt:

Tabelle 31: Einwaagen und Ausbeuten der Polymerisationsansätze für die Copolymerisationsparameterbestimmung von nBuMeAc-co-**ZV1**.

Versuch	ZV1 /g; mmol	nBuMeAc /g; mmol	AIBN /mg; mmol	Ausbeute /%
1	10.00; 78.00	2.10; 14.77	75.5; 0.460	16.69
2	8.03; 62.64	4.02; 28.27	82.5; 0.502	29.71
3	6.00; 46.80	6.01; 42.26	72.8; 0.443	49.13
4	3.99; 31.12	8.01; 56.33	72.4; 0.441	48.33
5	2.00; 15.60	10.05; 70.68	74.0; 0.451	88.71

Für eine Auswertung nach *Fineman-Ross* oder *Mayo-Lewis* sind die Ausbeuten zu hoch. Deshalb wurde eine $^1\text{H-NMR}$ -Kinetikmessung mit fünf verschiedenen Monomerzusammensetzungen durchgeführt:

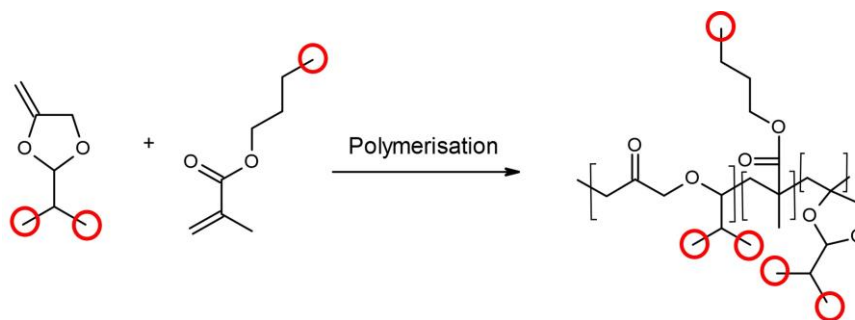
In ein NMR-Röhrchen wurden **ZV1** und nBuMeAc, in Summe etwa (0.6 g; 4.2 mmol) und etwa (4 mg; 0.024 mmol; 5 mol%) AIBN gegeben. 20 μL C_6D_6 wurde hinzugegeben. Alle 60 (Versuch 3) bzw. 120 Sekunden wurde bei 70°C ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

Tabelle 32: Einwaagen der Polymerisationsansätze für die Copolymerisationsparameterbestimmung von nBuMeAc-co-**ZV1**.

Versuch	ZV1 /g; mmol	nBuMeAc /g; mmol	AIBN /mg; mmol
1	0.504; 3.93	0.103; 0.72	4.8; 0.029
2	0.400; 3.12	0.200; 1.41	4.1; 0.025
3	0.300; 2.34	0.300; 2.11	4.0; 0.024
4	0.201; 1.57	0.400; 2.81	4.1; 0.025
5	0.108; 0.842	0.503; 3.54	3.9; 0.024

Die Messungen wurden für insgesamt 24 min durchgeführt. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden die Polymerzusammensetzungen aus den Spektren abgelesen, die nach 6 min aufgenommen wurden.

Das Integral zwischen 1.0 und 0.6 ppm wurde als Bezugsgröße genommen, da seine Größe unabhängig davon ist, ob die entsprechenden Signale der Isopropylgruppe des **ZV1** bzw. der Methylgruppe des nBuMeAc von dem jeweiligen Monomer oder einer einpolymerisierten Wiederholungseinheit stammen. Die Größe dieses Integrals ist somit unabhängig vom Umsatz der Monomere (Schema 47).



Schema 47: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Integral bei 0.6-1.0 ppm als Bezugsgröße genommen werden, da sich seine chemische Verschiebung nicht ändert, egal ob **ZV1** und nBuMeAc als Monomer oder Polymer vorliegt. *Bildrecht hat Autor.*

Die Größe dieses Integrals wurde folgendermaßen berechnet:

$$(m_1 \cdot 6 + m_2 \cdot 3) / 0,6$$

Mit m_1 der Einwaage an **ZV1**, M_1 der molaren Masse von **ZV1** (6H in diesem Bereich des NMR-Spektrums), m_2 der Einwaage an nBuMeAc (3H in diesem Bereich des NMR-Spektrums) und M_2 der molaren Masse von nBuMeAc.

Tabelle 33: Berechnete Integralgrößen für das zu normierende Signal bei 1.0-0.6 ppm.

Versuch	Integralgröße 1.0-0.6 ppm [a.u.]
1	5.555
2	5.00
3	4.50
4	4.01
5	3.595

Für die Auswertung des Anteils an als Monomer vorliegendem nBuMeAc wurde das Signal bei 6.1 ppm (1H, Vinylgruppe) herangezogen, für die Auswertung des Signals von monomeren **ZV1** das von 5.0 ppm (1H, Acetal-Proton). Das Signal des nBuMeAc wurde mit dem Wert 142.2/128.1 (Differenz der Molmassen von nBuMeAc und **ZV1**) multipliziert, um von den Einwaagen als Massen direkt auf die Integralgrößen, welche ein Stoffmengenverhältnis darstellen, zurückzuschließen.

Es wurde somit von der relativen Abnahme der Monomere auf die anteilige Zunahme an Polymer geschlossen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da durch die verschlossenen NMR-Röhrchen davon ausgegangen werden kann, dass es zu keiner signifikanten Verdampfung von Monomer gekommen ist.

Für die Bestimmung des Umsatzes wurden die Summe der Integrale von **ZV1** und nBuMeAc von dem Startzeitpunkt $t = 0$ von der Summe der Integrale von **ZV1** und nBuMeAc zum Zeitpunkt $t=x$ subtrahiert. Versuch 3 wurde in Zeitabständen von 1 min untersucht, die anderen in Zeitabständen von 2 min. Tabelle 45 mit den bestimmten Umsätzen pro Zeit befindet sich im Anhang. Der Umsatz der verschiedenen Monomermischungen (Zusammensetzungen siehe Tabelle 34) wurde insgesamt 24 min lang verfolgt. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden die Werte nach 6 Minuten herangezogen.

Tabelle 34: Molenbrüche χ_{ZV1} und nBuMeAc in der Monomermischung und im Copolymer nach 6 min Polymerisationszeit.

Versuch	$\chi_{ZV1, \text{ Monomermischung}}$	$\chi_{ZV1, \text{ Copolymer}}$	$\chi_{nBuMeAc, \text{ Monomermischung}}$	$\chi_{nBuMeAc, \text{ Copolymer}}$
1	0.844	0.619	0.156	0.381
2	0.689	0.382	0.311	0.618
3	0.526	0.250	0.474	0.750
4	0.358	0.184	0.642	0.816
5	0.192	0.038	0.808	0.962

Auf Grundlage dieser Daten wurden die Parameter der *Fineman-Ross*-Gleichung berechnet, wobei M_1 der Stoffmengenanteil an **ZV1** im Copolymer, M_2 der Stoffmengenanteil an nBuMeAc im Copolymer, m_1 der Stoffmengenanteil an **ZV1** in der Monomermischung und m_2 der Monomeranteil von nBuMeAc in der Monomermischung ist.

Tabelle 35: Berechnete Werte nach *Fineman-Ross*.

Versuch	$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$	$\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$
1	0.484	1.323
2	0.173	0.340
3	0.101	0.033
4	0.091	-0.179
5	0.007	-0.127

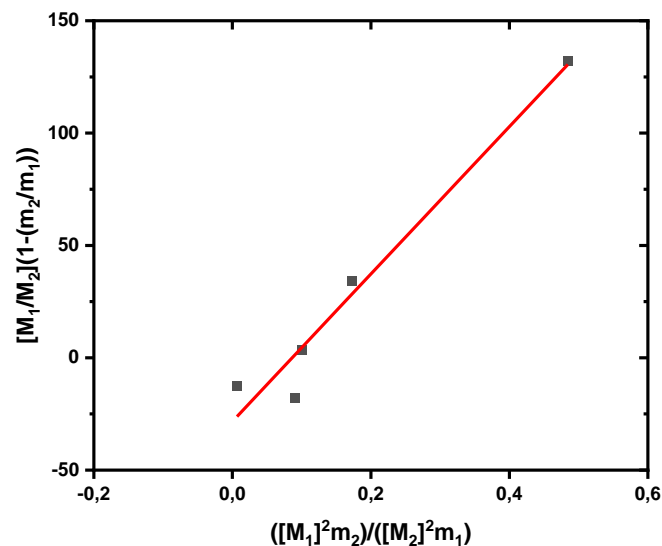


Abbildung 78: Grafische Auswertung nach *Fineman-Ross* für das System **ZV1**:nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

Für die Auswertung nach Mayo-Lewis wurden für die Versuche 1 bis 5 jeweils Geradengleichungen mit der Steigung $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ und Ordinatenabschnitt $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gezeichnet (Abbildung 79).

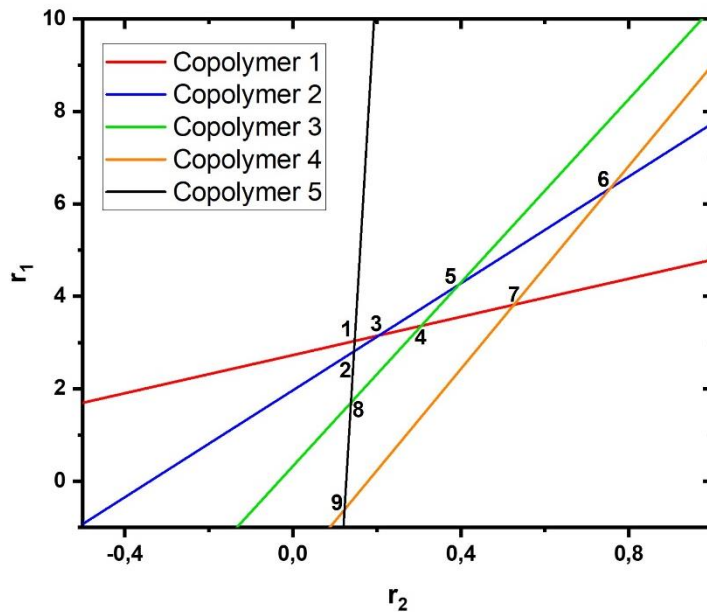


Abbildung 79: Grafische Auftragung nach *Mayo-Lewis* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV1** und nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

Die erhaltenen Geraden schneiden sich in den Schnittpunkten 1-9 (Abbildung 79) und bilden die Dreiecke 1-2-3; 1-4-8; 1-7-9, 3-4-5, 3-6-7, 1-7-9, 1-4-8 und 2-5-8. Der Schwerpunkt der Dreiecke ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der Koordinaten der Eckpunkte und repräsentieren die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 der jeweiligen Copolymerisationszusammensetzung.

6.5.3 Bestimmung der CoPo-Parameter von ZV4-Vinylacetat

Es wurden fünf verschiedene Mischungen a-e von VAc mit **ZV4** und AIBN (Tabelle 36) angesetzt und nach zweimaligen Einfrier-Auftau-Zyklen für 15 min bei 70°C in einem Schlenkrohr zur Polymerisation gebracht. Direkt danach wurde die gesamte Masse zum Trocknen gebracht.

Tabelle 36: Einwaagen an **ZV4**, VAc und AIBN sowie die Umsätze der verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter.

Versuch	ZV4	VAc	AIBN	Umsatz /%
a	1.0187 g. 8.8 mmol. 13.1 mol%	5.0100 g. 58.2 mmol	45.7 mg. 0.28 mmol. 0.42 mol%	4.36
b	2.0058 g. 17.3 mmol. 33.2 mol%	2.9981 g. 34.8 mmol	36.6 mg. 0.22 mmol. 0.42 mol%	4.89
c	3.0218 g. 26.0 mmol. 42.8 mol%	2.9935 g. 34.8 mmol	38.5 mg. 0.23 mmol. 0.38 mol%	4.62
d	4.0441 g. 34.8 mmol. 60.0 mol%	1.9974 g. 23.2 mmol	46.1 mg. 0.28 mmol. 0.48 mol%	6.09
e	5.0027 g. 43.1 mmol. 78.5 mol%	1.0145 g. 11.8 mmol	40.5 mg. 0.25 mmol. 0.45 mol%	5.99

Für die Auswertung der Zusammensetzung der Copolymere wurde für **ZV4** das Integral zwischen 3.2-3.4 ppm (3H) herangezogen, für VAc das Signal zwischen 4.7-5.3 ppm (1H). Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurde sich der Methode nach *Fineman-Ross* sowie der nach *Mayo-Lewis* bedient.^[136,137]

Dabei ist M_1 die Molmenge an **ZV4** im Monomer, m_1 Molmenge an **ZV4** im Copolymer, M_2 die Molmenge an VAc im Monomer, m_2 Molmenge an VAc im Copolymer, r_1 der Copolymerisationsparameter für **ZV4** und r_2 der Copolymerisationsparameter für VAc ist. Wird $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gegen $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ aufgetragen, wird als Steigung r_1 und als Ordinatenabschnitt r_2 erhalten (Abbildung 80).

Tabelle 37: Berechnete Werte nach *Fineman-Ross* für das System **ZV4**-co-VAc.

Versuch	$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$	$\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$
a	0.091	-0.454
b	0.332	-0.173
c	0.442	0.159
d	0.786	0.978
e	2.219	3.050

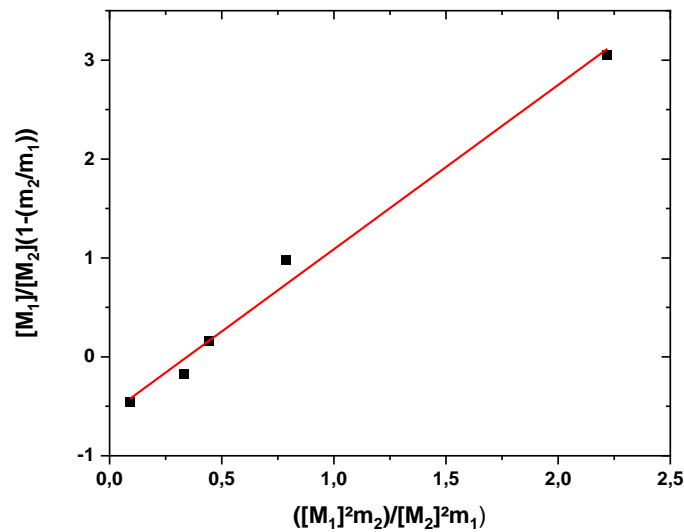


Abbildung 80: Grafische Auftragung nach *Fineman-Ross* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV4** und VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Für die Auswertung nach *Mayo-Lewis* wurden für die Versuche a bis e jeweils Geradengleichungen mit der Steigung $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ und Ordinatenabschnitt $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gezeichnet (Abbildung 81).

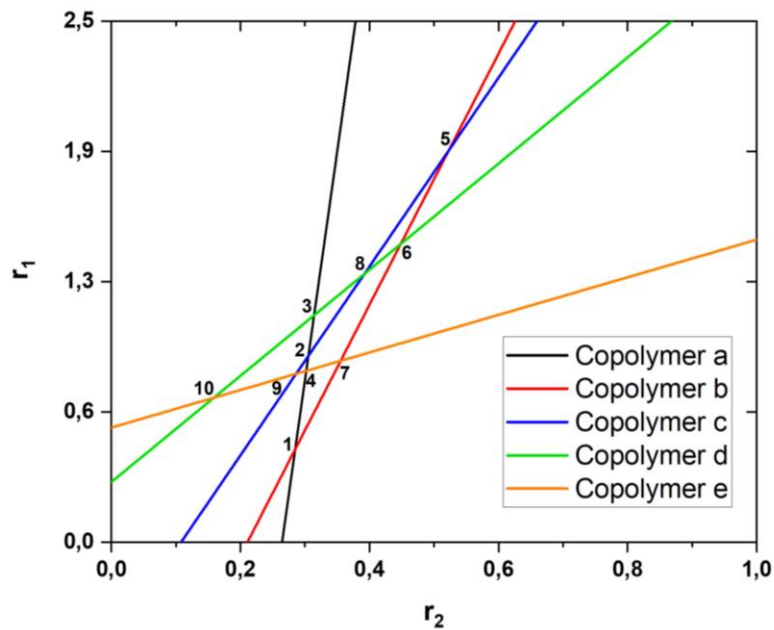


Abbildung 81: Grafische Auftragung nach *Mayo-Lewis* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV4** und VAc. *Bildrecht hat Autor.*

Die erhaltenen Geraden schneiden sich in den Schnittpunkten 1-10 (Abbildung 94) und bilden entsprechende Dreiecke. Der Schwerpunkt der Dreiecke ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der Koordinaten der Eckpunkte und repräsentieren die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 der jeweiligen Copolymerisationszusammensetzung.

6.5.4 Bestimmung der CoPo-Parameter von **ZV4**-nBuMeAc

Da in Vorversuchen beobachtet wurde, dass die Polymerisation von **ZV4** mit nBuMeAc sehr rasch vorangeht, wurde nicht wie bei der Bestimmung mit VAc Copolymere isoliert, sondern eine Kinetikmessung mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurde in ein NMR-Röhrchen **ZV4**, nBuMeAc und AIBN gegeben (Einwaagen siehe Tabelle 38). 20 μL C_6D_6 wurde hinzugegeben. Alle 120 Sekunden wurde bei 70°C ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, wobei bei fünf verschiedenen nBuMeAc-**ZV4**-Mischungen die Abnahme der Intensität der Monomersignale (nBuMeAc: 5.30 ppm, 1H und **ZV4**: 4.10-4.50 ppm, 3H) herangezogen wurden. Es wurden jeweils die Signale zwei Minuten nach Reaktionsstart ausgewertet.

Tabelle 38: Einwaagen an **ZV4**, nBuMeAc und AIBN sowie die Umsätze der verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter.

Versuch	ZV4	nBuMeAc	AIBN	Umsatz /%
a	0.1031 g. 0.888 mmol. 20.0 mol%	0.5037 g. 3.542 mmol	3.9 mg. 0.024 mmol. 0.54 mol%	4.53
b	0.2007 g. 1.729 mmol 37.9 mol%	0.4021 g. 2.828 mmol	5.2 mg. 0.032 mmol. 0.70 mol%	5.28
c	0.3017 g. 2.599 mmol 55.1 mol%	0.3012 g. 2.118 mmol	5.1 mg. 0.031 mmol. 0.66 mol%	3.37
d	0.4013 g. 3.457 mmol 70.6 mol%	0.205 g. 1.442 mmol	4.0 mg. 0.024 mmol. 0.50 mol%	4.35
e	0.5011 g. 4.316 mmol 84.9 mol%	0.1088 g. 0.765 mmol	4.5 mg. 0.027 mmol. 0.54 mol%	1.65

Dabei ist M_1 die Molmenge an **ZV4** im Monomer, m_1 Molmenge an **ZV4** im Copolymer, M_2 die Molmenge an nBuMeAc im Monomer, m_2 Molmenge an nBuMeAc im Copolymer, r_1 der Copolymerisationsparameter für **ZV4** und r_2 der Copolymerisationsparameter für nBuMeAc ist. Wird $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gegen $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ (Tabelle 39) aufgetragen, wird als Steigung r_1 und als Ordinatenabschnitt r_2 erhalten (Abbildung 82).

Tabelle 39: Berechnete Werte nach *Fineman-Ross* für das System **ZV4**-co-nBuMeAc.

Versuch	$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$	$\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$
1	7.96	4.22
2	17.43	2.08
3	19.07	-0.89
4	26.91	-4.68
5	63.31	-15.55

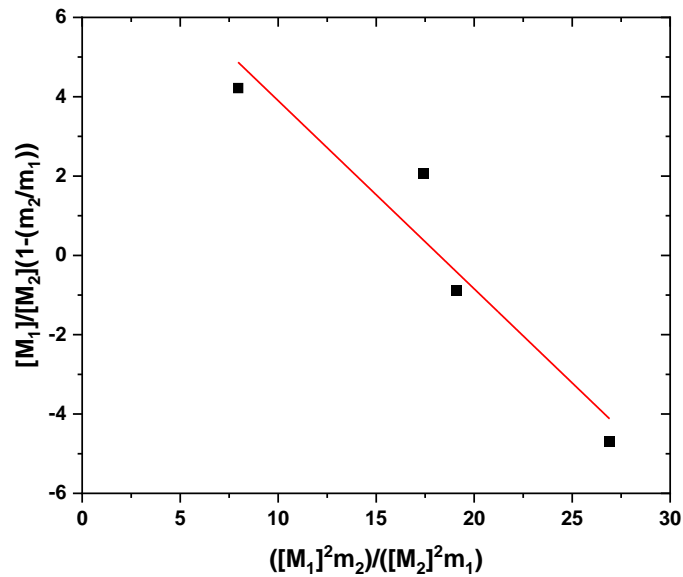


Abbildung 82: Grafische Auftragung nach *Fineman-Ross* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV4** und nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

Für die Auswertung nach Mayo-Lewis wurden für die Versuche jeweils Geradengleichungen mit der Steigung $\frac{M_1^2 m_2}{M_2^2 m_1}$ und Ordinatenabschnitt $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)$ gezeichnet (Abbildung 83).

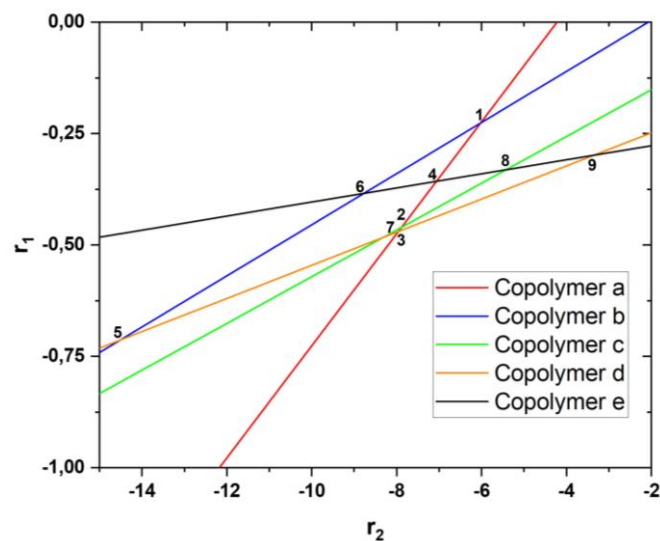


Abbildung 83: Grafische Auftragung nach *Mayo-Lewis* zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **ZV4** und nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

Die erhaltenen Geraden schneiden sich in den Schnittpunkten 1-9 und bilden entsprechende Dreiecke. Der Schwerpunkt der Dreiecke ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der Koordinaten der Eckpunkte und repräsentieren die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 der jeweiligen Copolymerisationszusammensetzung.

6.6 Emulsionspolymerisationen von zyklischen Vinylacetalen

Beschreibung eines Versuchs ohne kontinuierliche Dosierung am Beispiel von Versuch a):

Es wurden SDS (0.62 g; 2.15 mmol), Natriumhydrogencarbonat (0.30 g; 3.6 mmol), Wasser (20 mL) sowie die Monomere VAc (16.0 g; 185.8 mmol) und **ZV1** (4.00 g; 31.2 mmol, 14.4 mol%) unter Schutzgas vorgelegt. Nachdem die Mischung 60°C erreicht hatte, wurde APS (0.221 g; 0.97 mmol, 0.45 mol% bezogen auf die Monomere) gelöst in 2 mL Wasser hinzugegeben. Die Mischung wurde bei 60°C für 7 h unter Rühren erhitzt. Es entstand eine cremige, milchige Suspension.

Theoretisch erwartbares Festgehalt: 49.0 %

Festgehalt nach Trocknen bei 115°C: 28.8 %

Vermutlich sind über den langen Reaktionszeitraum noch nicht umgesetzte Monomere verdampft.

Bestimmung des Restmonomergehaltes mittels bromatometrischer Titration:

Für 1.0077 g Dispersion wurden 1.10 mL Bromid-Bromat-Maßlösung $c = 0.1285 \text{ mol/L}$ (entspricht 0.141 mmol Br_2) verbraucht, dies entspricht 12.2 mg VAc oder einem Restmonomergehalt von 1.21 wt%.

GPC (THF): $M_w = 10.9 \text{ kg/mol}$, PDI = 2.51

DLS: 130 nm, 0.310

Beschreibung eines Versuchs mit kontinuierlicher Dosierung am Beispiel von Versuch b):

In einen Kolben wurde SDS (1.2 g; 4.2 mmol), Natriumhydrogencarbonat (0.61 g; 7.3 mmol) und Wasser (80 mL) unter Argon vorgelegt. In einem Tropftrichter wurde als Monomerphase VAc (40.02 g; 465 mmol) und **ZV1** (3.03 g; 23.7 mmol, 5.1 mol%) vorgelegt. Als Initiatorphase wurde APS (0.807 g; 3.5 mmol = 0.7 mol% bez. auf die Monomere) in Wasser (24 mL) vorgelegt.

Als 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS)-Phase wurde AMPS (1.00 g; 4.8 mmol) mit Wasser (12 mL) und einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat zur Neutralisierung vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 70°C in einer Rückflussapparatur erhitzt. Über einen Tropftrichter wurde im Zeitraum von 2 h die Monomervorlage hinzuetropft. Die Initiator- und AMPS-Vorlage wurde über einen Zeitraum von 2.5 h mit einer Schlauchquetschpumpe der Marke *ISMATEC* hinzudosiert. Der erste 1 mL APS-Lösung wurde am Anfang stoßartig hinzugegeben.

Nach 3.5 h wurde zur Nachpolymerisation tBHP-Lösung (0.5 mL; 75%ig, 0.338 g rein, 3.75 mmol, 0.77 mol%) hinzugegeben.

Am Reaktionsende nach 5 h und 20 min wurde die Mischung abgekühlt, ein pH-Wert von 5.0 wurde gemessen.

Es wurde eine stabile, weiße Emulsion erhalten. Das Festgehalt betrug 26.3 %, theoretisch erwartbar wäre ein Festgehalt von 28.3%.

GPC (THF): $M_w = 58.0$ kg/mol, PDI = 4,96

DLS: 95 nm; PDI: 0,220

Viskosität: 9.2 mPas bei 25°C bei 20 rpm

Restmonomergehalt bestimmt mittels bromatometrischer Titration: 0.65w% (als VAc)

Beschreibung eines Versuchs einer Hochskalierung in einem 1L CSTR am Beispiel von Versuch c)

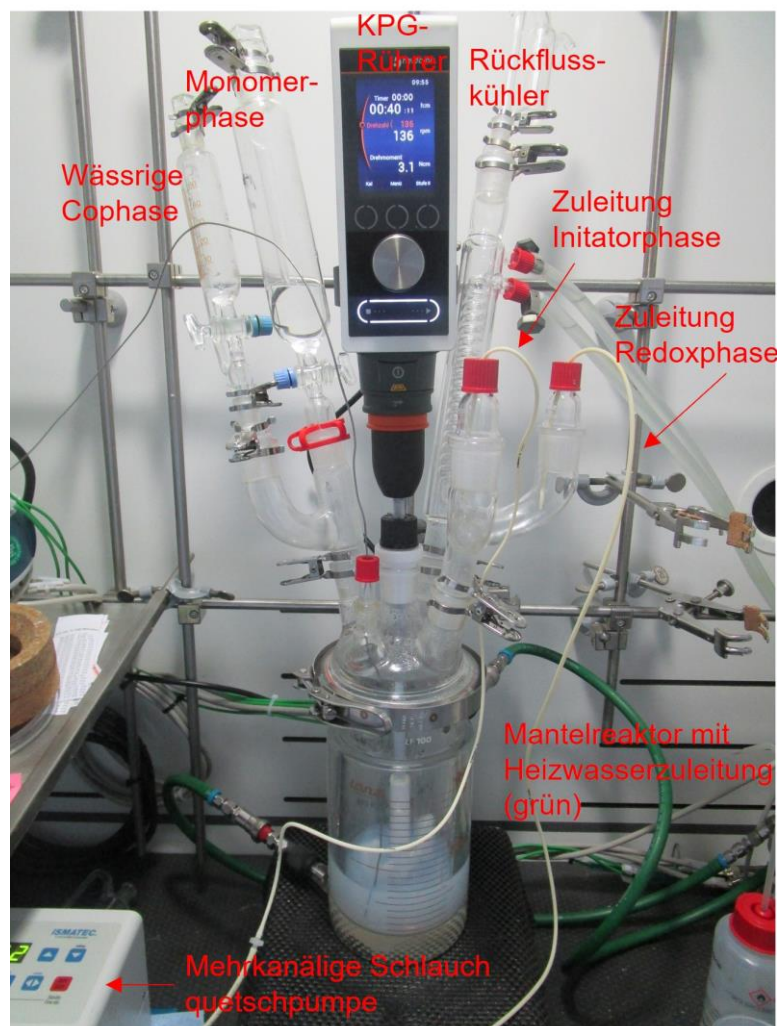


Abbildung 84: Versuchsaufbau einer Emulsionspolymerisation mit Dosierstrategie. *Bildrecht hat Autor.*

In den 1L-Tankreaktor, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Temperatursensor wurden Wasser (250 mL), SDS (4.2 g; 14.6 mmol) und Natriumhydrogencarbonat (2.1 g; 25.0 mmol) vorgelegt. Die Temperatur der Vorlage wurde auf 71°C eingestellt.

Als Monomerphase wurde in den Tropftrichter VAc (140 g, 1.63 mol) und **ZV1** (10.5 g, 82.0 mmol, 4.8 mol%) vorgelegt.

Als Initiatorphase wurde APS (2.81 g; 12.3 mmol, 0.72 mol%) in Wasser (84 mL) vorgelegt.

Als AMPS-Phase wurde AMPS (3.51 g; 16.9 mmol) in Wasser (42 mL) vorgelegt, welches mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert wurde. Die Zutropfgeschwindigkeit für die Initiator- und AMPS-Phase wurde zu 0.35 mL/min gewählt. Der erste Milliliter der Initiatorphase wurde am Anfang stoßartig hinzugegeben.

Die Monomerzugabe und die Initiatorzugabe war nach zwei Stunden beendet. Es wurden dann zur Nachpolymerisation tBHP-Lösung (0.5 mL; 75%ig, 0.338 g rein, 3.75 mmol, 0.77 mol%) hinzugegeben.

Am Ende, nach insgesamt drei Stunden, wurde ein Feststoffgehalt von 25.90 % erhalten, theoretisch erwartbar war ein Feststoffgehalt von 30.3 %.

Das Einbauverhältnis an **ZV1** zu VAc beträgt 5.9 mol%, erwartbar wären 4.8 mol%. Der Unterschied kann dadurch begründet werden, dass es wohl zu etwas Verdampfung des flüchtigeren VAc gekommen ist. Der Anteil an Ring-geöffnetem **ZV1** beträgt 37.5 mol% (siehe Abbildung 153 in Kapitel 9.3.4).

GPC (THF): $M_w = 65.4 \text{ kg/mol}$, PDI = 3.79

DLS: 79 nm; PDI: 0.133

DSC: $T_g = + 28^\circ\text{C}$

TGA: Massenabnahme ab 132°C

Viskosität: 5.1 mPas bei 25°C bei 20 rpm

Restmonomergehalt bestimmt mittels bromatometrischer Titration: 0.75w% (als VAc)

Variation der Initiatormenge bei Emulsionscopolymerisationen von **ZV1** mit VAc:

In einen Dreihalskolben wurde die Wasserphase bestehend aus NaHCO₃ (1.00 g), SDS (1.005 g) und pH7-Pufferlösung (52.015 g) vorgelegt. In einen Tropftrichter wurde die Monomerphase bestehend aus VAc (6.00 g, 69.7 mmol) und **ZV1** (1.0033 g, 7.8 mmol, 10.1 mol%) vorgelegt. Mittels Schlauchpumpe wurde separat die Initiatorphase bestehend aus APS (0.178 g; 0.78mmol, 1 mol%) und Wasser (5.28 g) hinzugegeben und die Reduktionsphase bestehend aus FF6 (0.1999 g) und Wasser (5.05 g) hinzugegeben.

Die Vorlage wurde auf 40°C erhitzt, sobald die Temperatur erreicht wurde, wurde in einem Zeitraum von 2 h die Monomer Vorlage sowie die Initiator- und Redoxphase hinzugegeben. Der Feststoffgehalt sowie der pH-Wert wurden in regelmäßigen Abständen gemessen. Die Polymerisation wurde für insgesamt 2.5 h durchgeführt. Am Ende stellte sich ein Festgehalt von 9.56 % und ein pH-Wert von 8.0 ein. Theoretisch erwartbar wäre ein Festgehalt von 13.1 %. Das erhaltene Polymer löst sich in Chloroform, fällt nicht in MeOH aus, aber in Mischung aus MeOH-Wasser.

6.7 Abbauprobieren von Polymeren

6.7.1 Chemischer Abbau der MDO-VAc-Copolymere

Im Falle einer Polymerdispersion wurde die Polymerdispersion zunächst bei 120°C getrocknet, um den Wassergehalt zu entfernen.

Das Polymer (5.5 g) wurde unter kräftigem Rühren in 500 mL Methanol gelöst und anschließend eine NaOH-Lösung (50 Gew.-%, 5 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei der entstandene Polyvinylalkohol als gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde dekantiert, getrocknet und anschließend mit 100 mL Essigsäureanhydrid und 40 mL Pyridin 72 h lang bei 70°C gerührt. Das so umgeesterte Produkt wurde in Wasser ausgefällt, abgetrennt und erneut aus Ethylacetat/Wasser ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man das umgeesterte Hydrolyseprodukt als braune, spröde Plättchen (Ergebnisse siehe Tabelle 7 in Kapitel 5.2).

6.7.2 Biologischer Abbau von Polymeren

Die Experimente wurden nach der Norm OECD-301 in Burghausen unter der Leitung von Dr. *Erst Selbertinger* durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.3). Der dazu verwendete Belebtschlamm stammte aus dem kommunalen Klärwerk aus Alt-Neuötting. Mit diesem Belebtschlamm wurden gleichzeitig bis zu fünf verschiedenen Tests durchgeführt. Zunächst wurde der Abbau einer bekannten, leicht abbaubaren Referenzsubstanz, etwa Natriumbenzoat oder Anilin, untersucht und ins Verhältnis zur Testsubstanz gesetzt. Damit sollte der unterschiedlichen Aktivität des Belebtschlammes Rechnung getragen werden. Schlechte Abbauergebnisse würden hier auf inaktiven Belebtschlamm hindeuten. Am 14. Tag des Testes muss der Abbaugrad der Referenzsubstanz größer 60% sein, damit die Testreihe gültig ist.^[36] Parallel dazu wurde eine Blindprobe des

Klärschlamm gemessen, da auch dieser organische Substanzen enthält, die abgebaut werden können. Der hier ermittelte Wert muss von dem Wert, der beim Bioabbau der Testsubstanz ermittelt wird, abgezogen werden. Optional kann noch eine Toxizitätskontrolle und ein Abbau unter sterilen Bedingungen durchgeführt werden. Baut sich die eigentlich gut abbaubare Referenzsubstanz in Anwesenheit der Testsubstanz nicht ab, so ist der Abbau der Testsubstanz möglicherweise durch dessen Toxizität gehemmt. Dann sollte der Test mit einer geringeren Testsubstanzkonzentration wiederholt werden. Wird unter sterilen Bedingungen (erzeugt durch ein anorganisches Gift, z.B. HgCl_2) eine CO_2 -Entwicklung beobachtet, so ist dies auf chemische Prozesse zurückzuführen. Innerhalb der üblichen Testdauer von 28 Tagen findet meist kein vollständiger Abbau der Probe statt, auch weil ein Teil des Kohlenstoffgehaltes als Gerüstsubstanz für die Mikroorganismen genutzt wird. Deshalb wird, sobald 60% des ThCO_2 entstanden sind, von einer guten Bioabbaubarkeit gesprochen.^[23] Sobald am Ende des Testes 20% CO_2 bezogen auf ThCO_2 entstanden sind, wird von einer inhärenten Bioabbaubarkeit gesprochen.

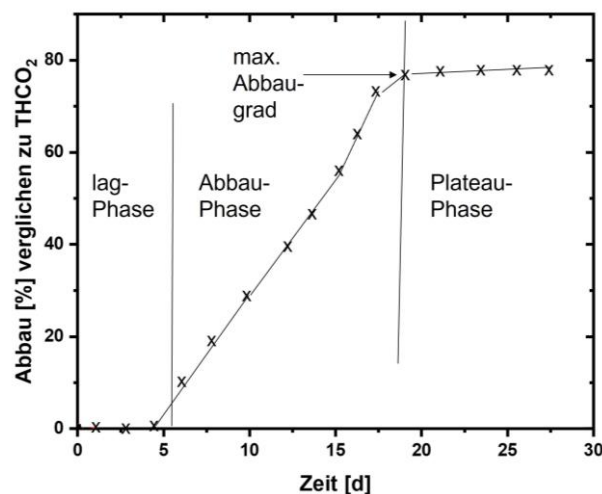
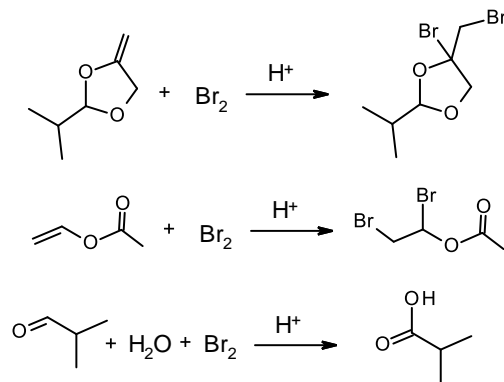


Abbildung 85: Beispielhafte Abbaukurve einer leicht bioabbaubaren Substanz im CO_2 -Bildungstest.^[36] Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der DIN-Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum.

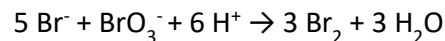
Der Abbau von Substanzen in diesem Test durchläuft drei Stufen (Abbildung 85): Zunächst eine lag-Phase. Bevor der Abbau beginnt, kommt es zunächst zu einer Adaption und Selektion der abbauenden Mikroorganismen an das Material.^[32] Die zweite Stufe wird als Bioabbauphase bezeichnet, er endet, wenn etwa 90% des maximalen Abbaus erreicht wurden. Als Plateauphase wird die Phase bezeichnet, die zwischen Ende des Bioabbaus und Ende des Testes liegen.^[36]

6.8 Bestimmung des Restmonomergehaltes mittels Titration

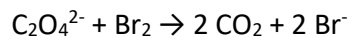


Schema 48: Redox titrationen von Restmonomer und organischen Verunreinigungen in den Polymerdispersionen. *Bildrecht hat Autor.*

Die Methode wurde analog zur Hausvorschrift „Titration Free VAM (Schnellmethode)“ entwickelt: Es wurde eine Maßlösung aus Lithiumbromid und Kaliumbromat so hergestellt, dass sie formal eine Konzentration von 0.1 mol/L Br_2 aufweist, dabei wurde folgende Reaktionsgleichung unterstellt:



Dazu wurden LiBr (7.2393g; 83.4 mmol) und KBrO_3 (2.7759 g; 16.6 mmol) in 500 mL demin. Wasser gelöst ($c(\text{Br}_2) = 0.0996 \text{ mol/L}$). Als Säuremischung, um die Redoxreaktionen zu ermöglichen, wurde Wasser (75 g) mit Essigsäure (16.81 g) und konzentrierte Schwefelsäure (8.36 g) vermischt. Der Titer der Maßlösung wurde mit Natriumoxalat ermittelt, dabei wurde folgende Reaktionsgleichung unterstellt:



Es wurden 131.7 g Na-Oxalat eingewogen und mit 10mL Säuremischung versetzt, die Titration von farblos nach gelb verbrauchte durchschnittlich 7.65 mL Maßlösung, daraus ergibt sich eine Konzentration an Maßlösung von 0.1285 mol/L.

Die zu untersuchenden Dispersionsproben (etwa 1 g) wurden zur Massenbestimmung m eingewogen und mit 100 mL Methanol versetzt. Diese Mischung wurde dann mit 10 mL Säuremischung versetzt. Unter Rühren wurde die Maßlösung zu der klaren Lösung hinzugegeben, bis eine bleibende Gelbfärbung eintrat.

Der Verbrauch an Maßlösung V wurde mit folgender Formel als Gewichtsprozent an VAc-Restmonomer ω ausgedrückt:

$$\frac{0,1285 \frac{\text{mol}}{\text{L}} V m}{86,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \omega \quad (18)$$

Zum Test, ob die Methode verlässlich ist, wurde ein Testlauf mit VAc (0.0954 g; 1.11 mmol) durchgeführt. Die Titration verbrauchte 9.55 mL Maßlösung, dies entspricht wiederum 1.23 mmol VAc. Abweichungen lassen sich durch das leichte Verdampfen von VAc erklären.

7 **Ausblick**

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich auch mittels Inline-IR-Technik verlässliche Messungen in disperser Phase machen lassen. Somit kann diese Arbeit als Basis dafür dienen, die Inline-IR-Technik auch für die Reaktionsverfolgung anderer Reaktionen in Emulsion zu empfehlen. Es konnte ferner Klarheit darüber geschaffen werden, dass sich mit zyklischen Ketenacetalen in Emulsionspolymerisationen nur äußerst unvollständige Einbauraten realisieren lassen. Für bioabbaubare Dispersionen auf Basis von zyklischen Ketenacetalen muss daher auf Synthesewege über Sekundärdispersionen verwiesen werden.

Betreffend der zyklischen Vinylacetale konnte festgestellt werden, dass die an Position 2 disubstituierten Varianten eine höhere Tendenz zur Ringöffnung zeigen als die monosubstituierten Varianten. Das Design weitere Derivate könnte den Grad an Ringöffnung weiter erhöhen. Da die durch zyklische Vinylacetale hergestellten Polymere anders als die MDO-Copolymere keine Ester- sondern eine Ether-Keton-Funktionalität aufweisen, die im Alkalischen stabil ist, kann eine Verseifung des Copolymers zu Polyvinylalkohol mit Sollbruchstellen führen, und so die Bioabbaubarkeit von PVOH weiter erhöhen. Die durch die Copolymerisation eingebrachten Keton-Funktionalitäten könnten säurekatalysiert beispielsweise mit Isoporondiamin oder Adipindihydrazin quervernetzt werden. So wäre der synthetische Zugang zu duroplastischen VAc-Copolymer-Harzen gegeben.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Copolymerisation mit zyklischen Vinylacetalen ein Hauptteil unter Ringöffnung eingebaut wird. Dieses Acetal könnte säurekatalysiert gespalten werden, sodass eine 1,2-Diol-Funktionalität in das Copolymer installiert wäre. Die Vielfalt an funktionellen Gruppen könnte so nicht nur die Bioabbaubarkeit, sondern auch die Hydrophilie, Kohäsion und Viskosität gezielt beeinflussen.

8 Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Seema Agarwal für die Betreuung, die Hilfestellungen bei meinen Publikationen und die Übernahme des Erstgutachtens.

Bei Frau Dr. Laura Ascherl bedanke ich mich für die Aufnahme in ihr Laborteam sowie für die zahllosen Hilfestellungen, Korrekturlesungen uvm..

Bei Dr. Christoph Rüdinger und Dr. Timo Melchin bedanke ich mich für viele hilfreiche Tipps.

Der Analytikabteilung des Consortiums danke ich für zahllose Messungen, Analysen und die flexible Durchführung meiner Extrawünsche.

Feli und Steffi danke ich für die freundliche Kollegschaft.

Bei meinen Praktikanten Leonardo, Linus und Larissa bedanke ich mich für ihr Interesse an meinem Thema.

Bei Dr. Ernst Selbertinger bedanke ich mich für die Durchführung der OECD-301-Tests.

Bei Daniel, Alex, Michi, Robert und Susi bedanke ich mich für die entstandenen Freundschaften.

9.1 Hydrolysestudie von MDO

9.1.1 Bestimmung der Reaktionsordnung

Um zu zeigen, dass alle Kinetikmessungen durch Autokatalyse gut beschrieben werden, wurden die jeweiligen Linearisierungsmodelle gegen die Zeit aufgetragen.

Tabelle 40: Linearisierungsauftragungen und die dazugehörigen Reaktionsordnungen.

Linearisierung	Reaktionsordnung
X_{MDO} gegen Zeit	Nullter Ordnung
$\ln c_{MDO}$ gegen Zeit	Erster Ordnung
$1/c_{MDO}$ gegen Zeit	Zweiter Ordnung
$\frac{\ln\left(\frac{a+X_{MDO}}{a(1-X_{MDO})}\right)}{c_0}$ gegen Zeit	Autokatalyse

In einigen Fällen konnte gezeigt werden, dass auch die Annäherung über eine Reaktion 0., 1. und 2. Ordnung eine gute Annäherung liefert, jedoch ergab nur die autokatalytische Beschreibung in allen untersuchten Fällen eine gute Annäherung.

Linearisierungstests der kinetischen Messung 1:40:100 MDO:EC:H₂O bei 40°C nach den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse.

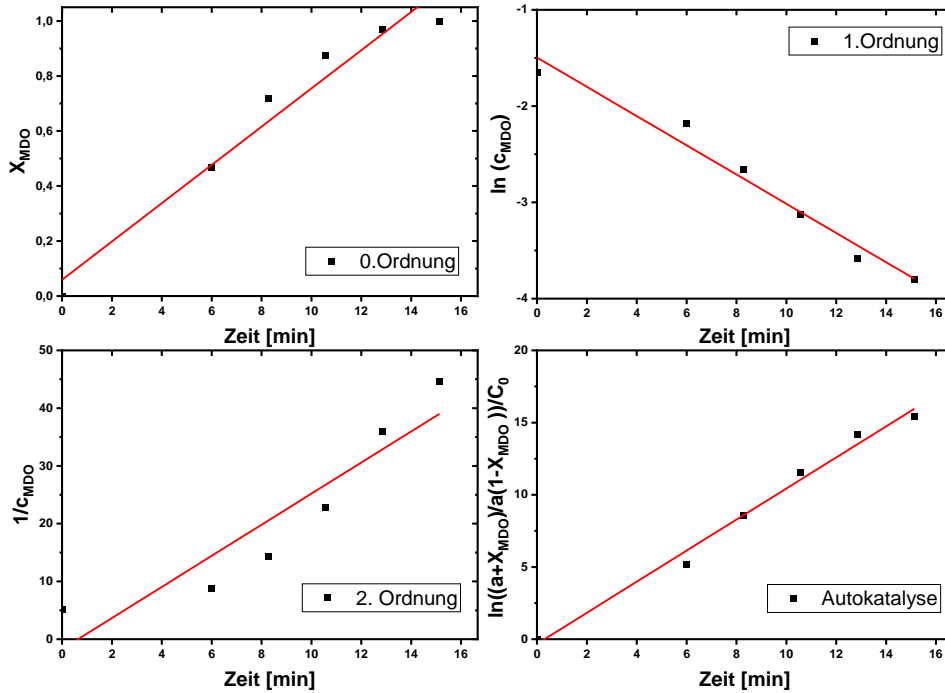


Abbildung 86: Linearisierungstests der kinetischen Messung 1:40:100 MDO:EC:H₂O bei 25°C gemäß den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 41: Bestimmtheitsmaße R² der Linearisierungstests.

Linearisierung	R ² -Wert
0.Ordnung	0.9592
1.Ordnung	0.9701
2.Ordnung	0.8566
Autokatalyse	0.9879

Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 7, D₂O, 25°C in homogener Phase gemäß den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse:

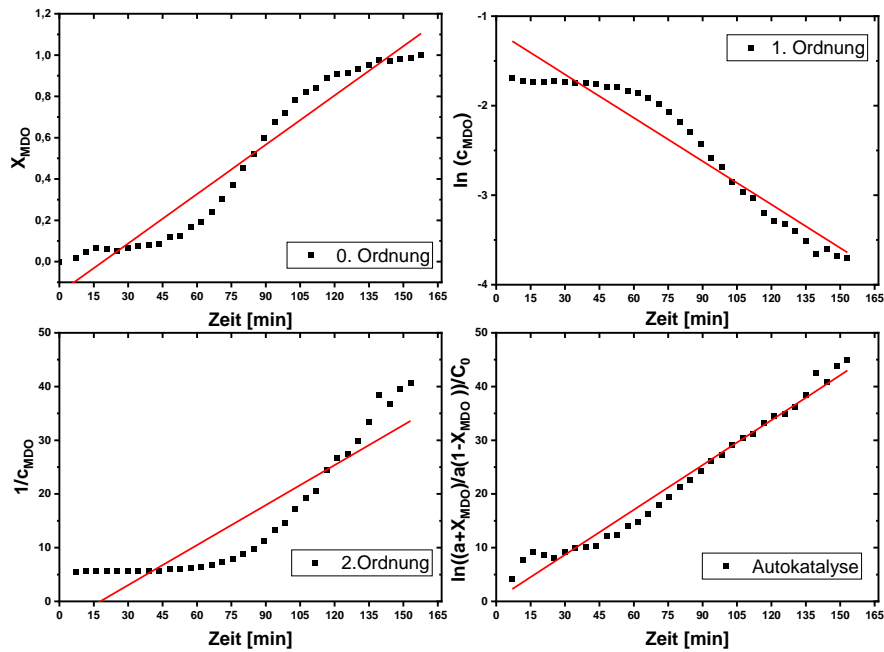


Abbildung 87: Linearisierungstests der kinetischen Messung 1:40:100 MDO:EC:D₂O bei 25°C gemäß den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 42: Bestimmtheitsmaße R² der Linearisierungstests.

Linearisierung	R ² -Wert
0.Ordnung	0.9411
1.Ordnung	0.9195
2.Ordnung	0.8289
Autokatalyse	0.9770

Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 8, 25°C in heterogener Phase mit Inline-Raman entsprechend den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse:

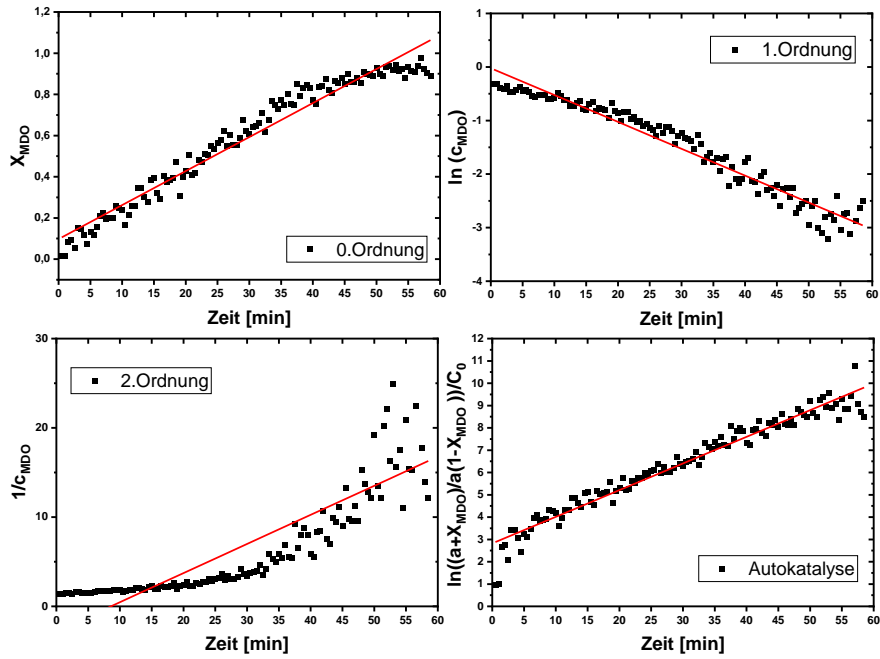


Abbildung 88: Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 8, 25°C in heterogener Phase mit Inline-Raman entsprechend den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 43: Bestimmtheitsmaße R^2 der Linearisierungstests.

Linearisierung	R^2 -Wert
0.Ordnung	0.9247
1.Ordnung	0.9290
2.Ordnung	0.5597
Autokatalyse	0.9411

Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 9, 25°C in heterogener Phase mit Inline-IR entsprechend den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse:

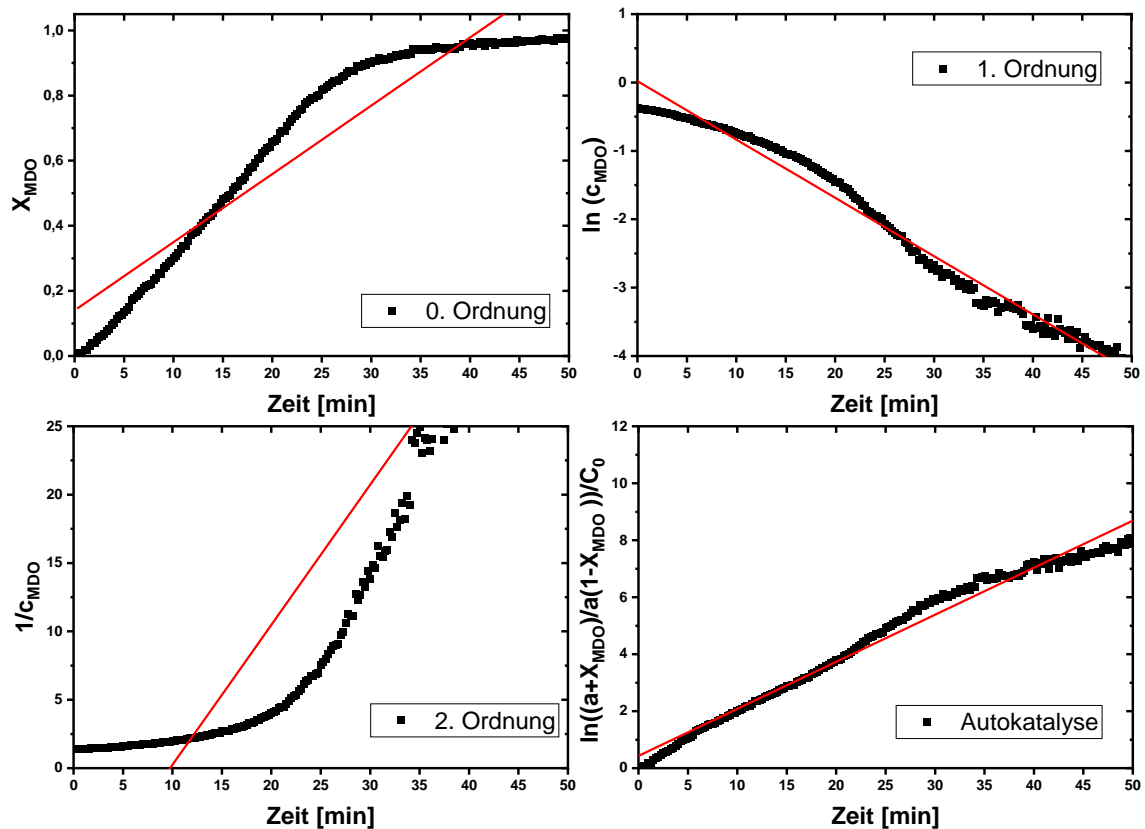


Abbildung 89: Linearisierungstests der kinetischen Messung pH 9, 25°C in heterogener Phase mit Inline-IR entsprechend den Reaktionsordnungen 0, 1, 2 und Autokatalyse. *Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.*

Tabelle 44: Bestimmtheitsmaße R^2 der Linearisierungstests.

Linearisierung	R^2 -Wert
0. Ordnung	0.8899
1. Ordnung	0.9008
2. Ordnung	0.8336
Autokatalyse	0.9814

9.1.2 Homo-Emulsionspolymerisationen von MDO

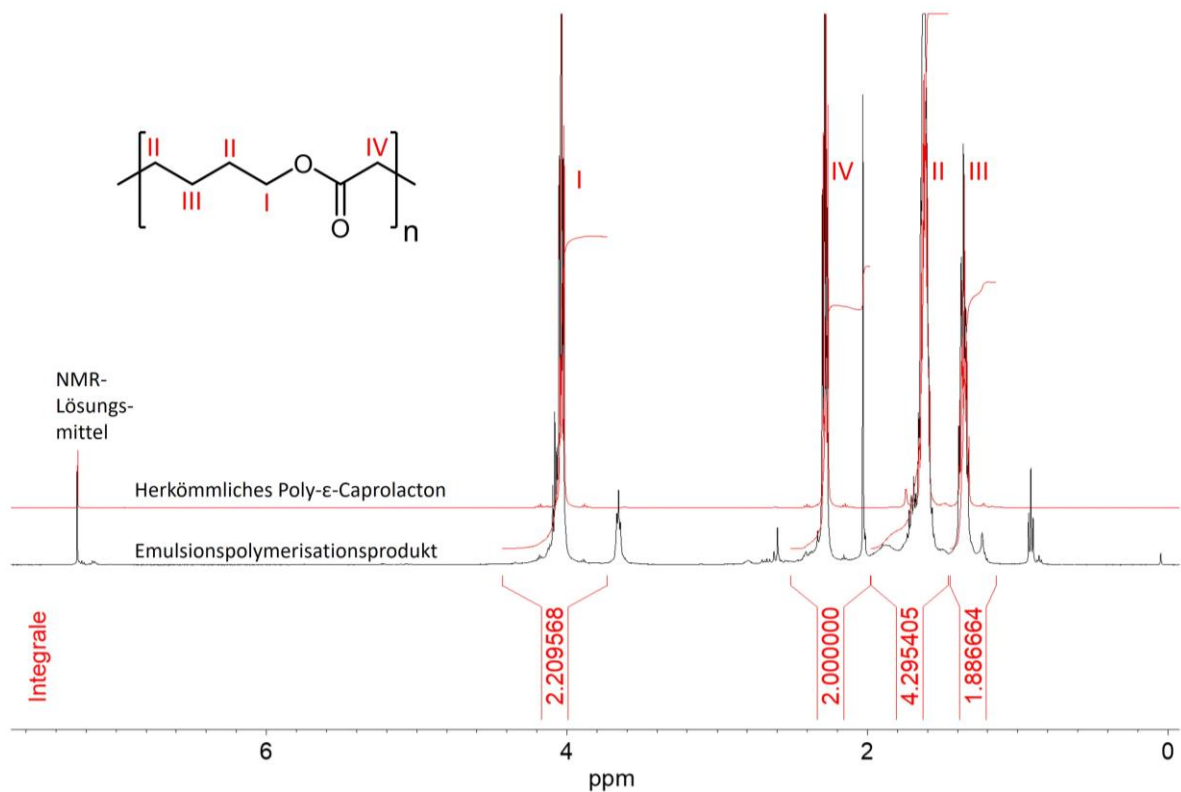


Abbildung 90: Überlagerung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Poly- ϵ -Caprolacton, das in radikalischer Emulsionspolymerisation mit MDO (4,6 kg/mol; schwarz) hergestellt wurde, und von herkömmlichem Poly- ϵ -Caprolacton (18,1 kg/mol, rot). Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

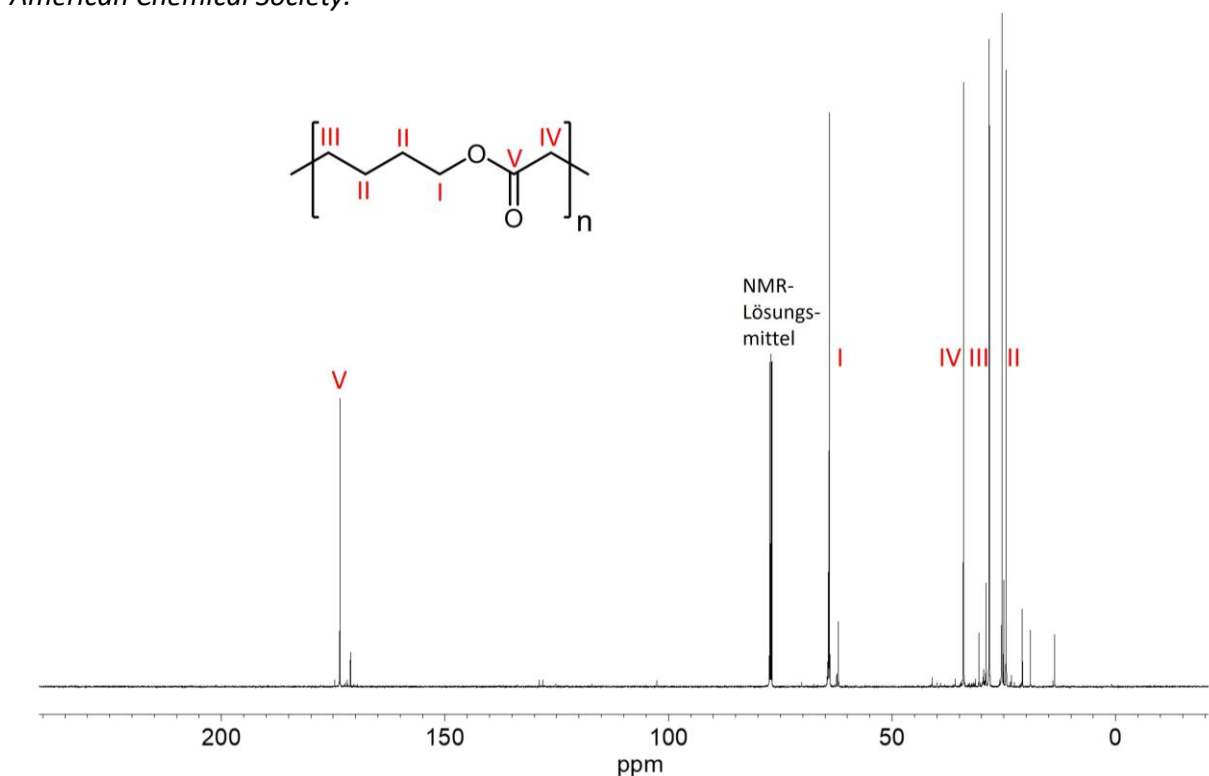


Abbildung 91: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des hergestellten Poly- ϵ -Caprolactons in Emulsion. Nachgedruckt mit Genehmigung der American Chemical Society.

9.2 Zyklische Acrylate

9.2.1 Monomersynthesen

9.2.1.1 Spektren der 2,2-Dimethyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-on-Synthese

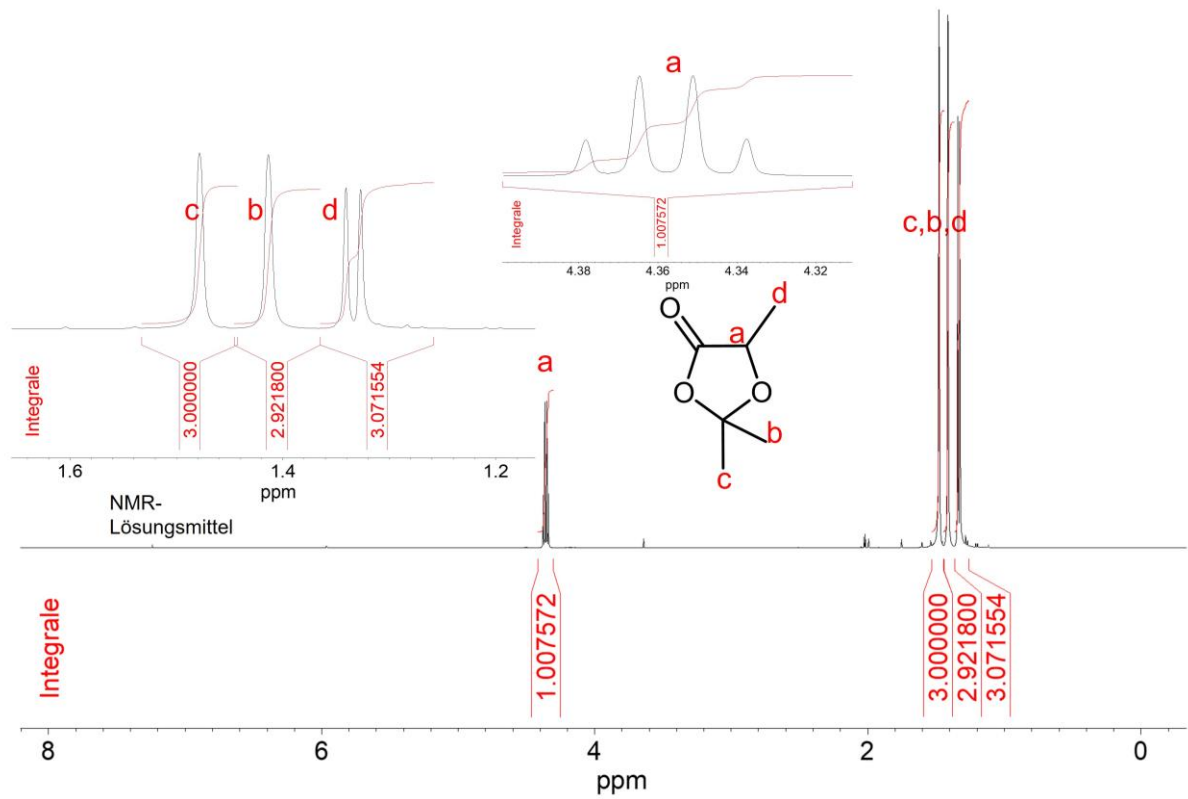


Abbildung 92: $^1\text{H-NMR}$ von 2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-4-on in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

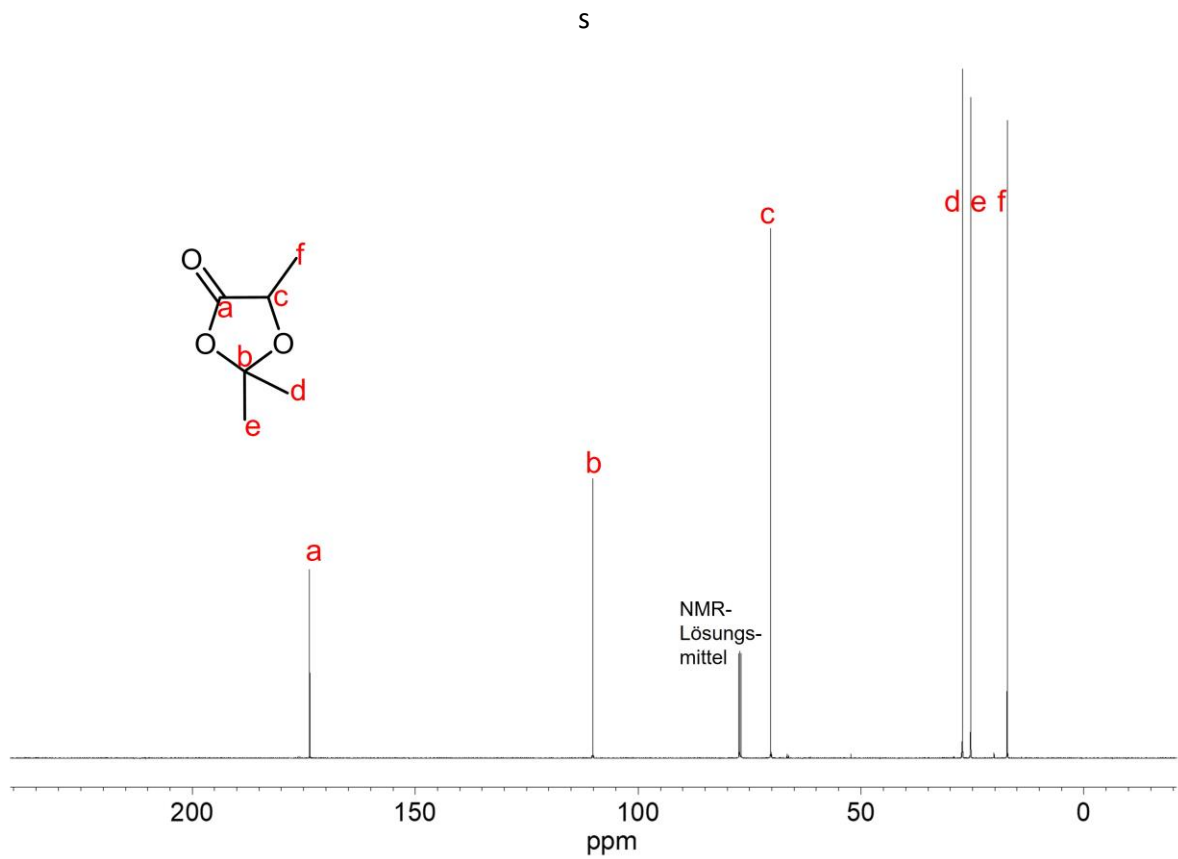


Abbildung 93: ^{13}C -NMR von 2,2,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-4-on in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

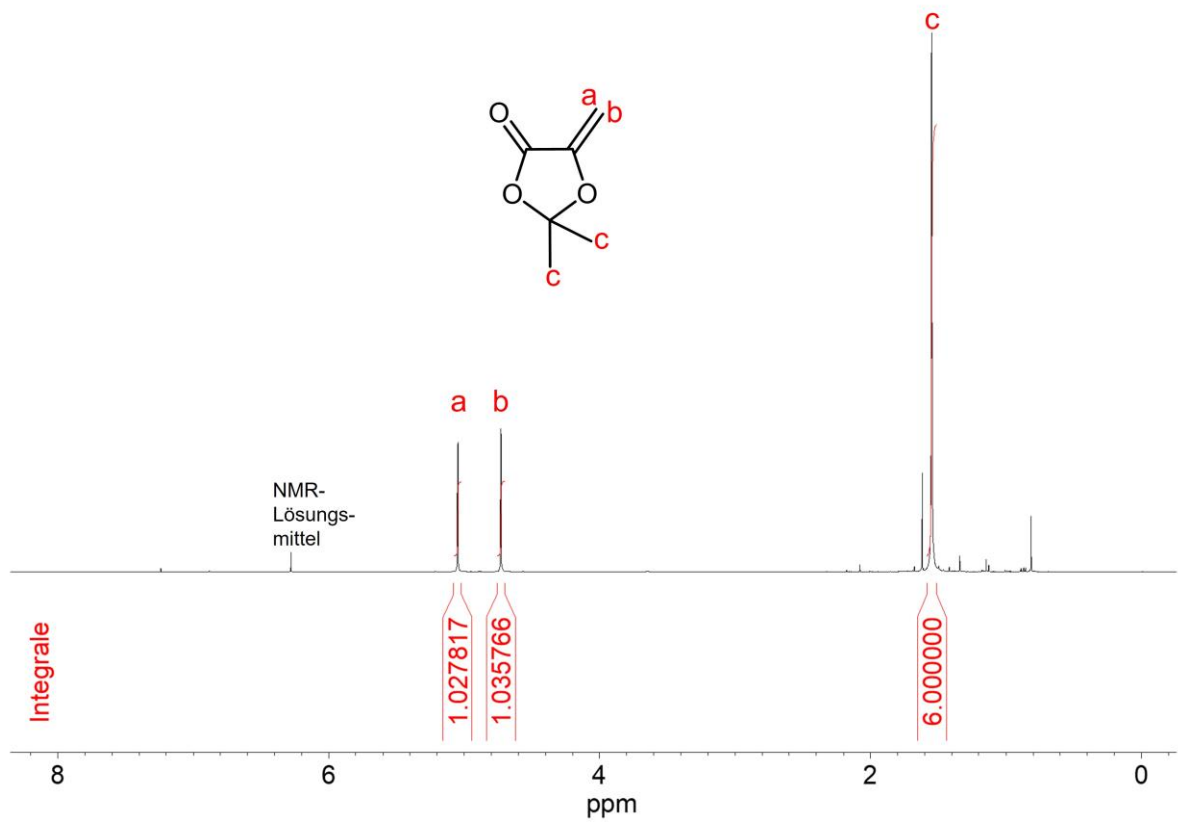


Abbildung 94: ^1H -NMR von 2,2-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-on in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

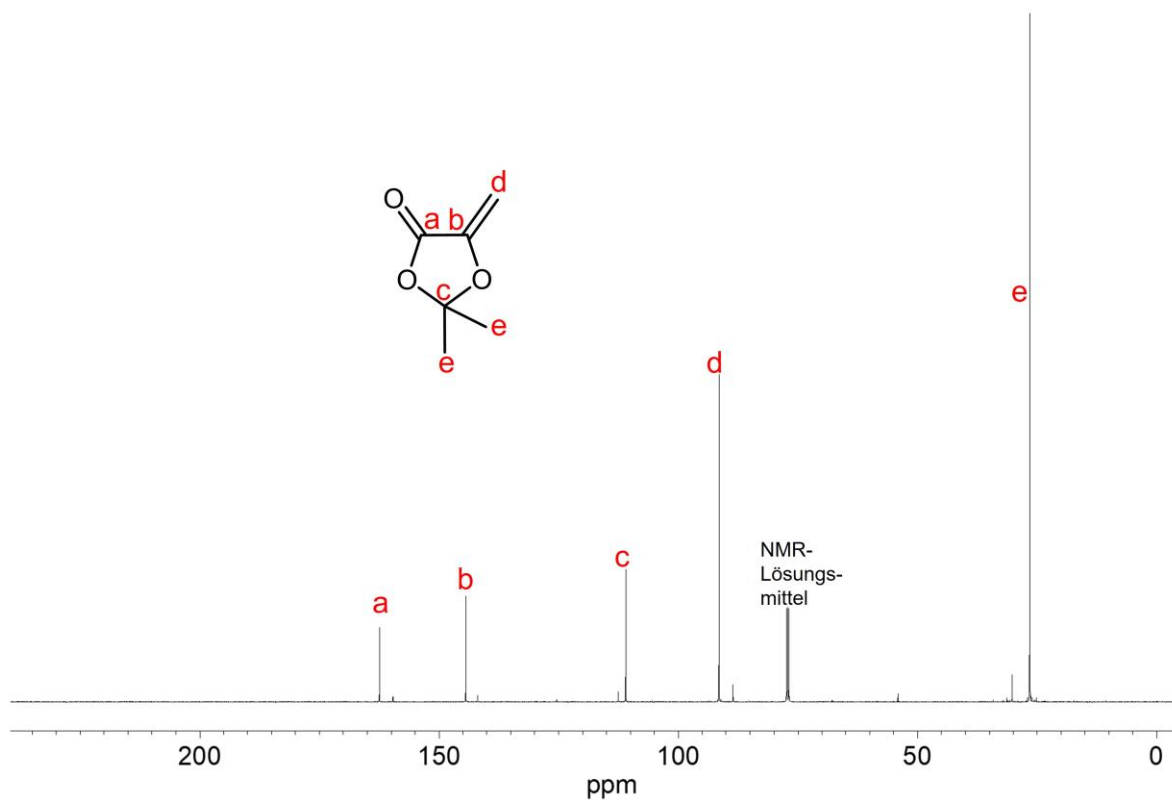


Abbildung 95: ^{13}C -NMR von 2,2-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-on in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

9.2.1.2 Spektren der 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (ZA2)-Synthese

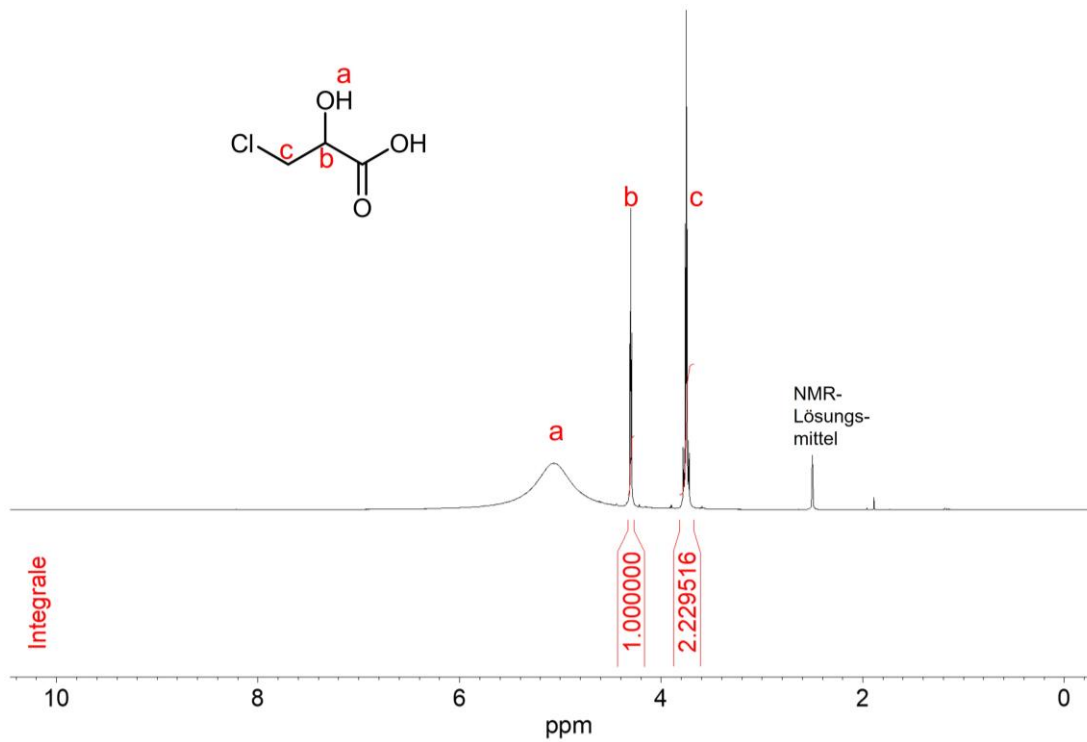


Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ von Chlormilchsäure in $\text{DMSO-}d_6$. Bildrecht hat Autor.

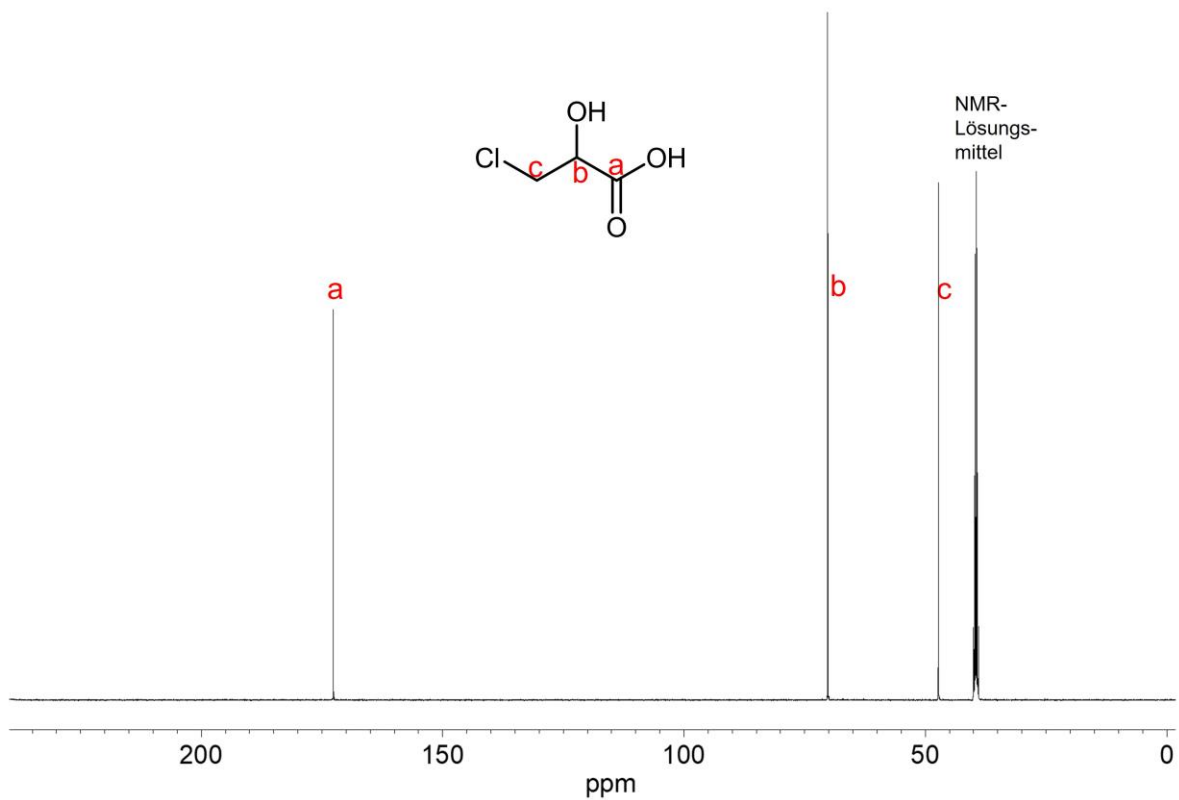


Abbildung 97: $^{13}\text{C-NMR}$ von Chlormilchsäure in $\text{DMSO-}d_6$. Bildrecht hat Autor.

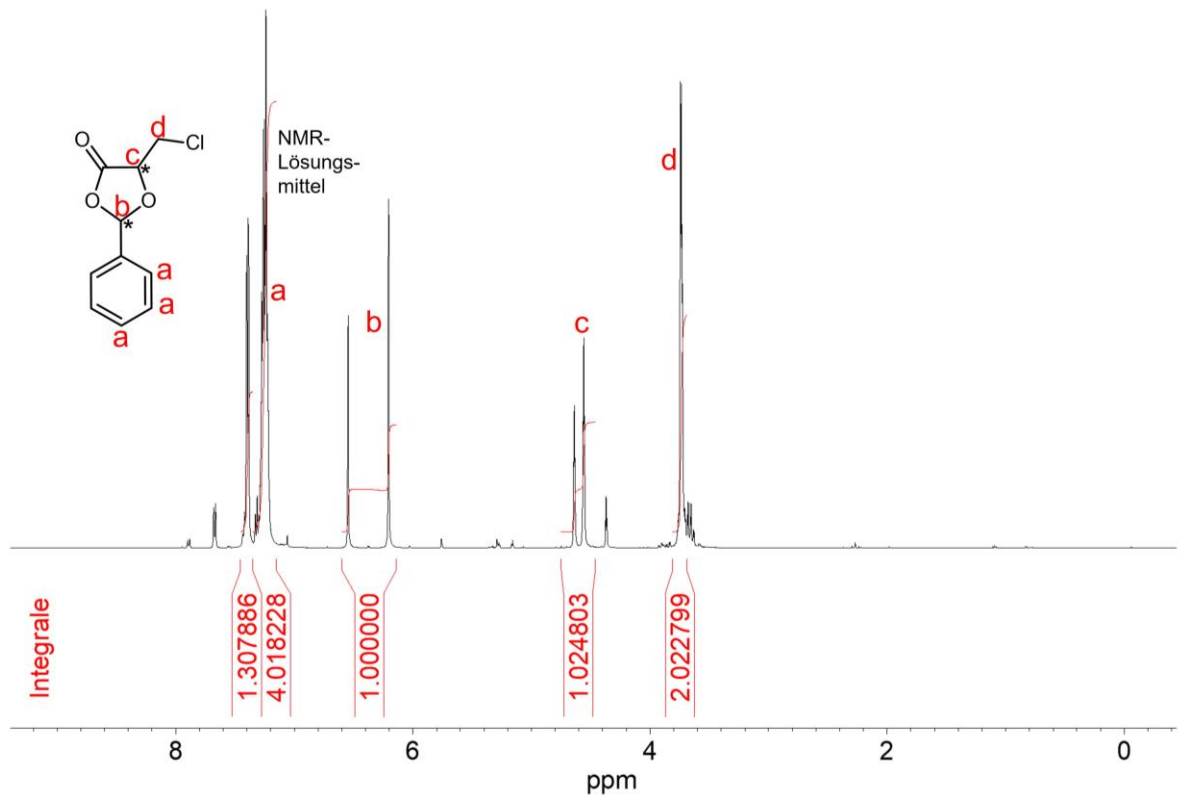


Abbildung 98: ¹H-NMR von 5-(Chloromethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on in CDCl₃. *Bildrecht hat Autor.*

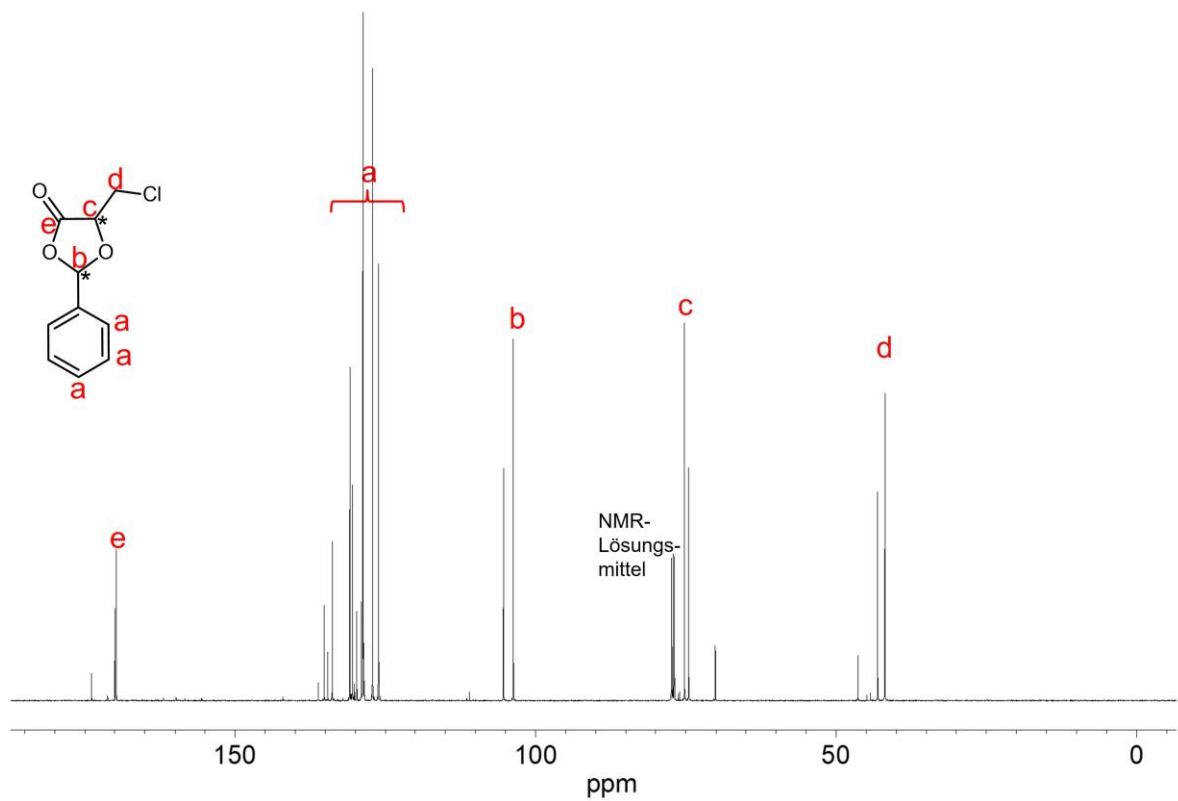


Abbildung 99: ¹³C-NMR von 5-(Chloromethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on in CDCl₃. *Bildrecht hat Autor.*

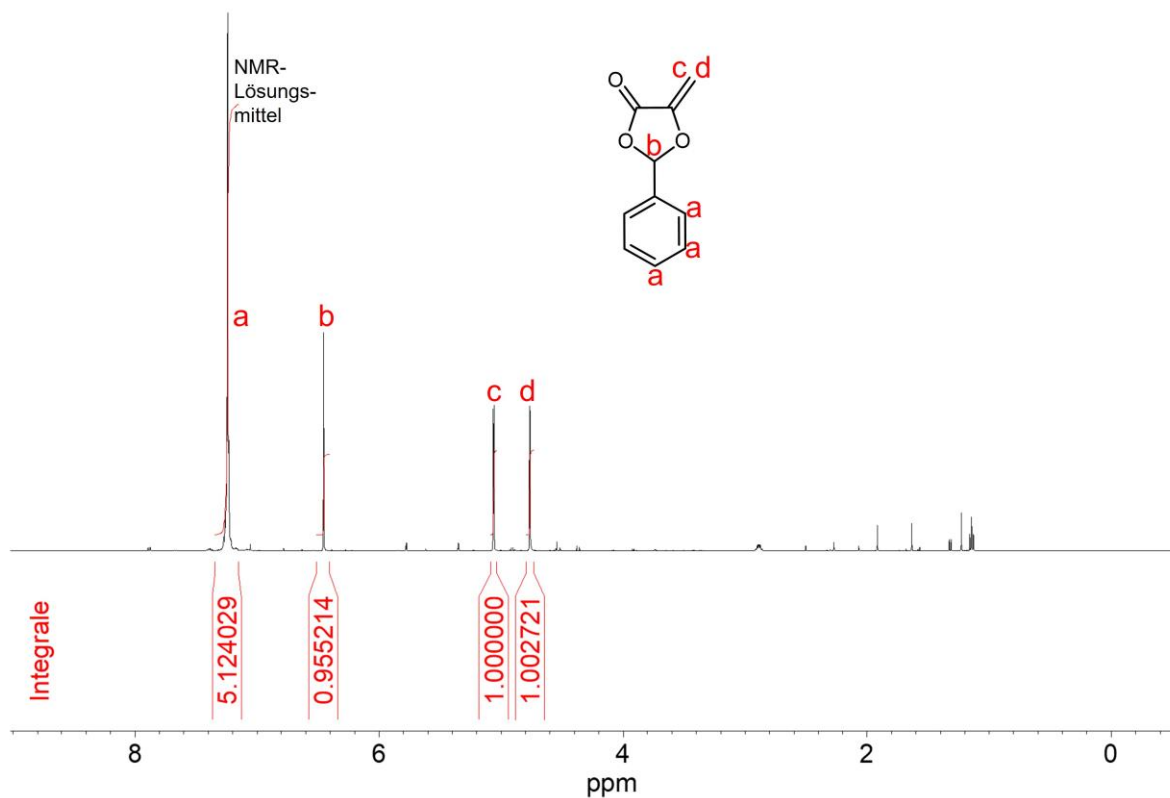


Abbildung 100: ^1H -NMR von 5-Methylen-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (**ZA2**) in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

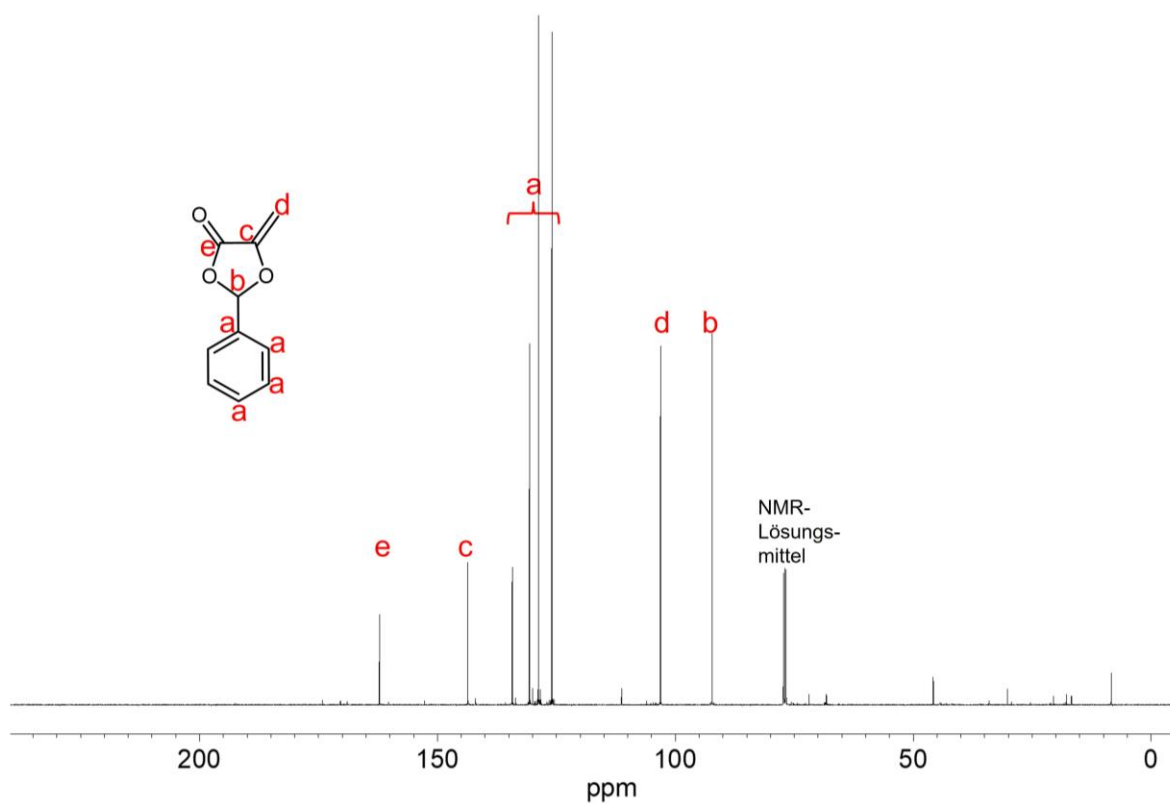


Abbildung 101: ^{13}C -NMR von 5-Methylen-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (**ZA2**) in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

9.2.1.3 Spektren der 2-Isopropyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-on (ZA3)-Synthese

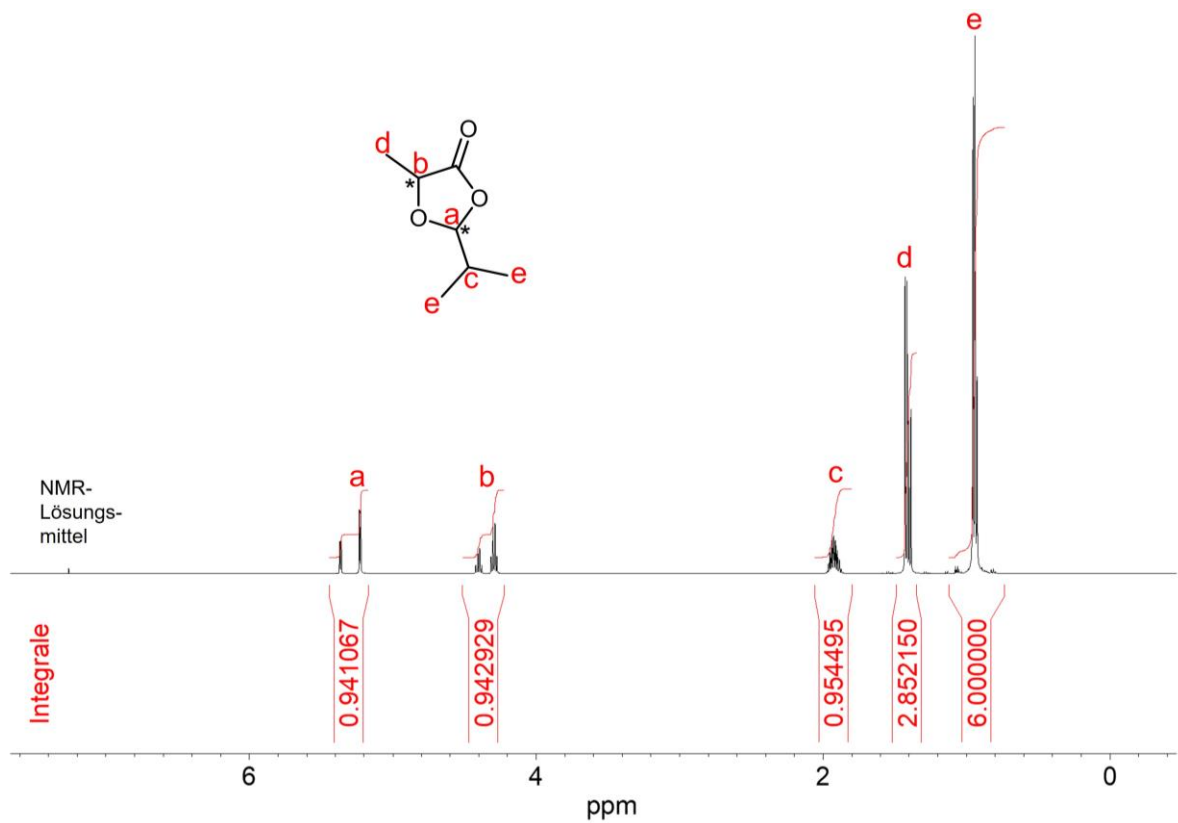


Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

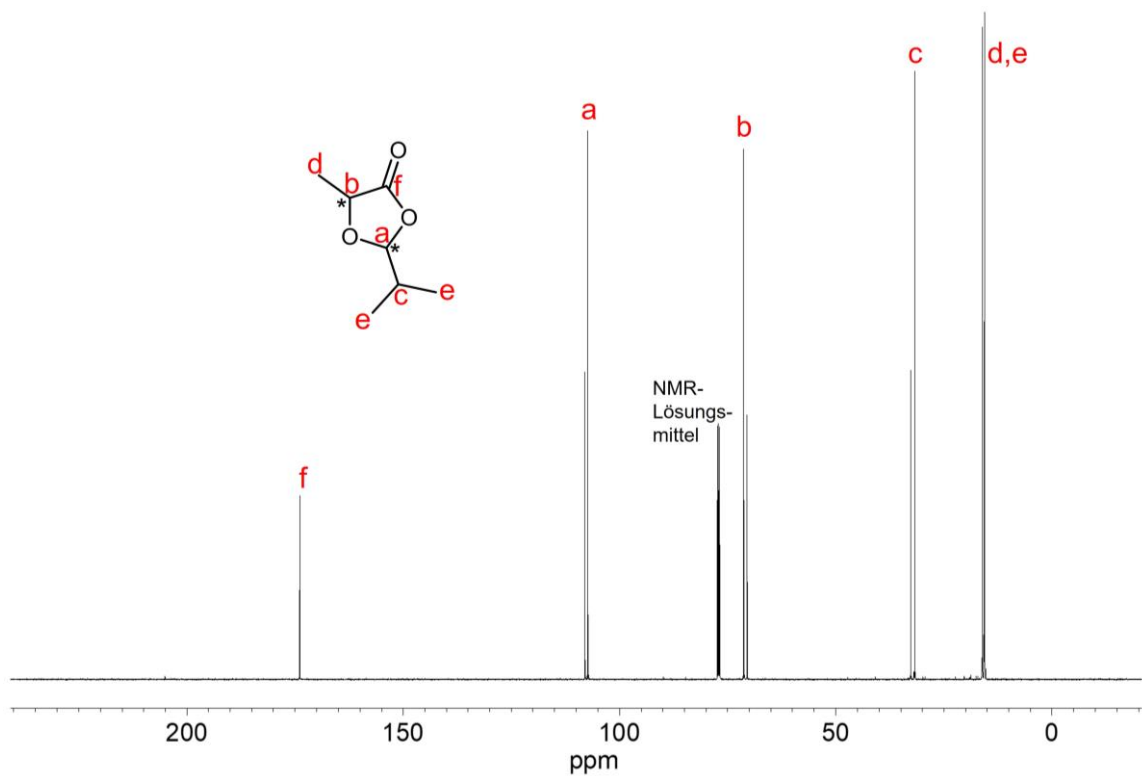


Abbildung 103: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

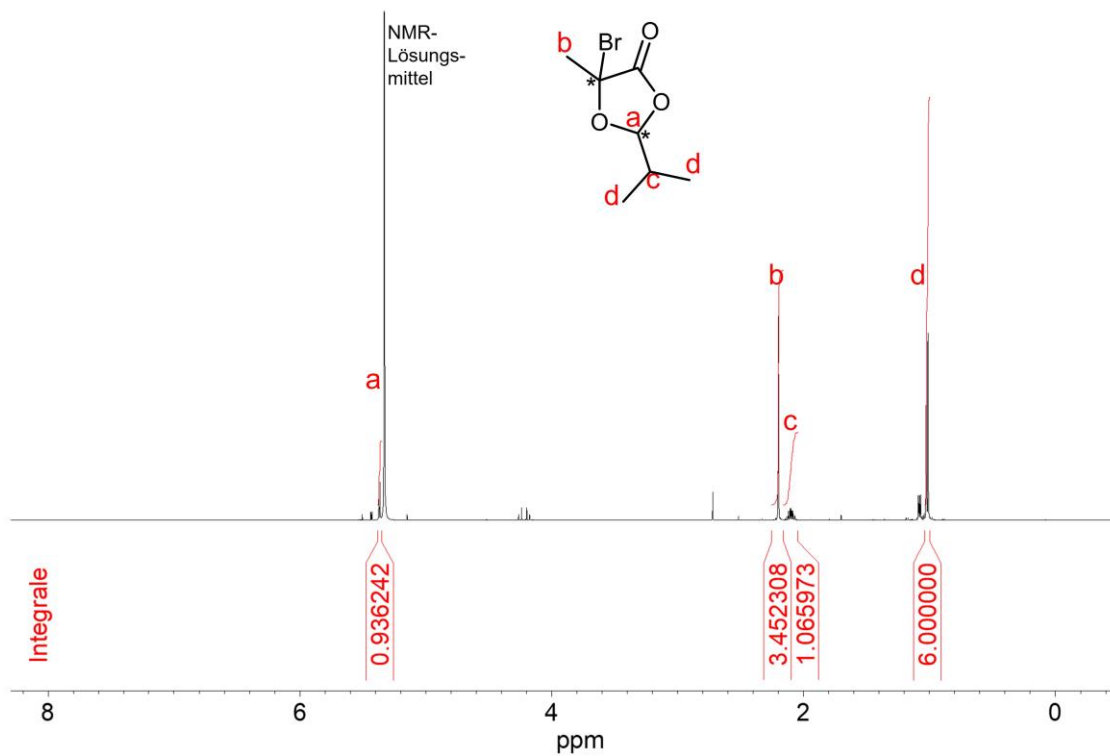


Abbildung 104: ^1H -NMR-Spektrum von 5-Bromo-2-isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on in CD_2Cl_2 . Bildrecht hat Autor.

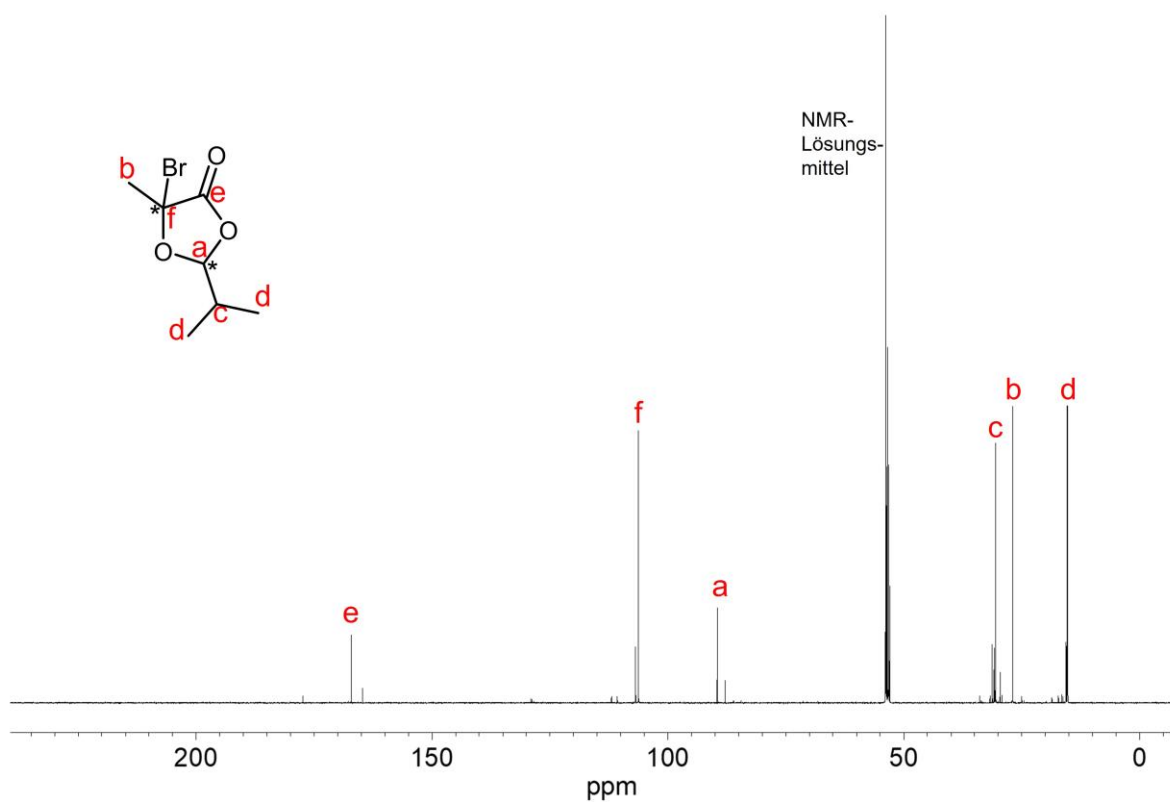


Abbildung 105: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5-Bromo-2-isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on in CD_2Cl_2 . Bildrecht hat Autor.

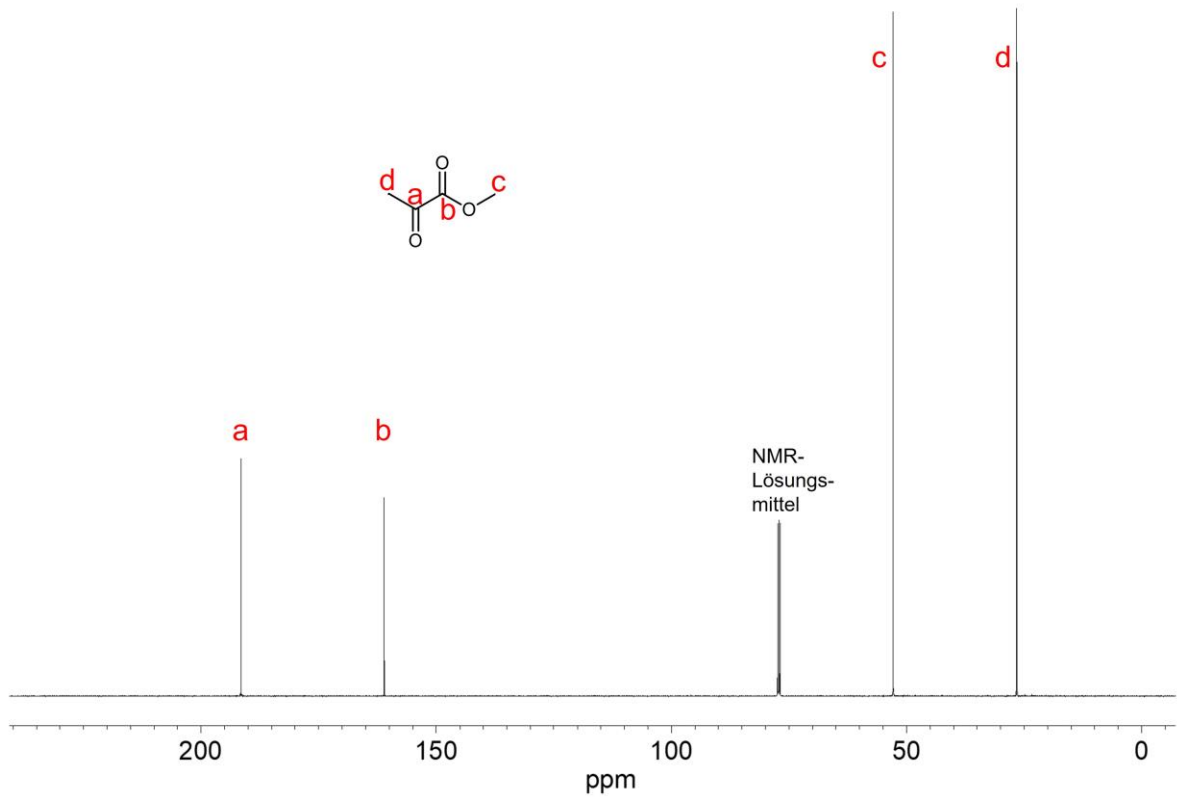


Abbildung 106: ^{13}C -NMR-Spektrum von Methylpyruvat in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

9.2.2 Polymere aus zyklischen Acrylaten

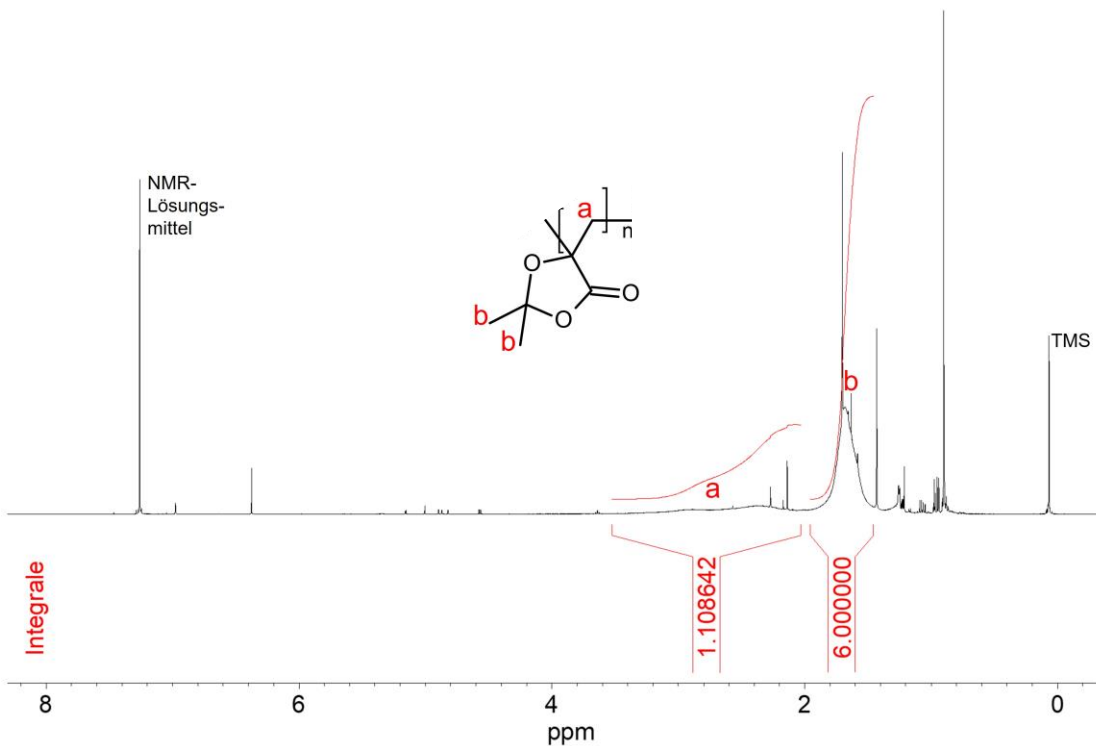


Abbildung 107: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-ZA1 in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

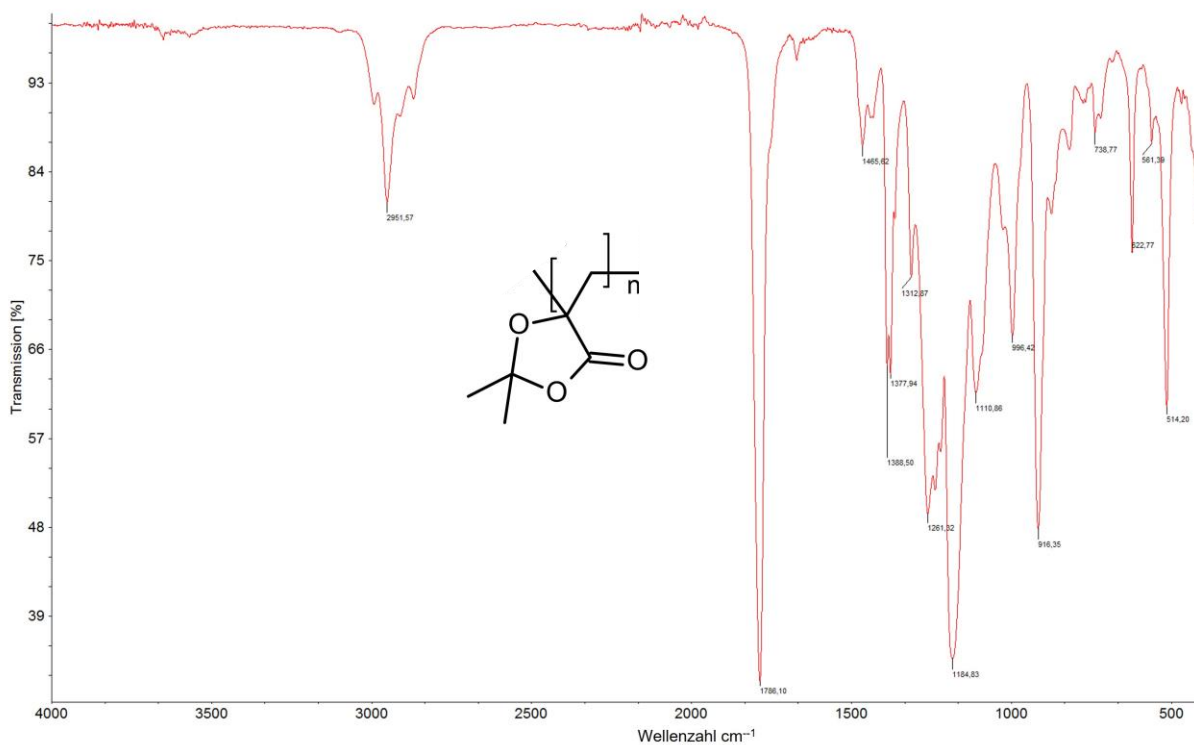


Abbildung 108: IR-Spektrum von Poly-ZA1. Bildrecht hat Autor.

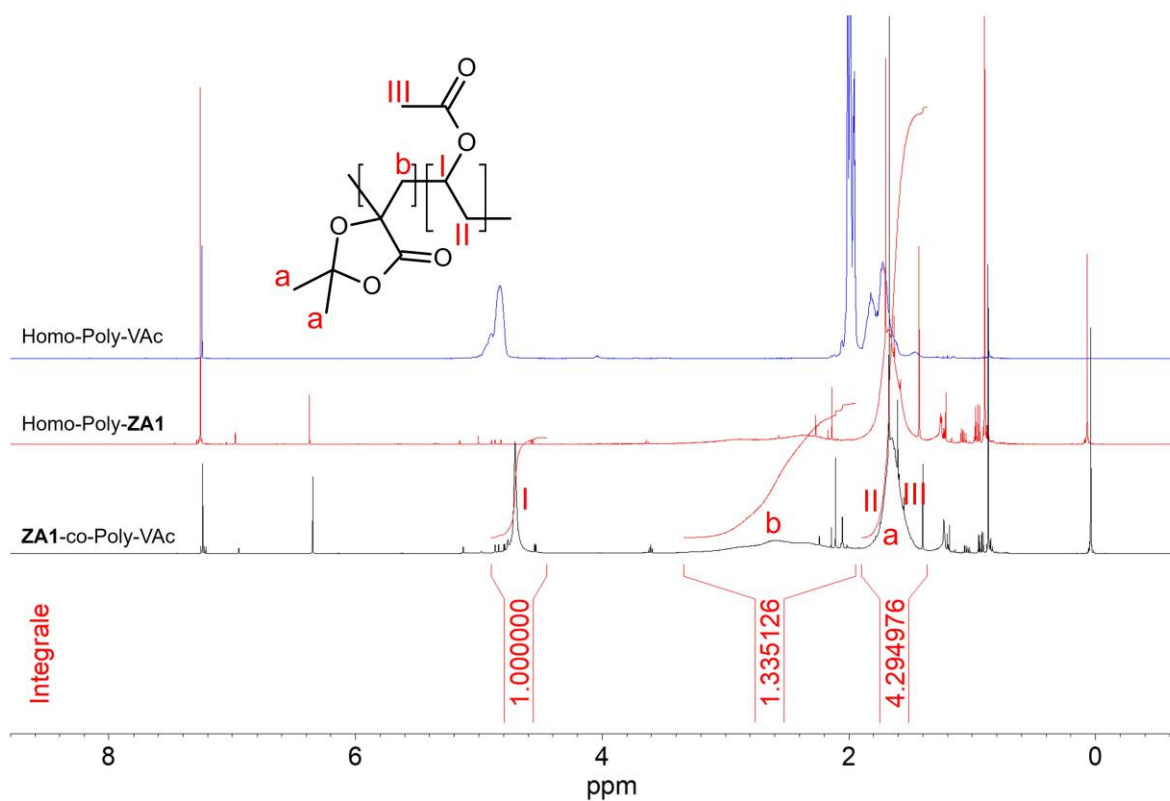


Abbildung 109: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-ZA1-co-VAc (schwarz), im Vergleich mit Homo-Poly-ZA1 (rot) und Homo-Poly-VAc (blau). Bildrecht hat Autor.

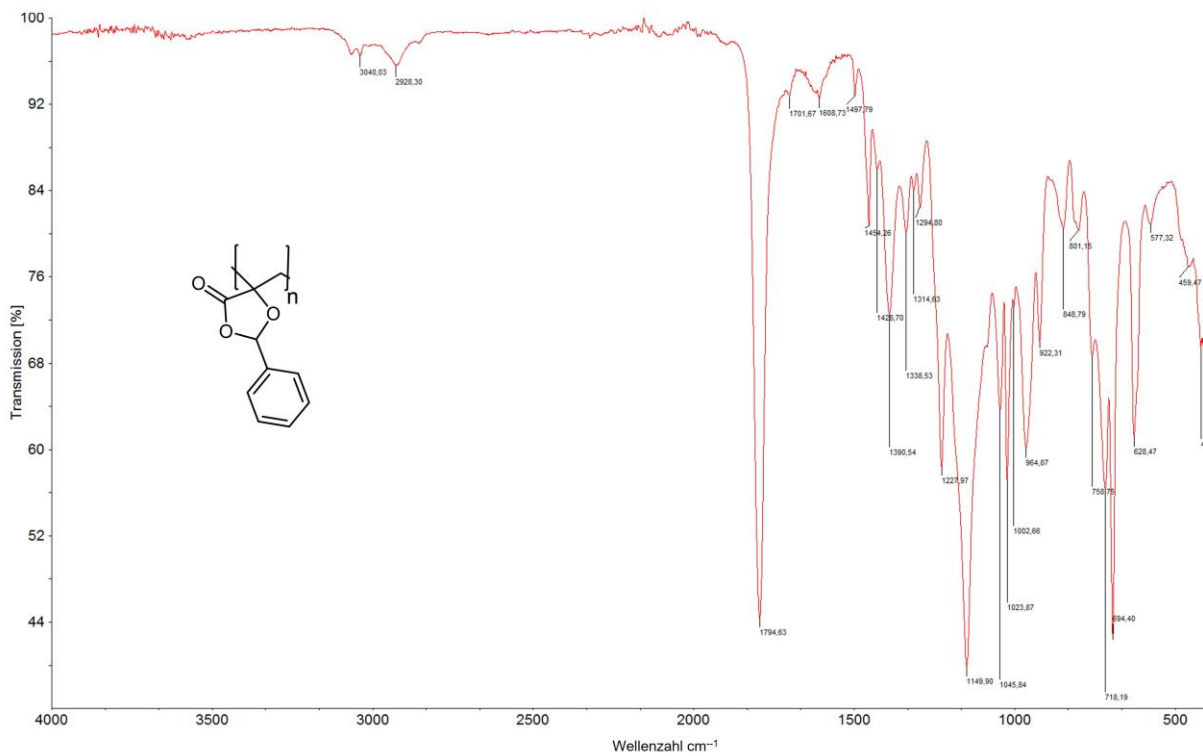


Abbildung 110: FT-IR-Spektrum von Homo-Poly-ZA2. *Bildrecht hat Autor.*

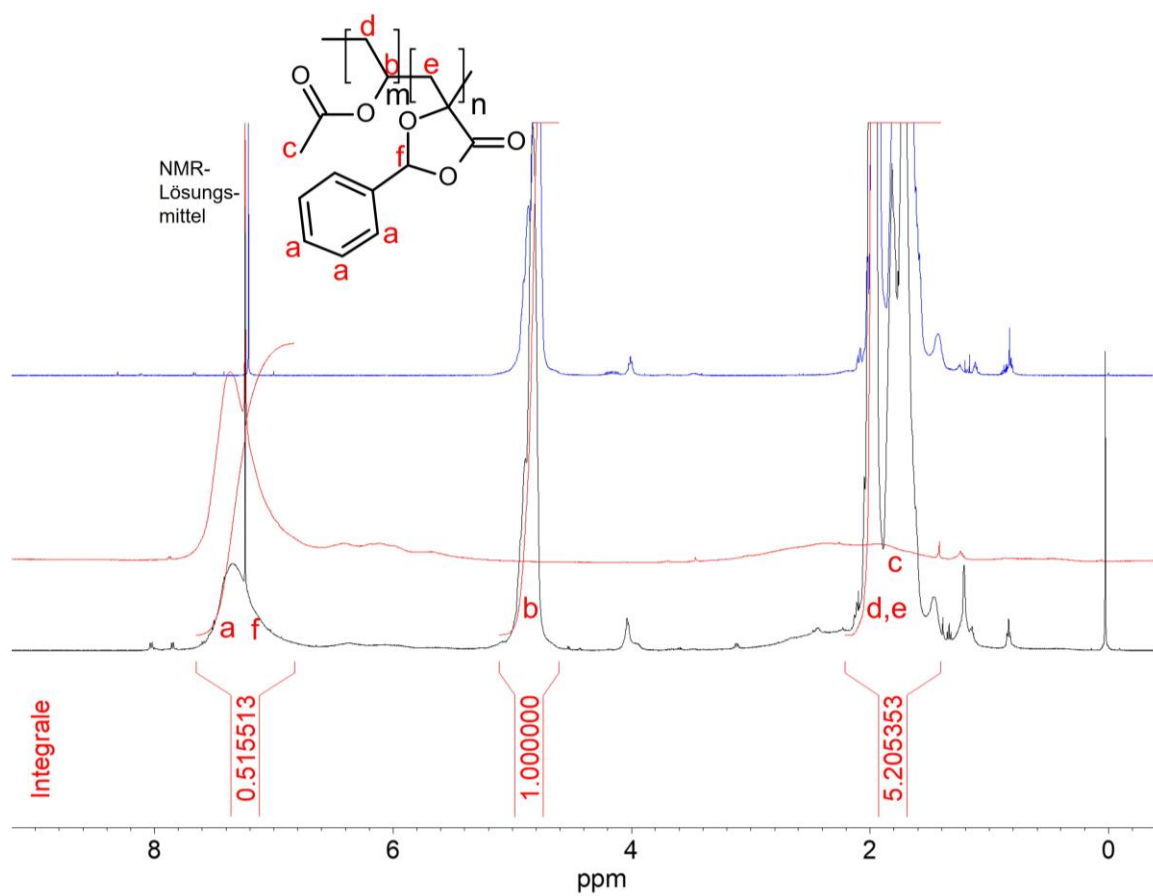


Abbildung 111: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-ZA2-co-VAc in CDCl_3 (schwarz) im Vergleich mit den Spektren von Homo-Poly-ZV2 (rot) und Homo-Poly-VAc (blau). *Bildrecht hat Autor.*

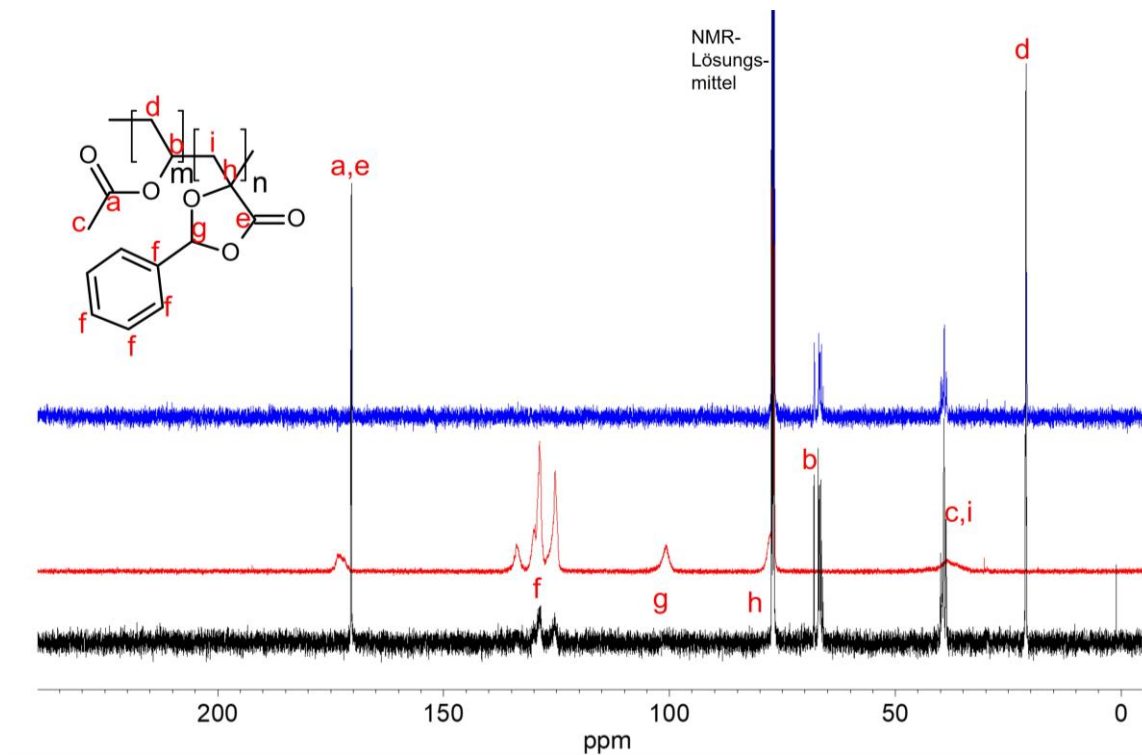


Abbildung 112: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZA2-co-VAc in CDCl_3 (schwarz) im Vergleich mit Homo-Poly-ZA2 (rot) und Homo-Poly-VAc (blau). *Bildrecht hat Autor.*

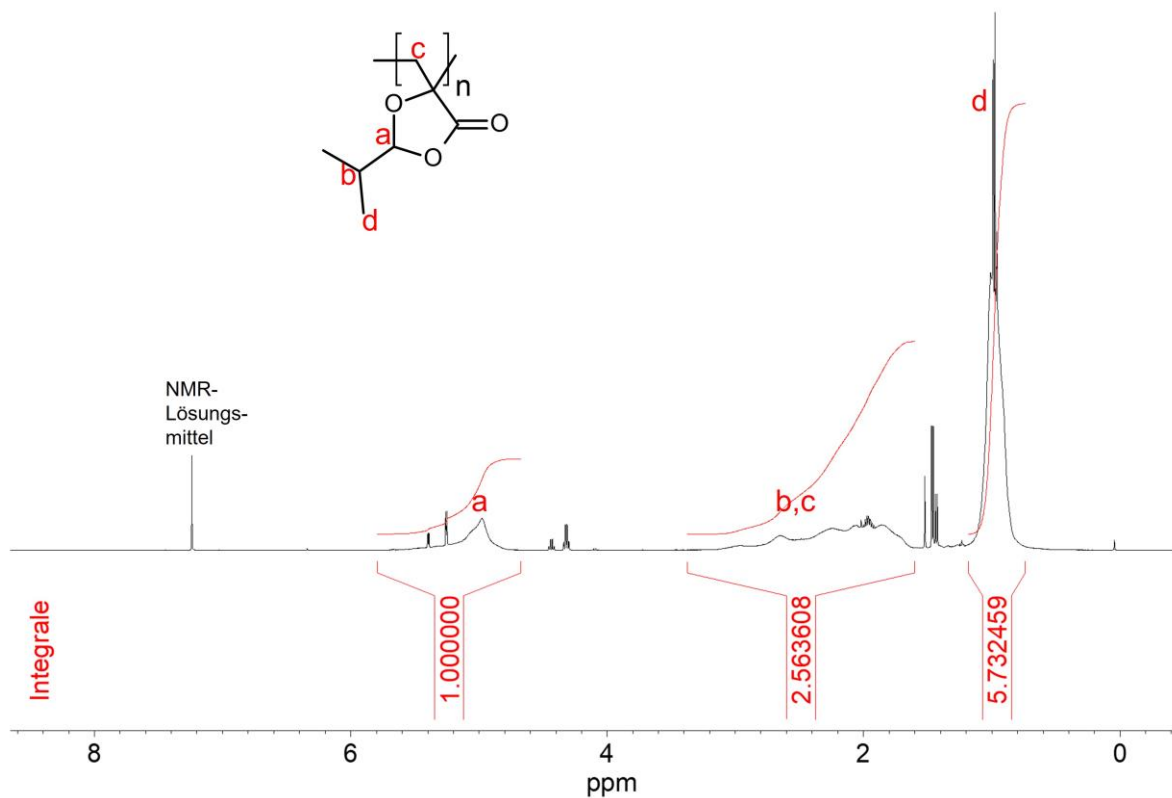


Abbildung 113: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-ZA3 in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

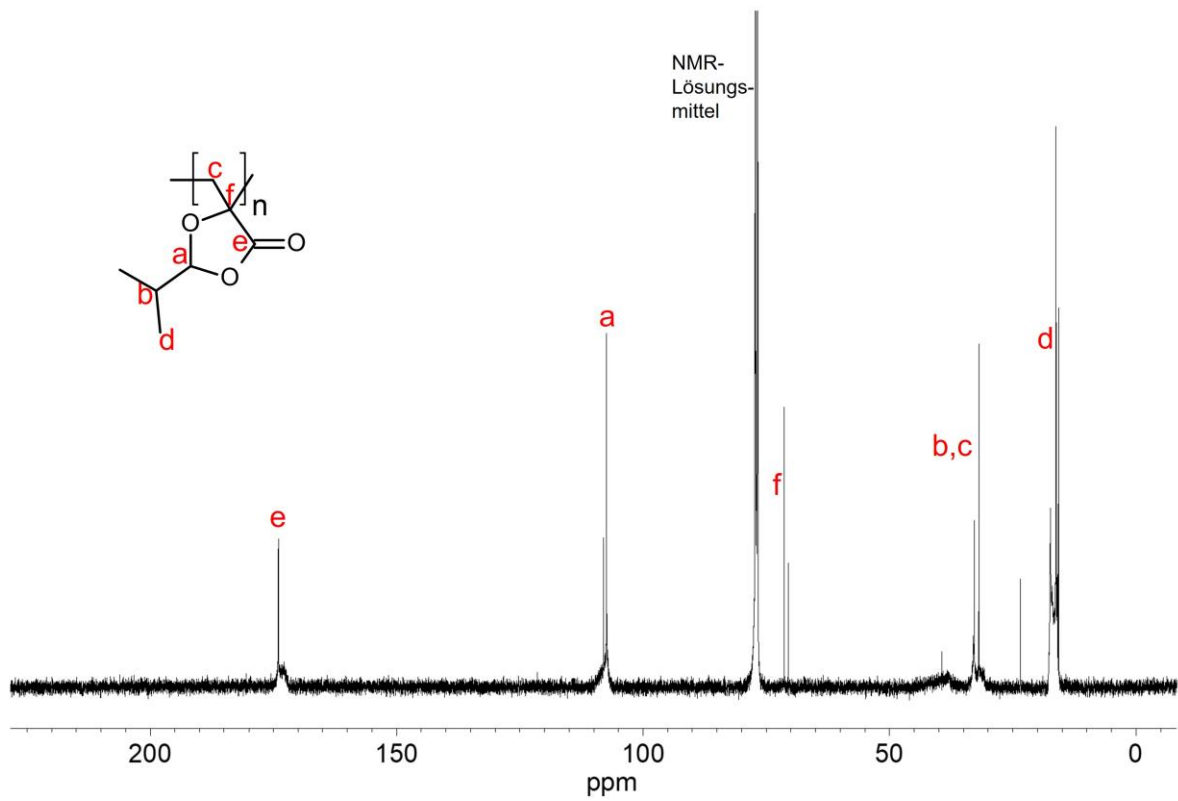


Abbildung 114: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZA3 in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

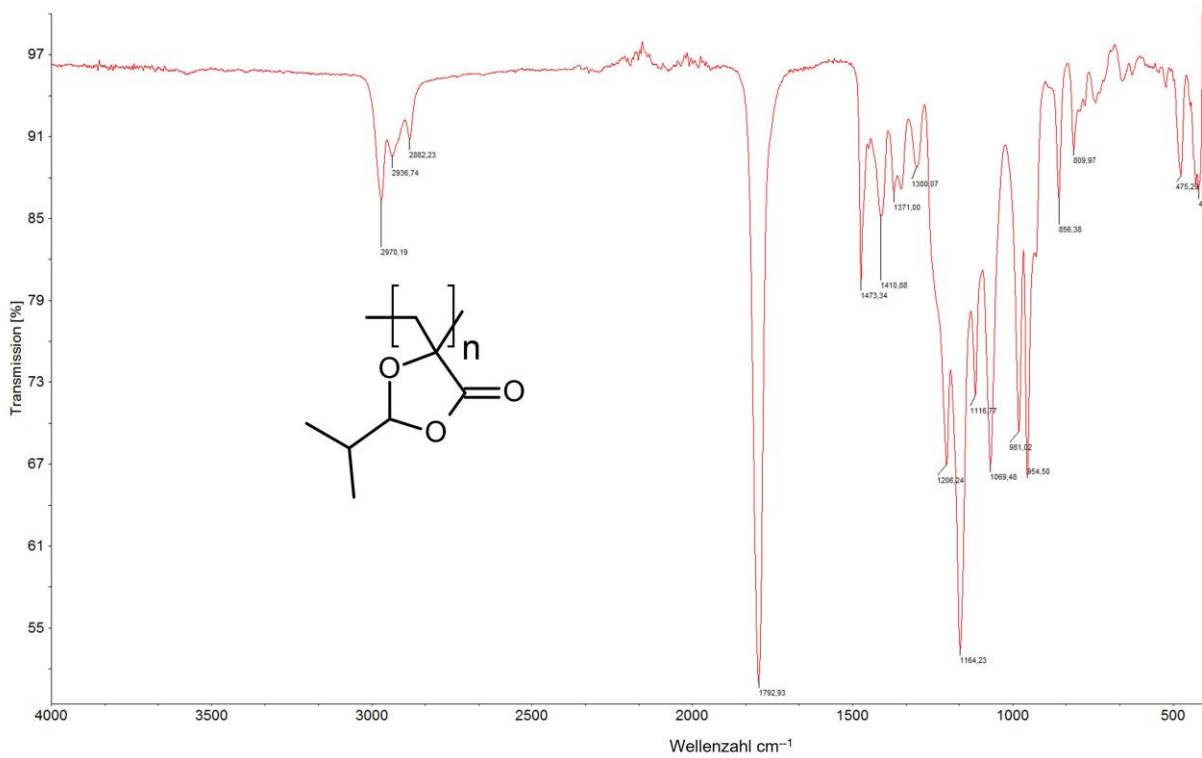


Abbildung 115: IR-Spektrum von Poly-ZA3. Bildrecht hat Autor.

9.3 Polymere aus zyklischen Vinylacetalen

9.3.1 Monomersynthesen

9.3.1.1 Spektren der 2-Isopropyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV1)-Synthese

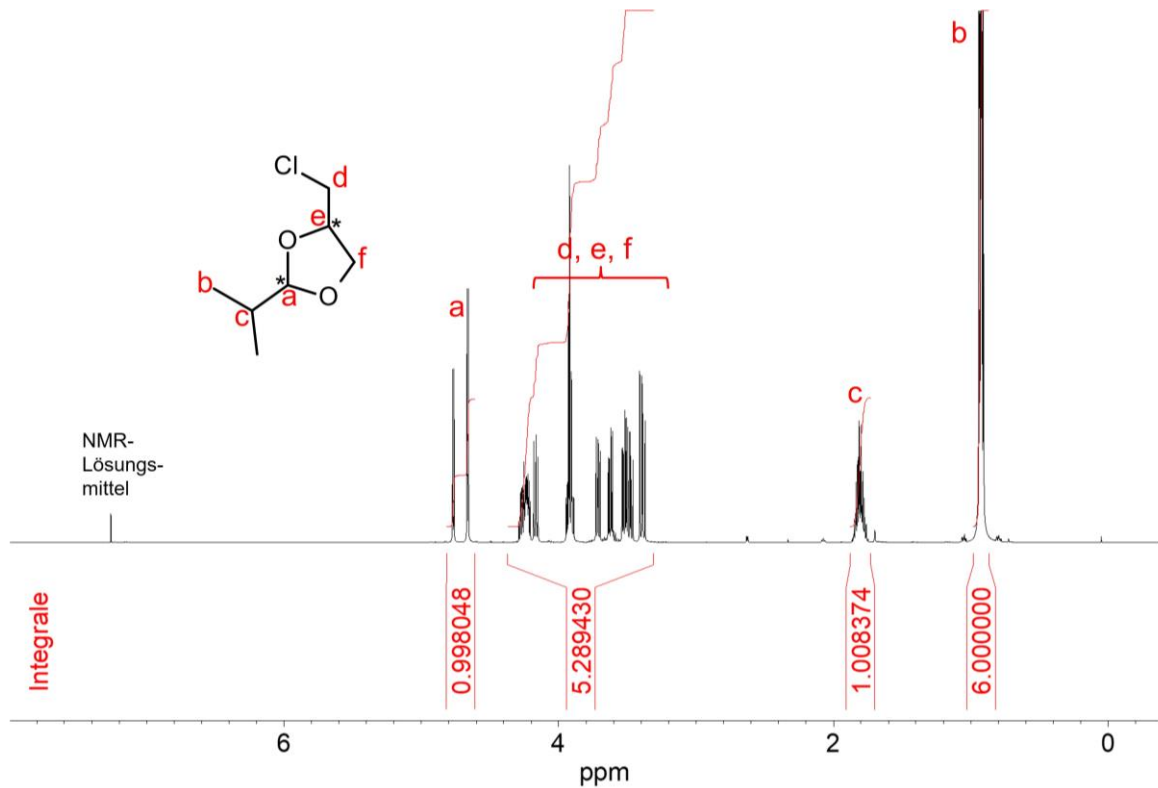


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum von (4-Chlormethyl)-2-Isopropyl-1,3-Dioxolan in CDCl_3 .
Bildrecht hat Autor.

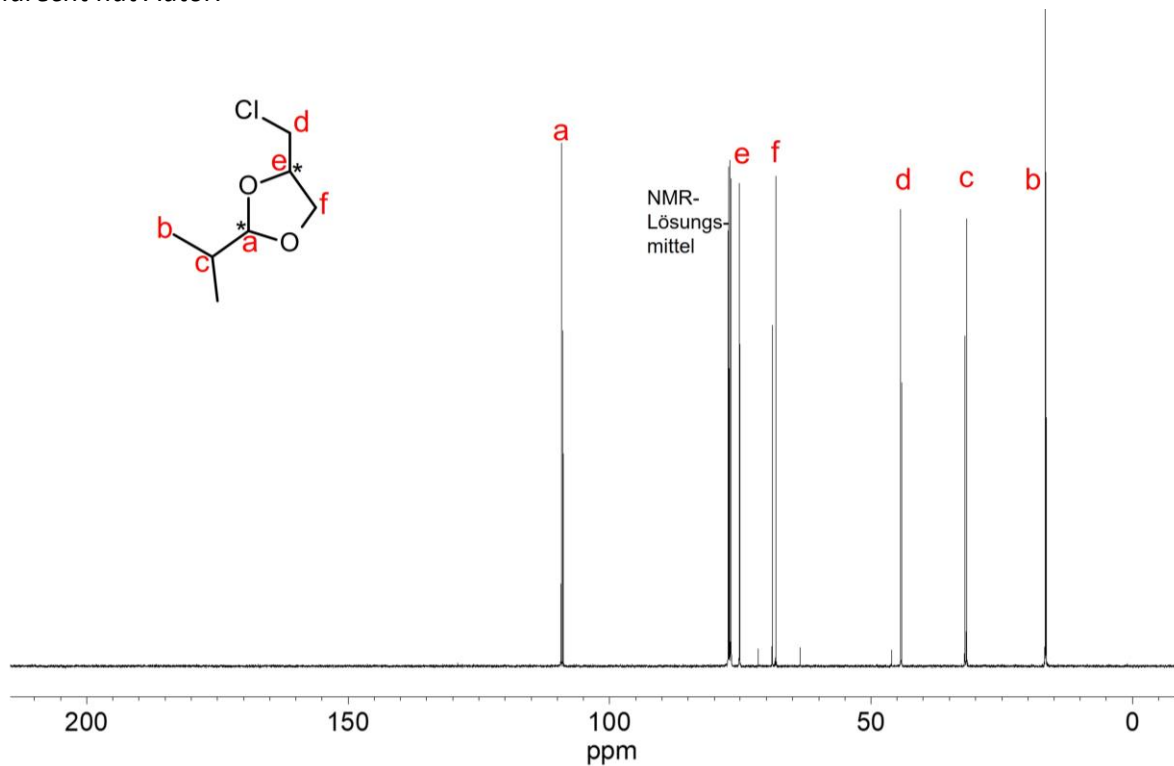


Abbildung 117: ^{13}C -NMR-Spektrum von (4-Chlormethyl)-2-Isopropyl-1,3-Dioxolan in CDCl_3 .
Bildrecht hat Autor.

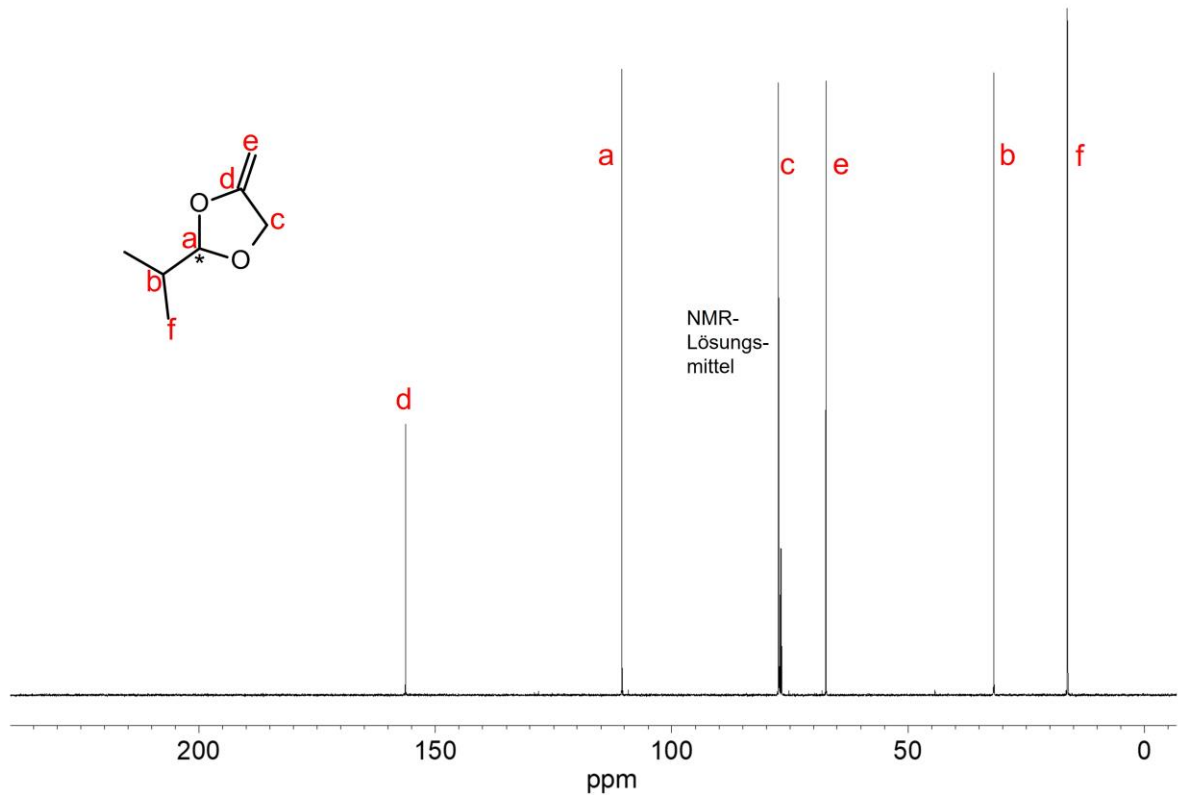


Abbildung 118: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Isopropyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan (**ZV1**) in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

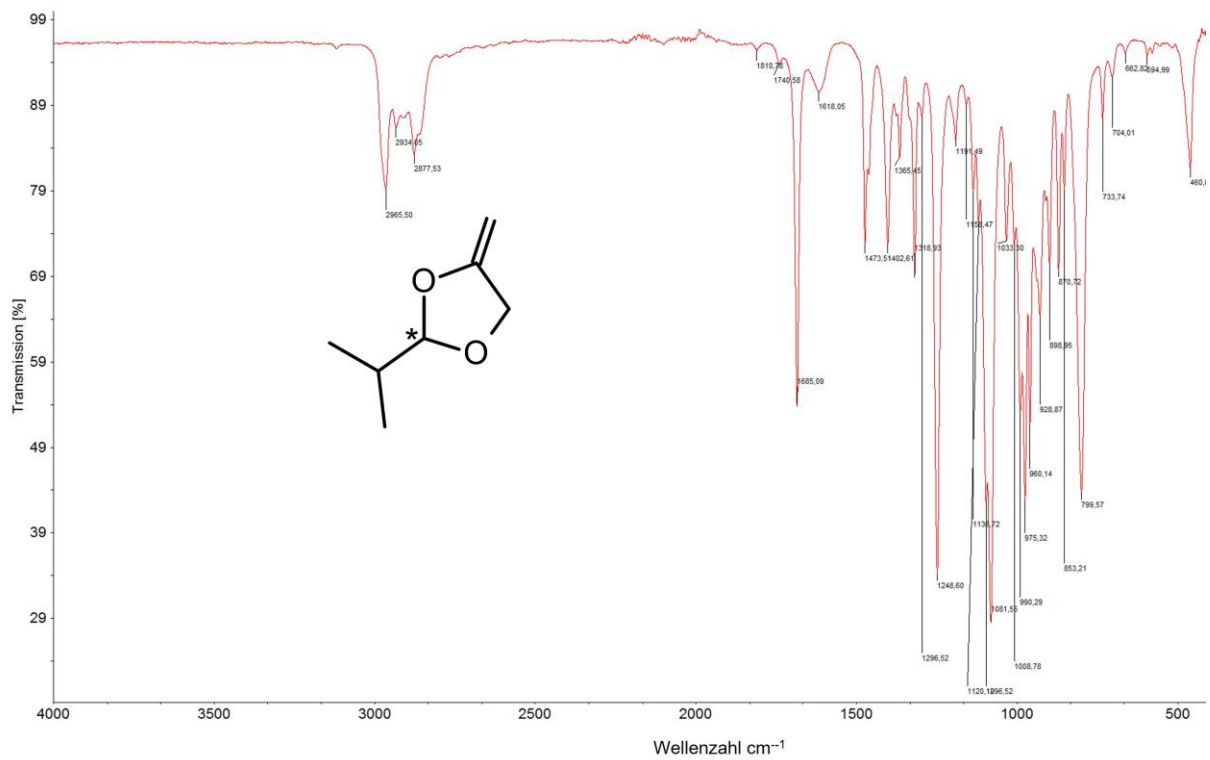


Abbildung 119: FT-IR-Spektrum von 2-Isopropyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan (**ZV1**) in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

9.3.1.2 Spektren der 2,2-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV2)-Synthese

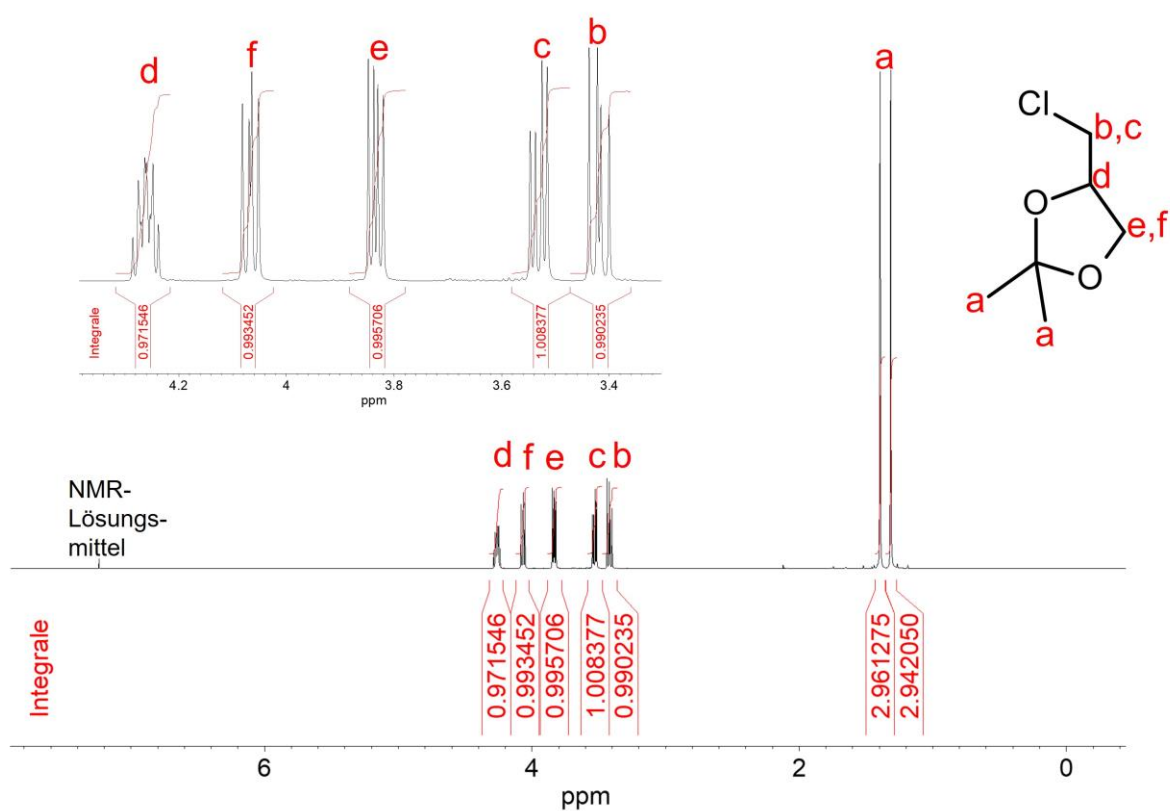


Abbildung 120: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-(Chlormethyl)-2,2-Dimethyl-1,3-Dioxolan (ZV2) in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

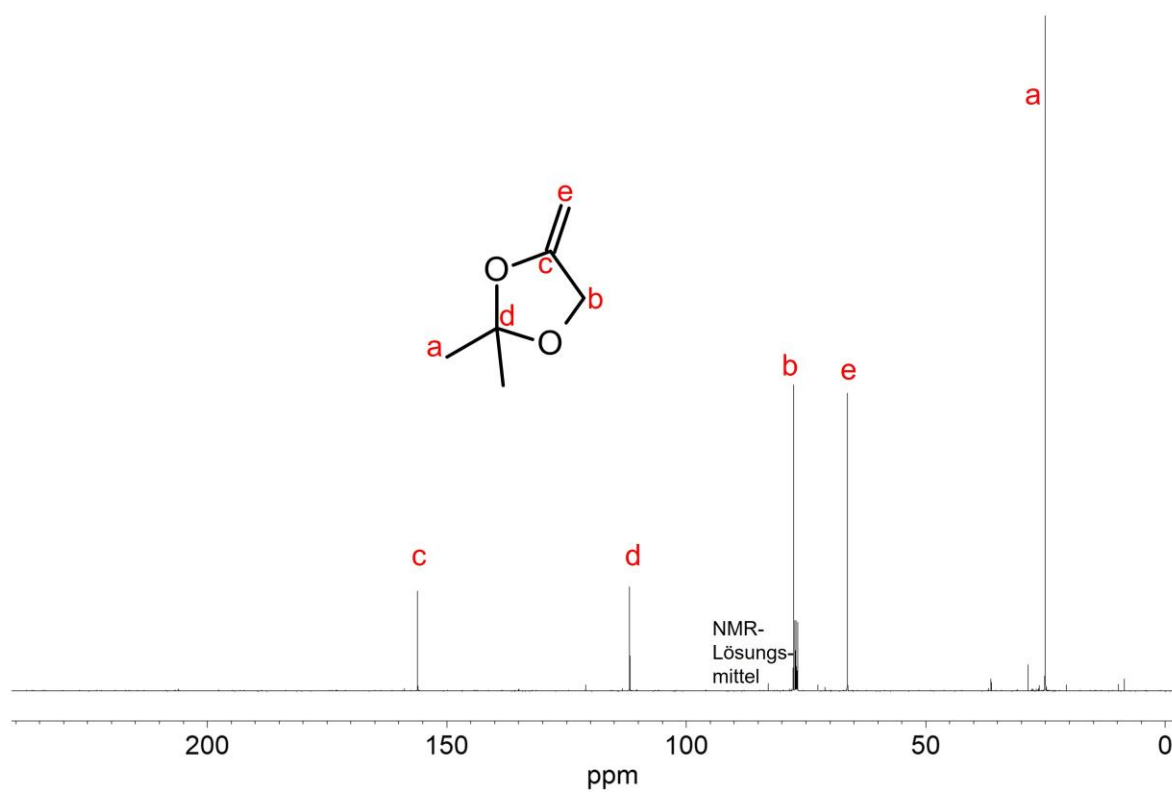


Abbildung 121: $^{13}\text{C-NMR}$ von 2,3-Dimethyl-4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV2) in CDCl_3 . Bildrecht hat Autor.

9.3.1.3 Spektren der 4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV3)-Synthese

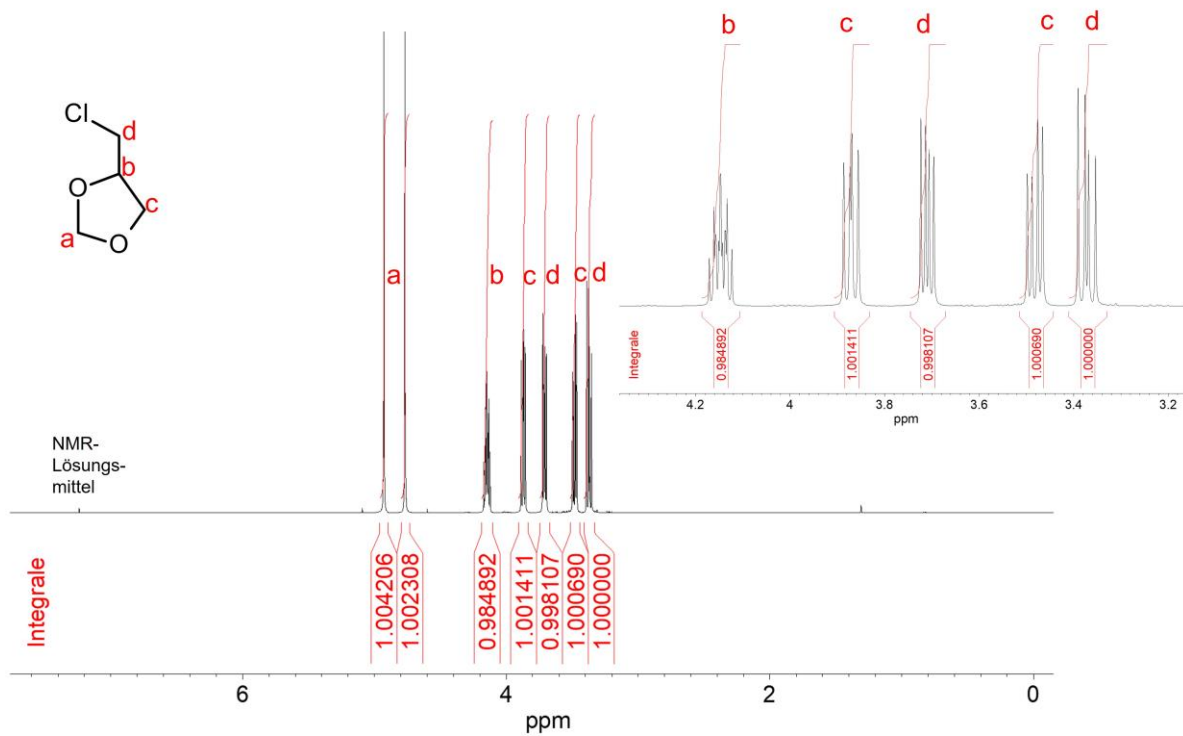


Abbildung 122: ¹H-NMR-Spektrum von 4-Chlormethyl-1,3-Dioxolan in CDCl₃. Bildrecht hat Autor.

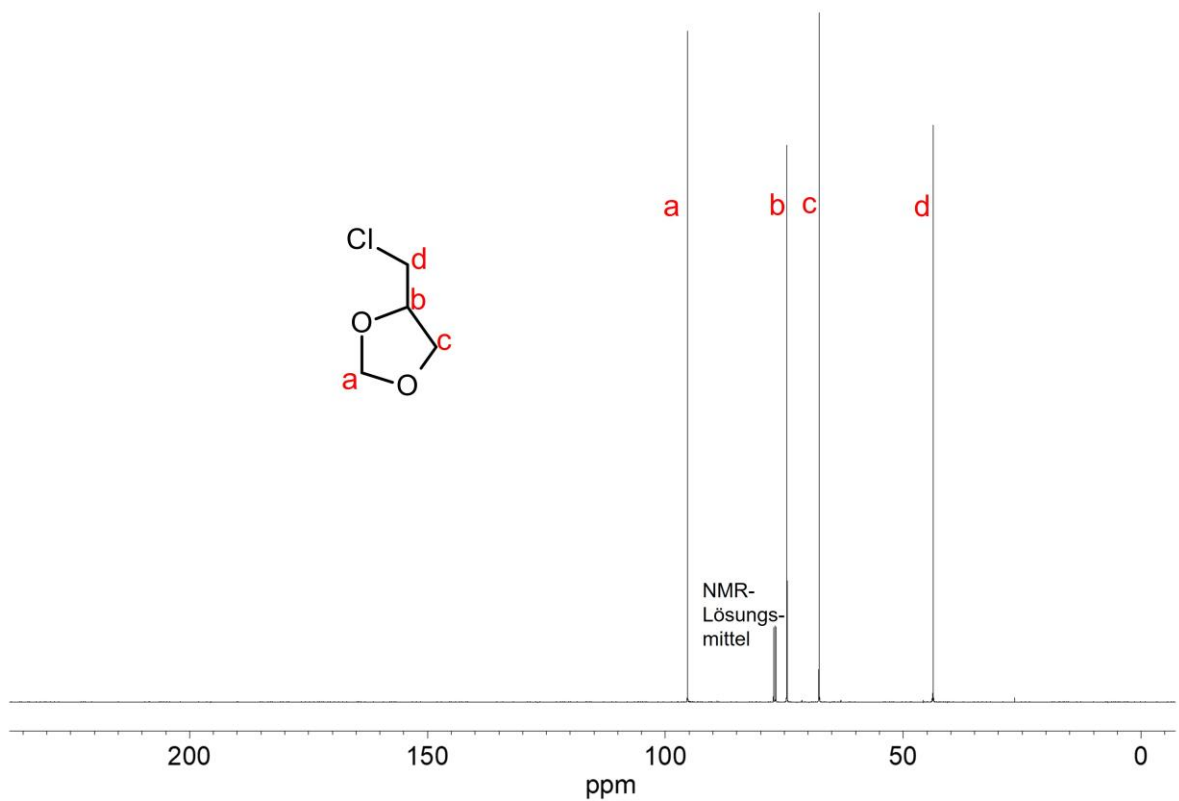


Abbildung 123: ¹³C-NMR-Spektrum von 4-Chlormethyl-1,3-Dioxolan in CDCl₃. Bildrecht hat Autor.

9.3.1.4 Spektren der 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan (ZV4)-Synthese

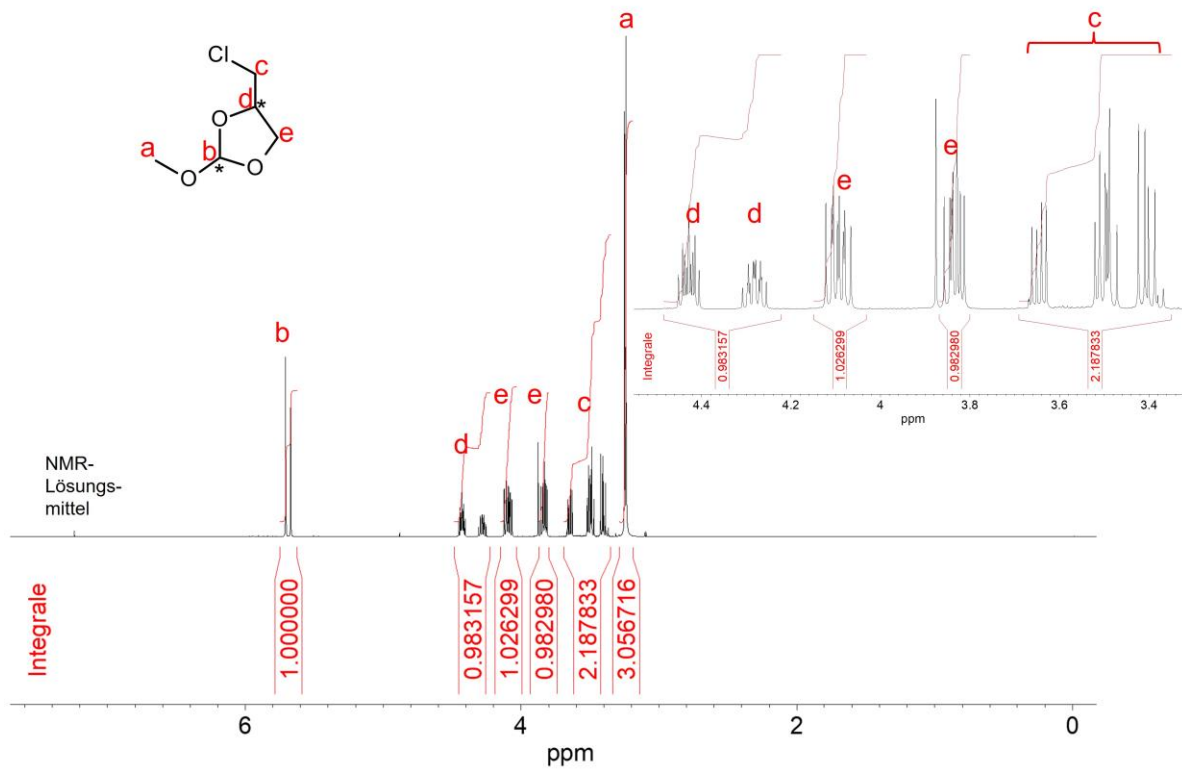


Abbildung 124: ¹H-NMR-Spektrum von 4-(Chlormethyl)-2-Methoxy-1,3-Dioxolan in CDCl₃.
Bildrecht hat Autor.

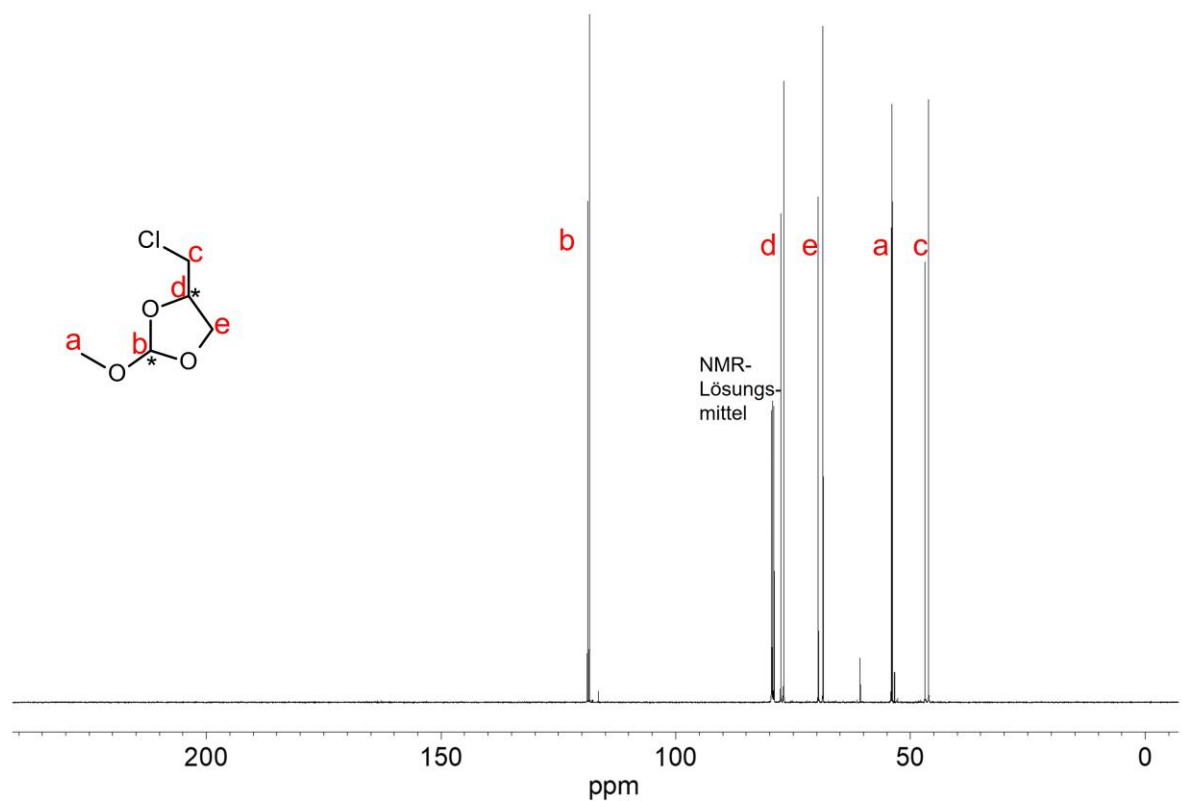


Abbildung 125: ¹³C-NMR-Spektrum von 4-(Chlormethyl)-2-Methoxy-1,3-Dioxolan in CDCl₃.
Bildrecht hat Autor.

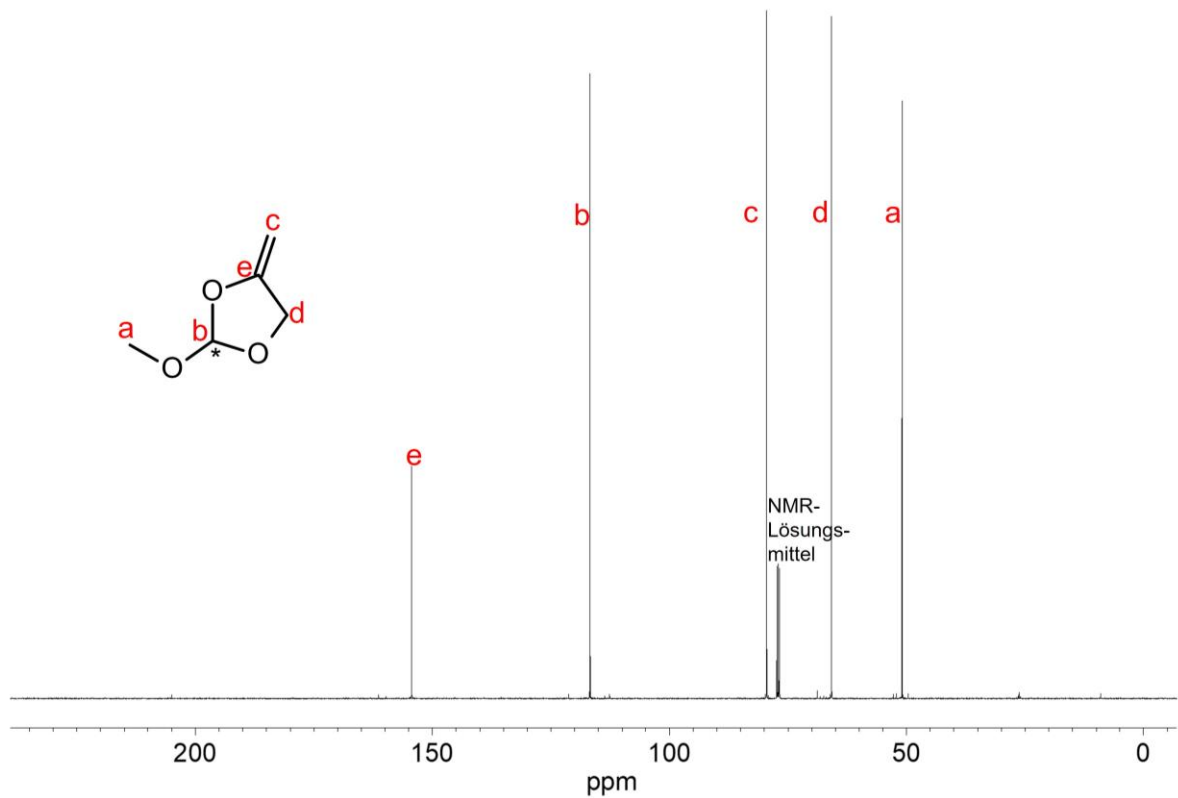


Abbildung 126: ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan (**ZV4**) in CDCl₃.
Bildrecht hat Autor.

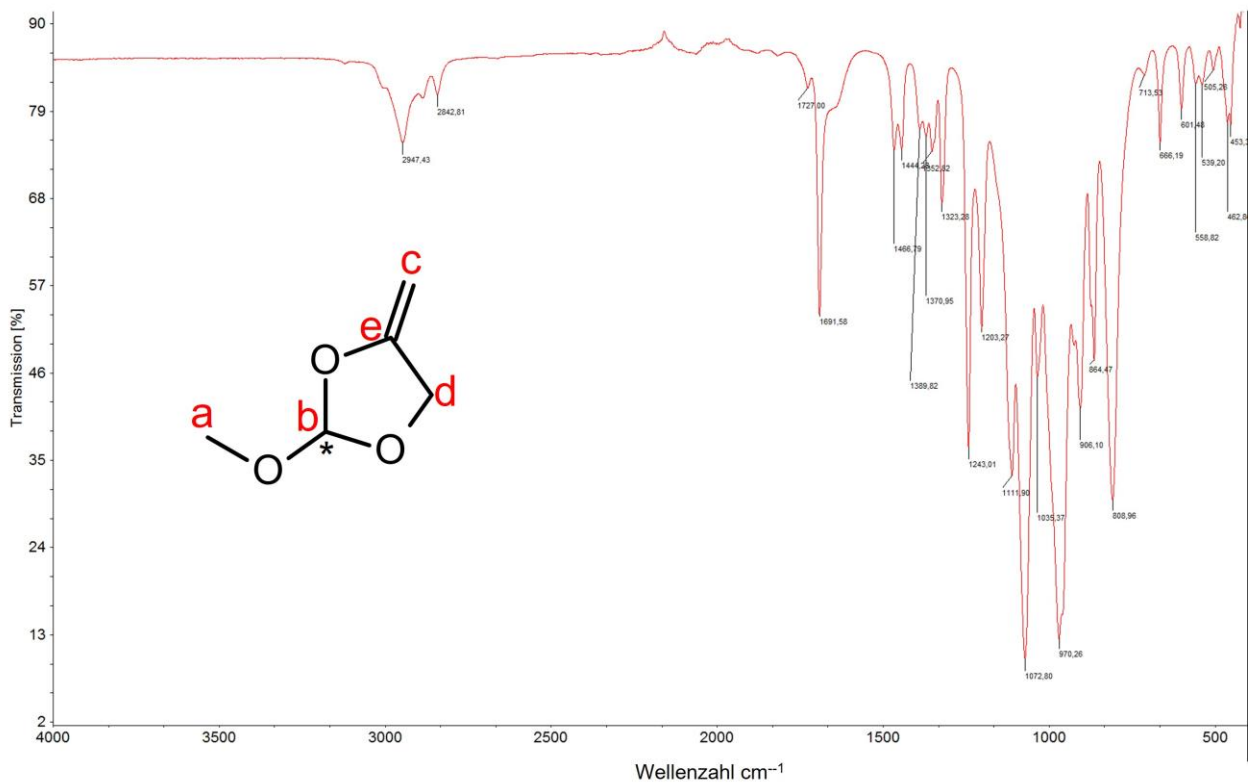


Abbildung 127: FT-IR-Spektrum von 2-Methoxy-4-Methylen-1,3-Dioxolan (**ZV4**) in CDCl₃.
Bildrecht hat Autor.

9.3.2 Homopolymere aus zyklischen Vinylacetalen

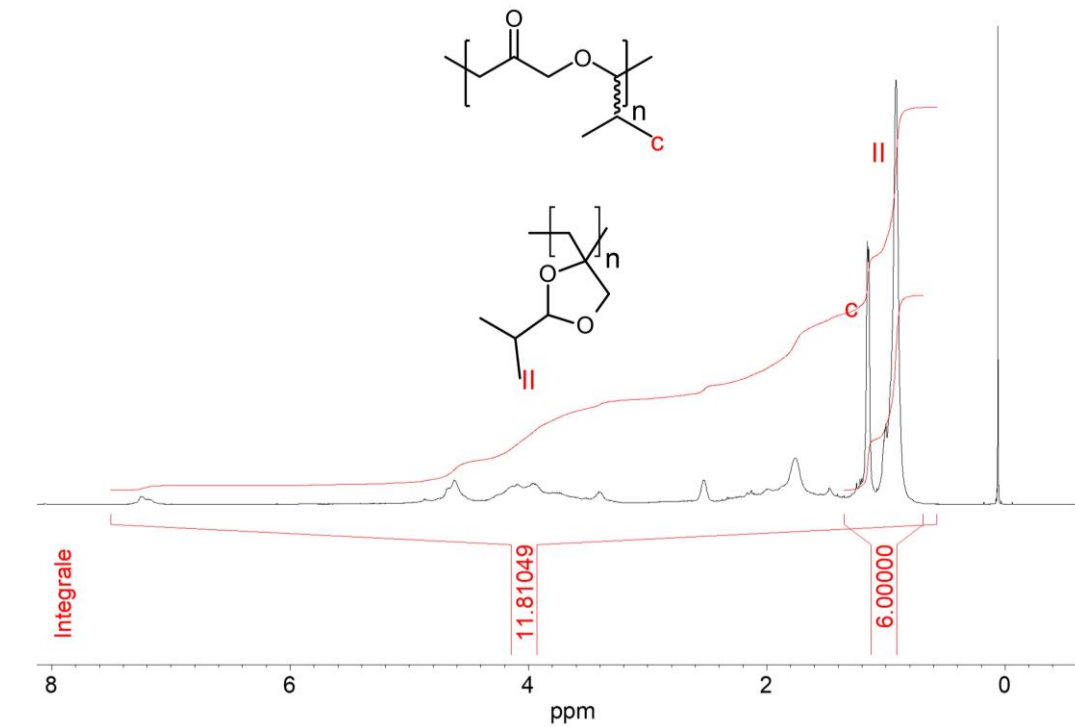


Abbildung 128: ¹H-DOSY-NMR-Spektrum von **ZV1** in CDCl₃. Genau die Hälfte des Integrals (6H von 12 H) fallen auf die Isopropylgruppen. Eine Polymerisation unter Eliminierung von Isobutyraldehyd kann ausgeschlossen werden. *Bildrecht hat Autor.*

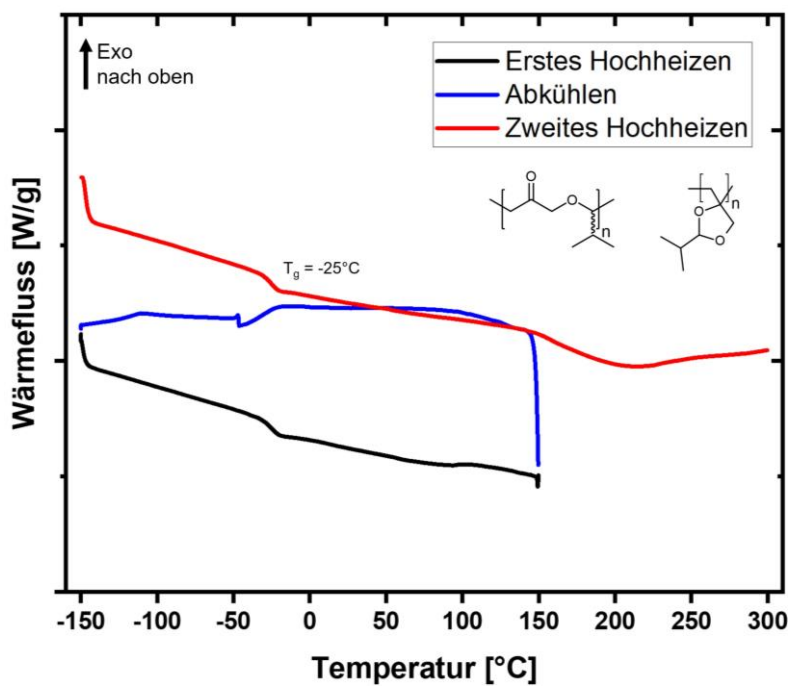


Abbildung 129: DSC eines **ZV1**-Homopolymers. Glasübergangstemperatur bei -25°C , exotherme Prozesse zeigen nach oben. *Bildrecht hat Autor.*

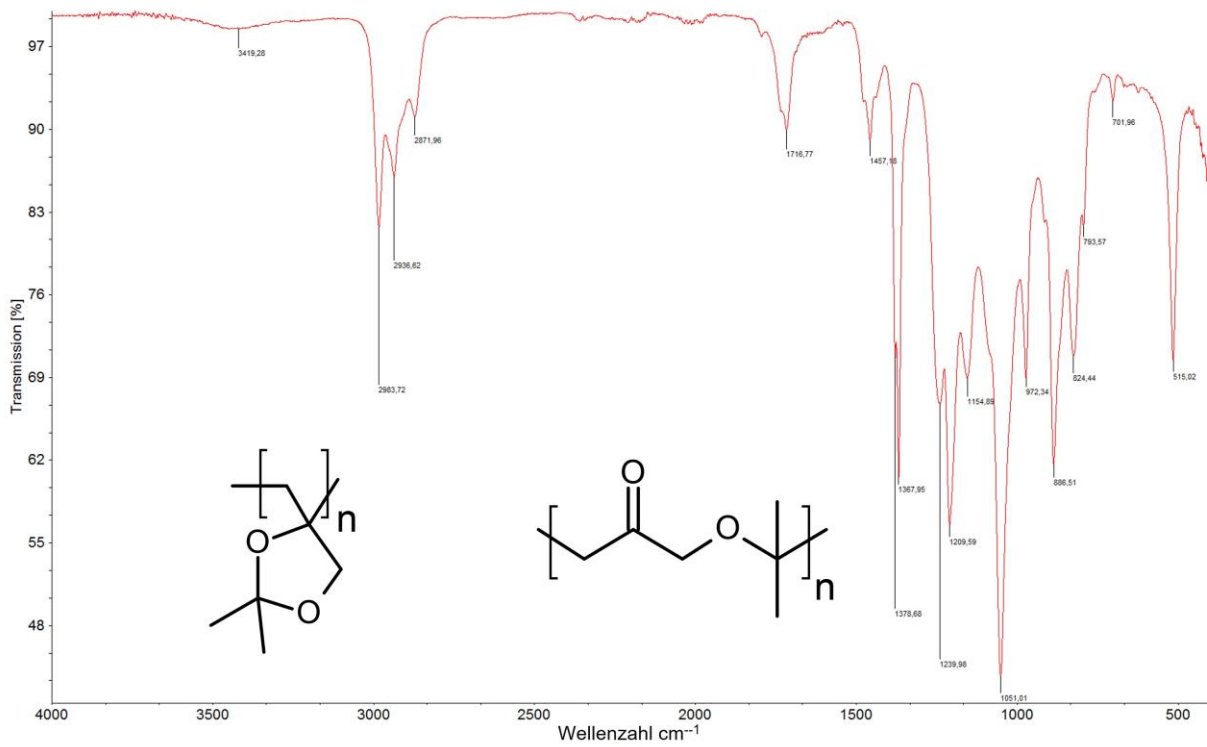


Abbildung 130: FT-IR-Spektrum von Poly-ZV2. Bildrecht hat Autor.

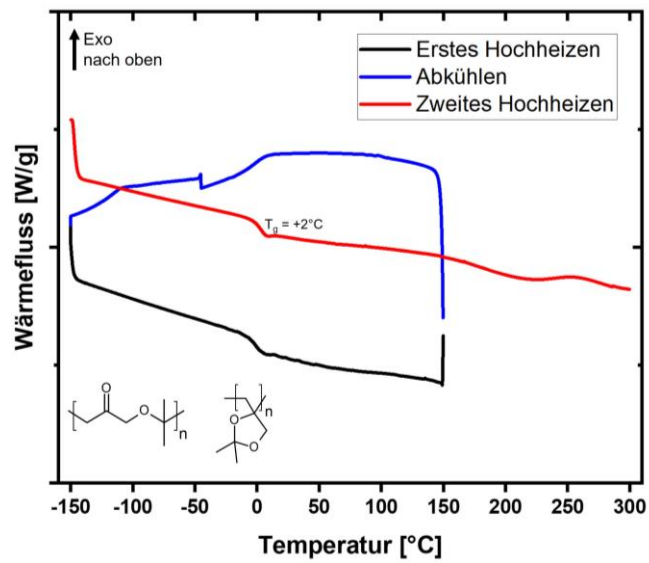


Abbildung 131: DSC eines ZV2-Homopolymers. Glasübergangstemperatur bei +2°C, exotherme Prozesse zeigen nach oben. Bildrecht hat Autor.

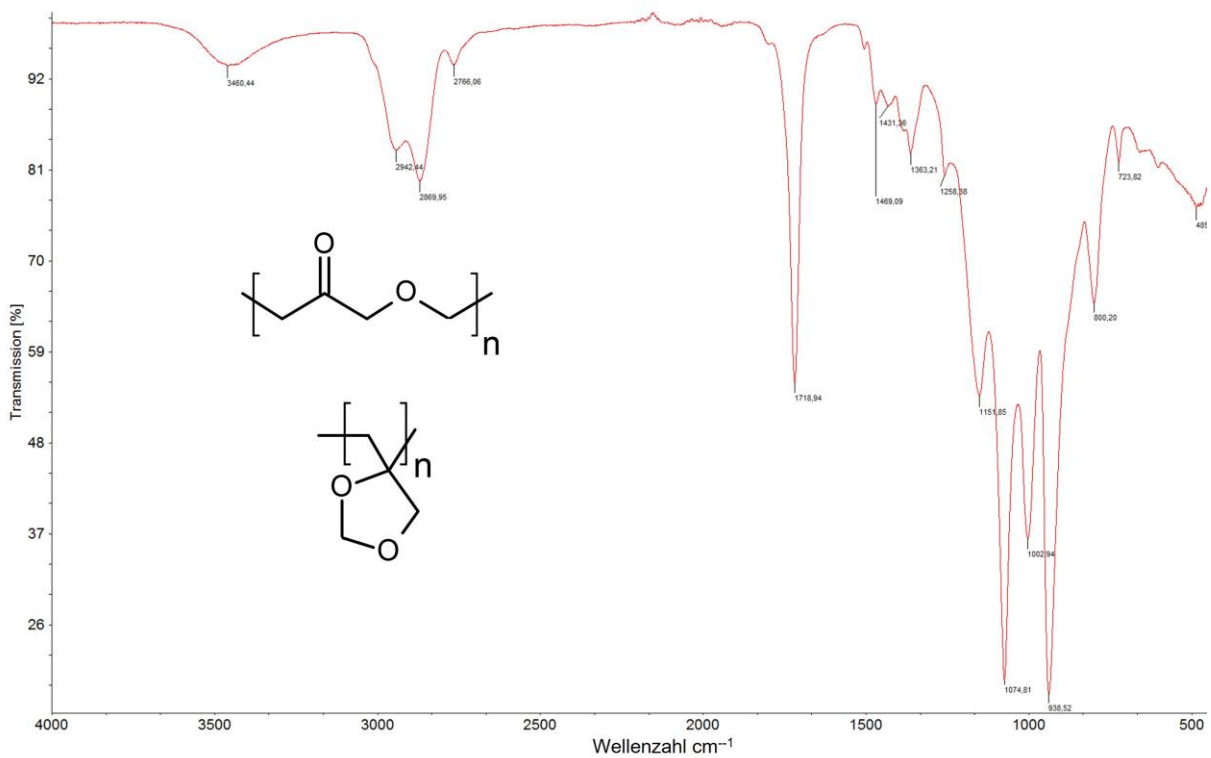


Abbildung 132: FT-IR-Spektrum von **ZV3** in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

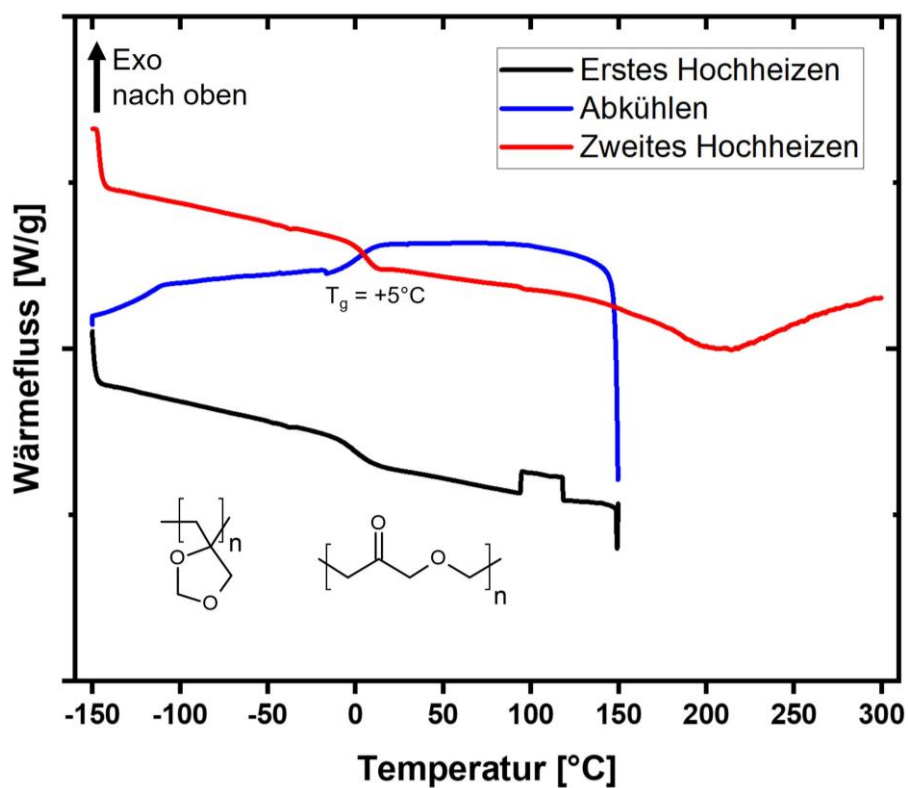


Abbildung 133: DSC-Diagramm von **ZV3**. Exotherme Phasenübergänge nach oben, Heizrate:10 K/min, Glasübergangstemperatur bei $+5^\circ\text{C}$, Schmelzbereich ab 109°C . *Bildrecht hat Autor.*

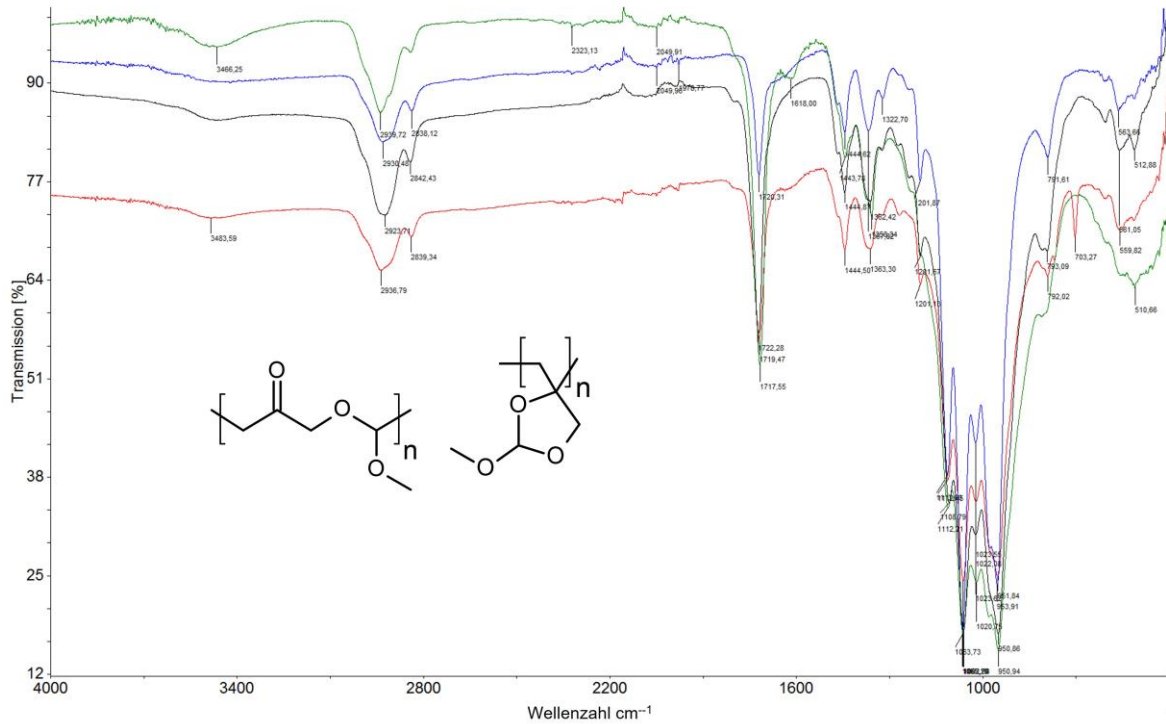


Abbildung 134: IR-Spektren von vier ZV4-Homopolymeren mit charakteristischen Carbonylbanden bei 1720 cm^{-1} , rot: Polymerisation bei 110°C , grün: Polymerisation bei 65°C , blau und schwarz: Polymerisation bei 80°C . Bildrecht hat Autor.

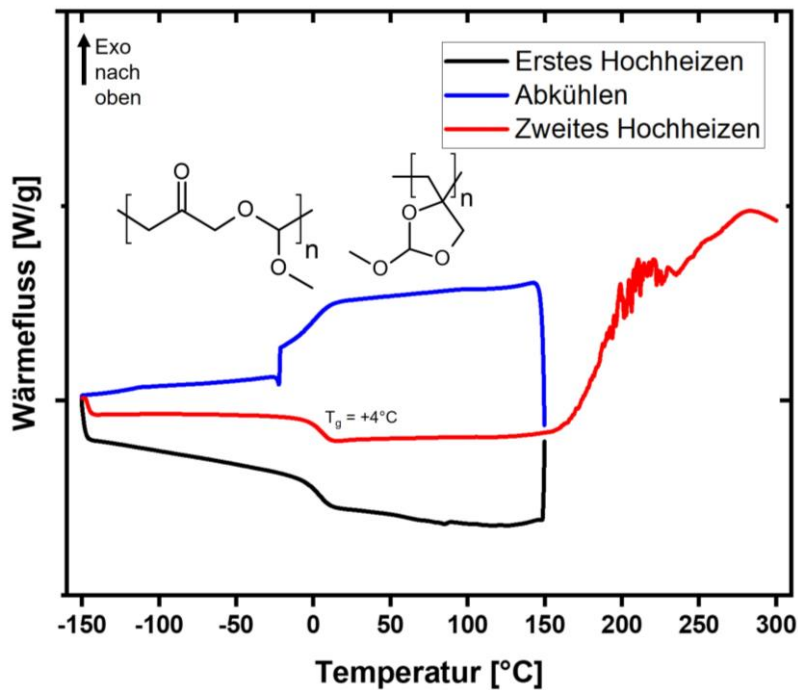


Abbildung 135: DSC eines ZV4-Homopolymers. Exotherme Phasenübergänge nach oben, Heizrate $10\text{K}/\text{min}$, Glasübergangstemperatur bei $+4^\circ\text{C}$. Bildrecht hat Autor.

9.3.3 Copolymere aus zyklischen Vinylacetalen

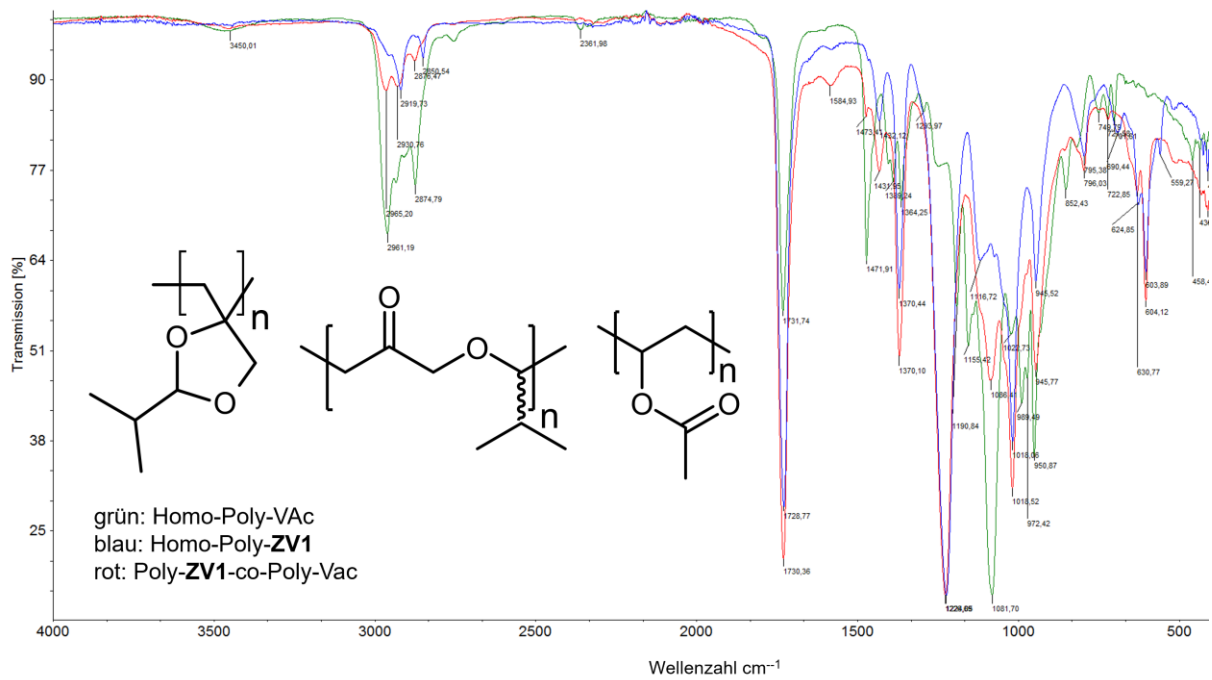


Abbildung 136: IR-Spektren von Poly-VAC-co-Poly-ZV1 (rot), Poly-VAC (blau) und Poly-ZV1 (grün).
 Bildrecht hat Autor.

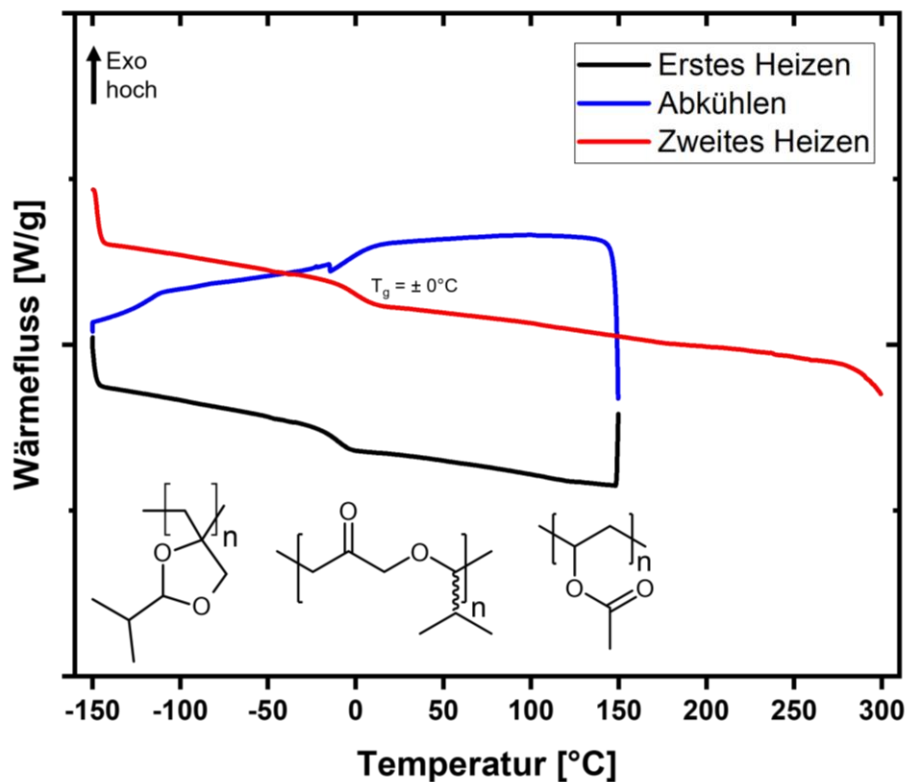


Abbildung 137: DSC eines Copolymers von ZV1 (50 mol%) mit Vinylacetat, Heizrate 10K/min, exotherme Prozesse zeigen nach oben, $T_g = \pm 0^\circ\text{C}$. Bildrecht hat Autor.

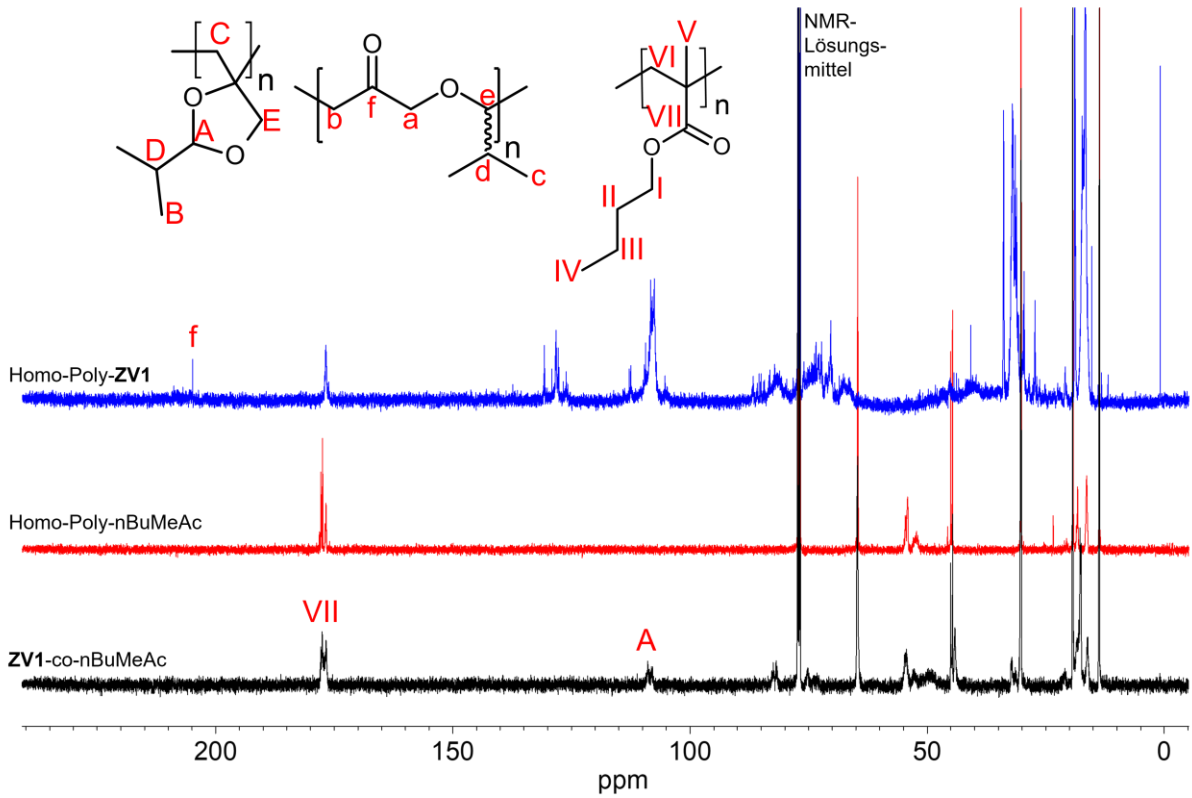


Abbildung 138: schwarz: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZV1-co-nBuMeAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von nBuMeAc, blau: Homopolymer von ZV1. *Bildrecht hat Autor.*

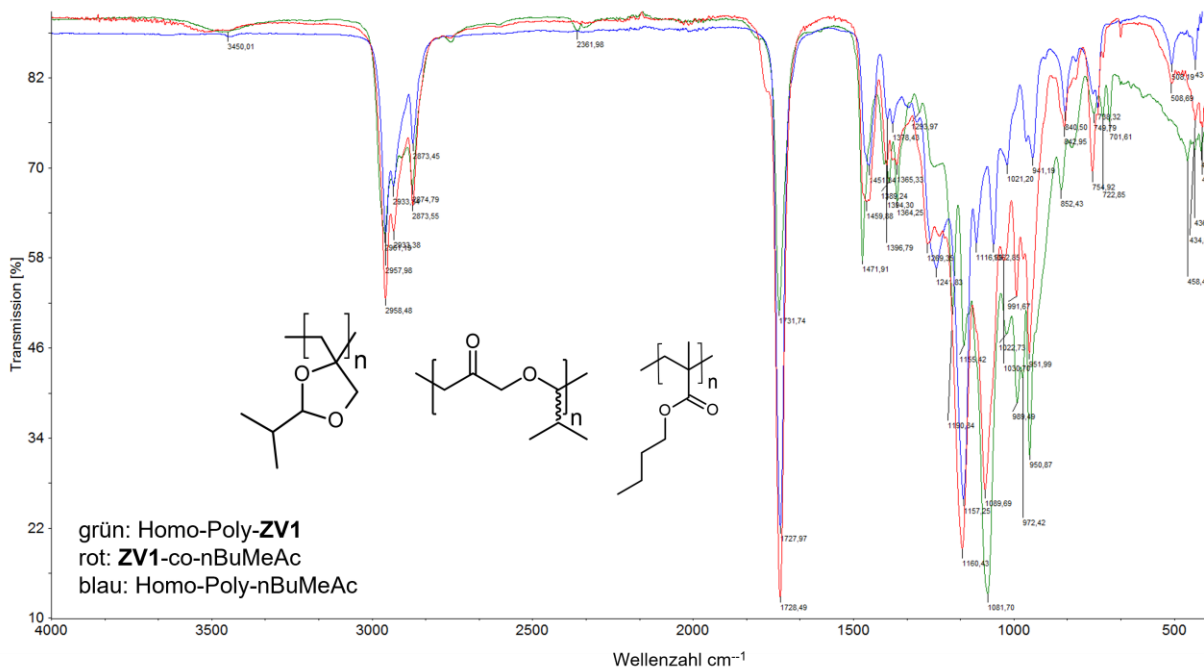


Abbildung 139: FT-IR-Spektrum von Poly-ZV1-co-nBuMeAc. *Bildrecht hat Autor.*

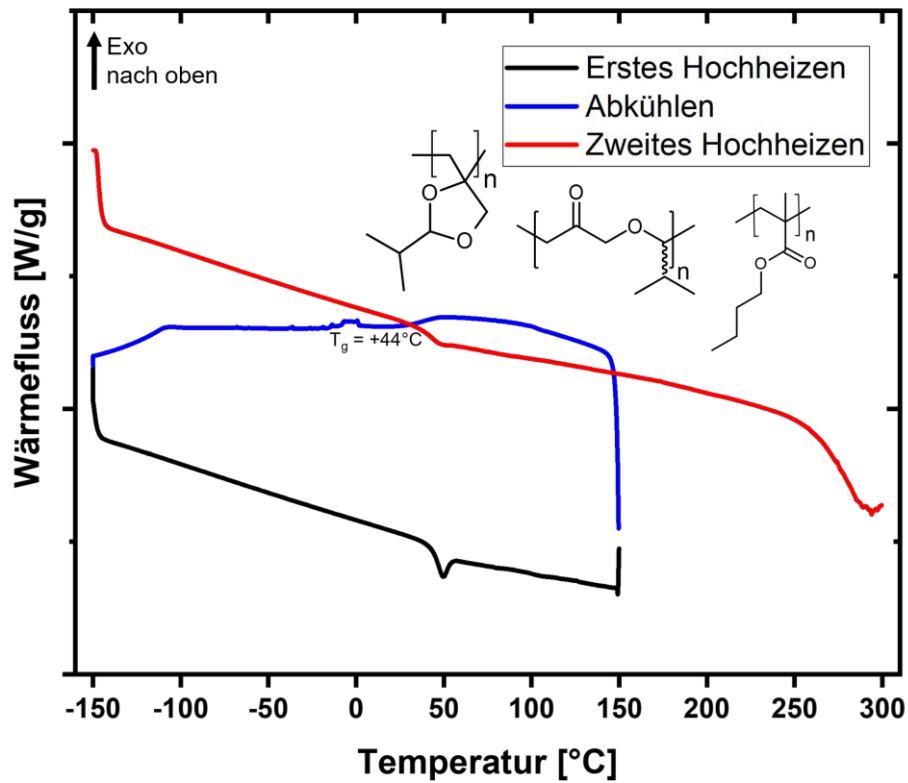


Abbildung 140: DSC eines Copolymeres von **ZV1** (16,9 mol%) mit nBuMeAc, Heizrate 10K/min, exotherme Prozesse zeigen nach oben, $T_g = +44^\circ\text{C}$. *Bildrecht hat Autor.*

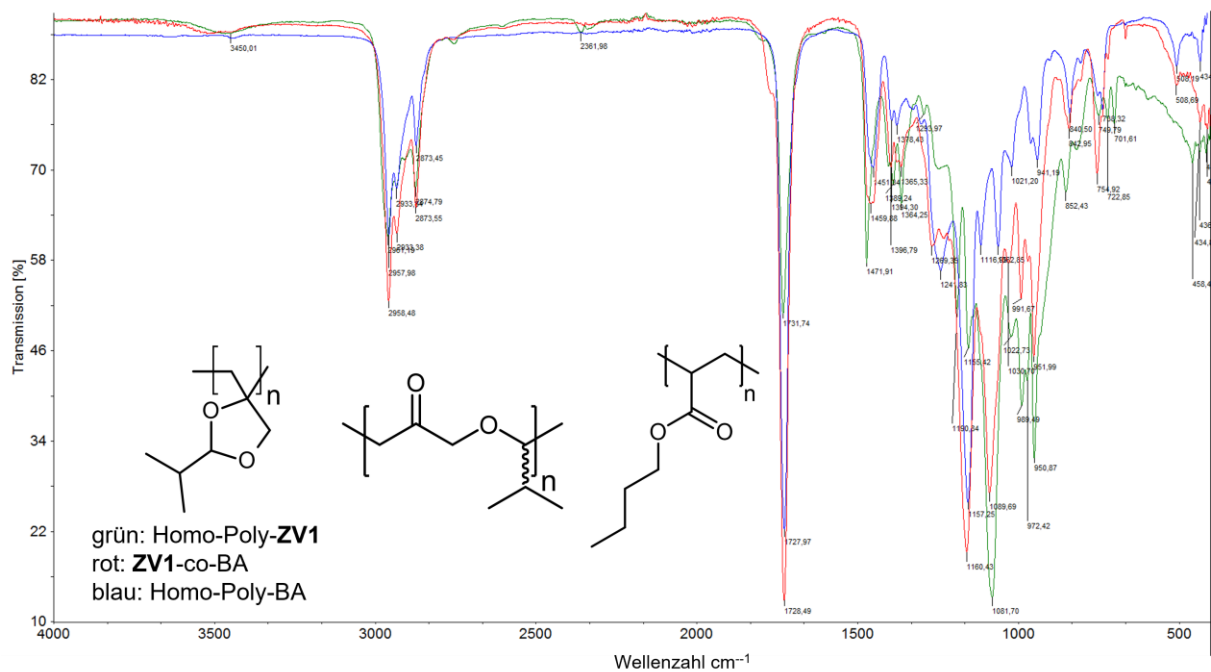


Abbildung 141: IR-Spektren von Poly-BA-co-Poly-**ZV1** (rot), Poly-BA (blau) und Poly-**ZV1** (grün). *Bildrecht hat Autor.*

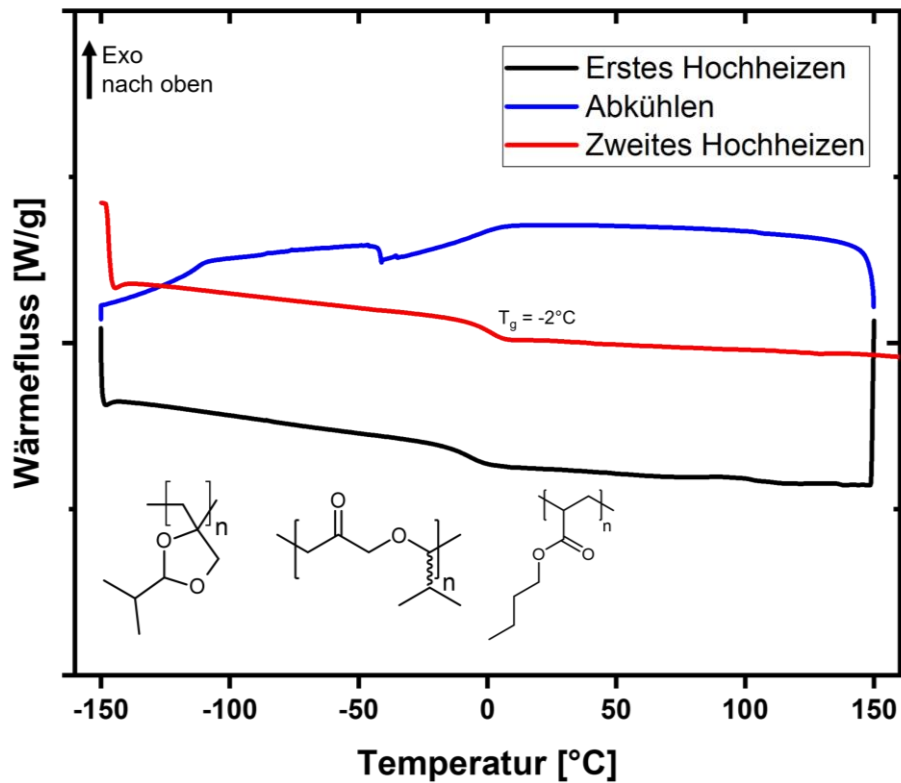


Abbildung 142: DSC-Diagramm von Poly-BA-co-Poly-ZV1, exotherme Prozesse zeigen nach oben, Heizrate 10 K/min, $T_g = -2^\circ\text{C}$. Bildrecht hat Autor.

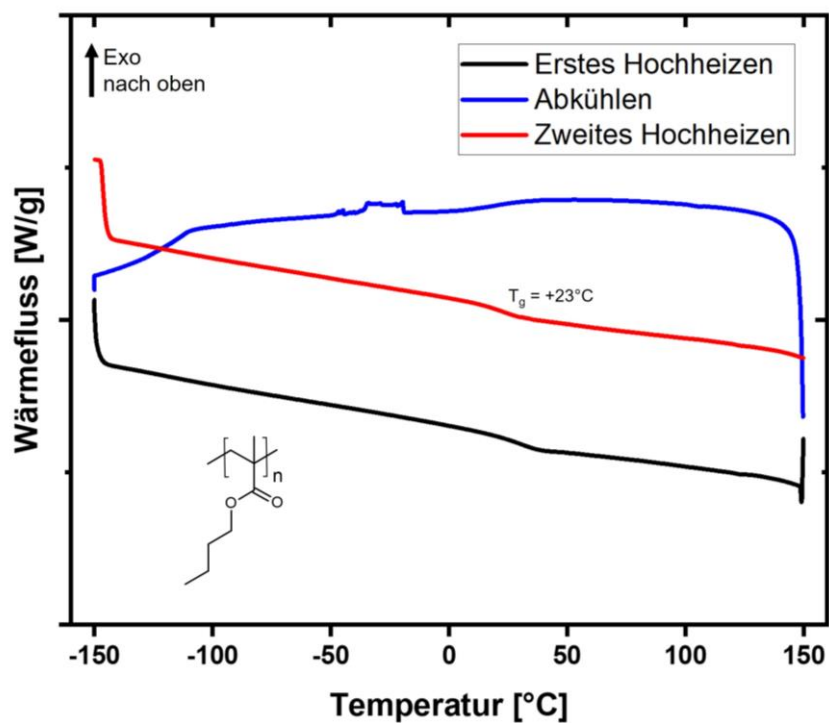


Abbildung 143: DSC eines Homopolymers aus nBuMeAc. Heizrate 10 K/min, exotherme Prozesse zeigen nach oben, $T_g = +23^\circ\text{C}$. Bildrecht hat Autor.

Tabelle 45: Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersuchte Umsätze der Copolymerisationen verschiedener nBuMeAc-ZV1-Mischungen 1-5 in Abhängigkeit der Zeit für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter.

Zeit /min	1	2	3	4	5
0	0	0	0	0	0
1			0.3055		
2	1.1	1.89906	1.34906	5.05222	7.1
3			2.50867		
4	2.44403	4.24215	2.61464	8.23841	9.9
5			4.47424		
6	4.36511	5.75222	4.59122	11.42459	13
7			6.25679		
8	6.05316	7.7733	7.60035	14.38876	14
9			9.4274		
10	8.70726	10.08337	9.73841	16.69789	15.7
11			11.80398		
12	9.88431	12.09344	10.97049		17.1
13			13.49707		
14	11.43934	12.67049		21.32717	18.4
15					
16	12.10539	13.76956	15.7397	23.41429	20.6
17					
18	14.19391			25.60141	20.7
19					
20	14.14895	14.85761		27.36651	21.9
21					
22		15.74567		29.13162	22.4

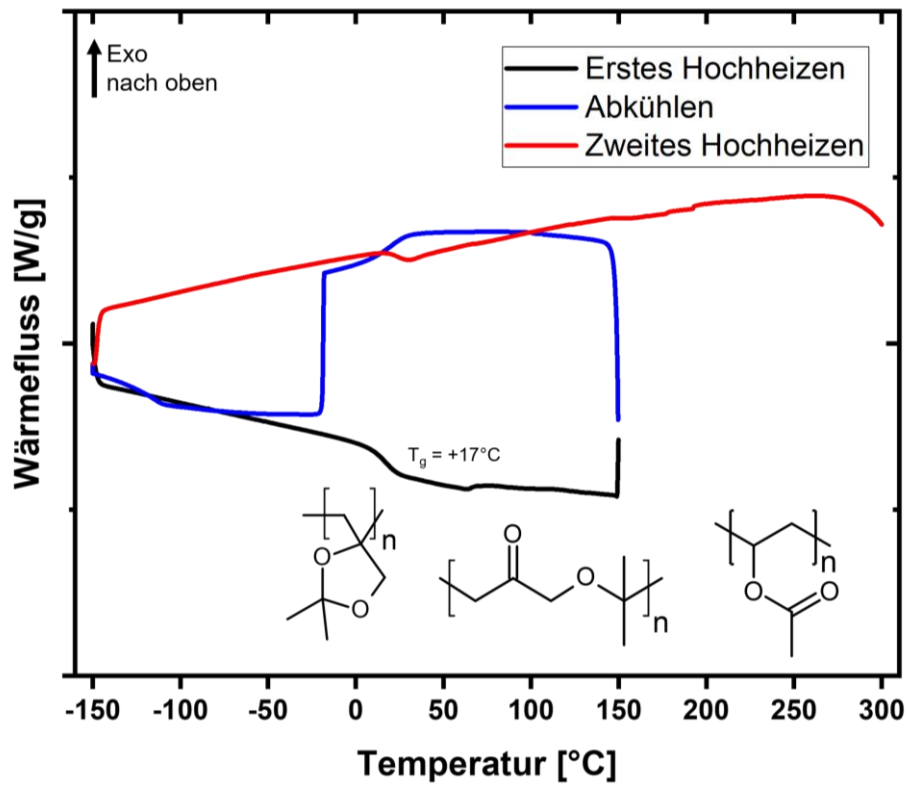


Abbildung 144: DSC des Copolymeres von VAc und **ZV2**, Heizrate 10 K/min, exotherme Prozesse zeigen nach oben. *Bildrecht hat Autor.*

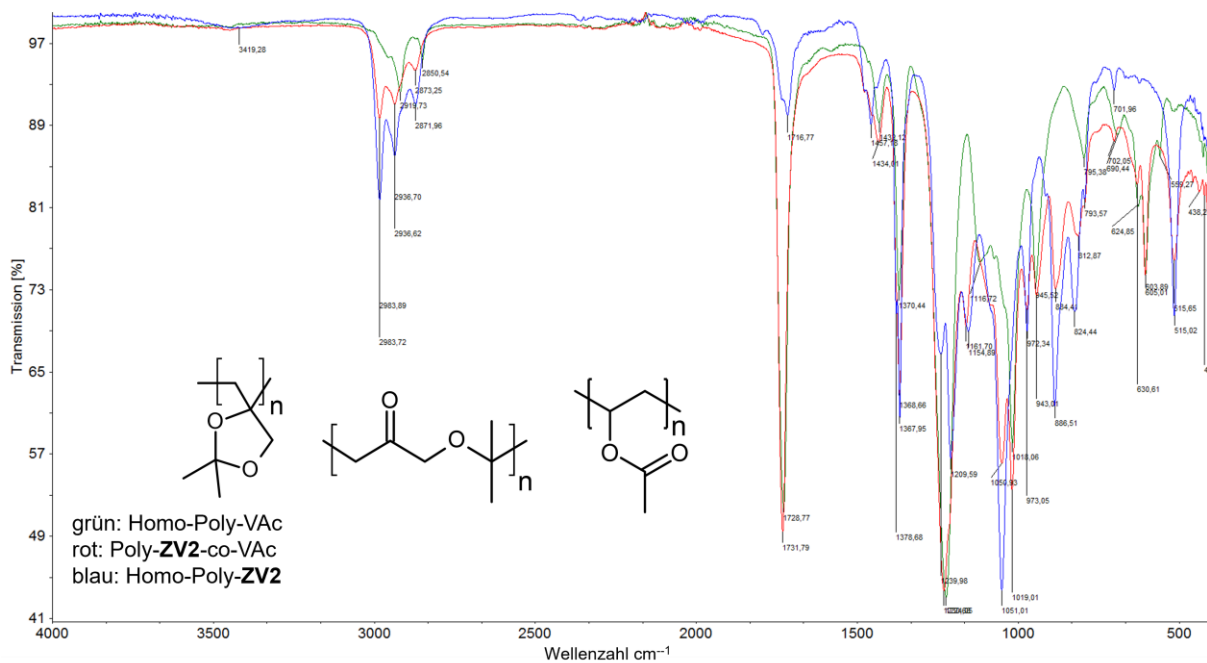


Abbildung 145: FT-IR-Spektrum des **ZV2-co-VAc**-Polymers (rot) verglichen mit den Homopolymeren von VAc (grün) und **ZV2** (blau). *Bildrecht hat Autor.*

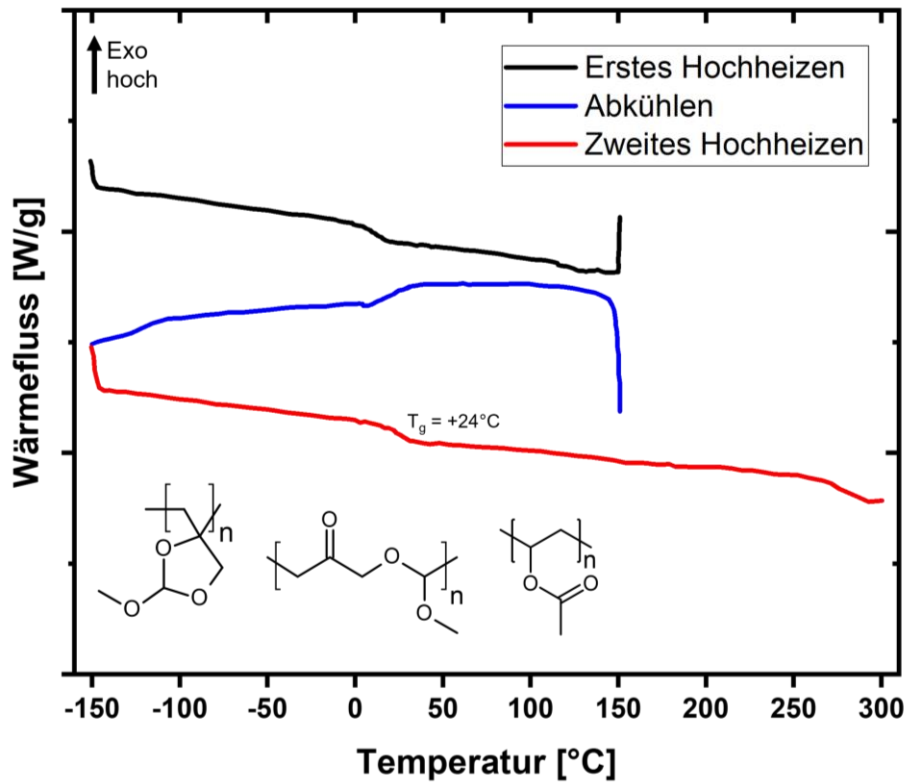


Abbildung 146: DSC des Copolymeres von VAc und ZV4, Heizrate 10 K/min, exotherme Prozesse zeigen nach oben. *Bildrecht hat Autor.*

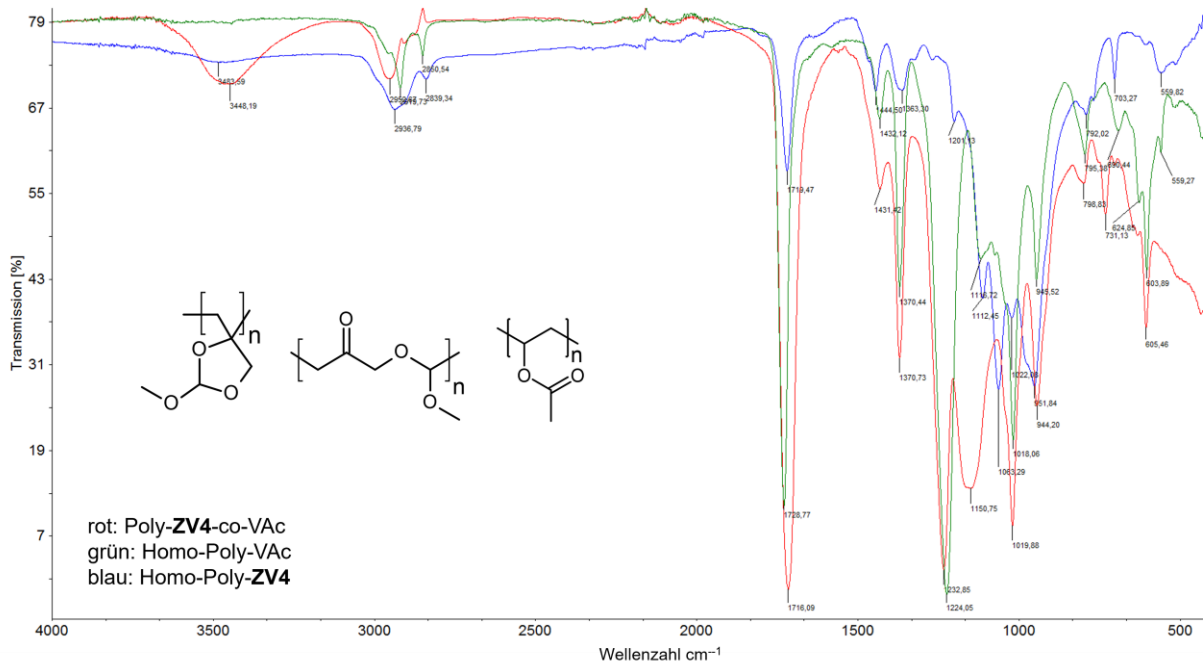


Abbildung 147: IR-Spektren von Poly-VAc-co-Poly-ZV4 (rot), Poly-VAc (blau) und Poly-ZV4 (grün). *Bildrecht hat Autor.*

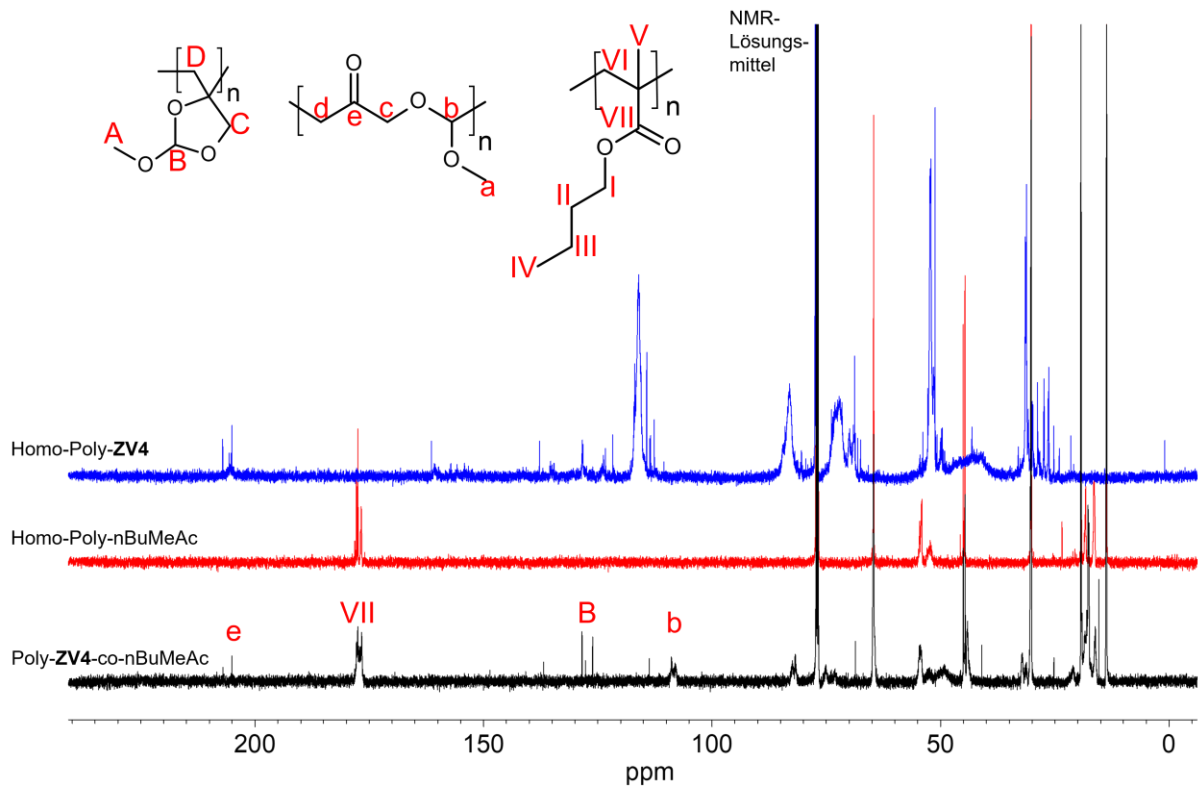


Abbildung 148: schwarz: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-ZV4-co-nBuMeAc in CDCl_3 , rot: Homopolymer von nBuMeAc, blau: Homopolymer von ZV4. Bildrecht hat Autor.

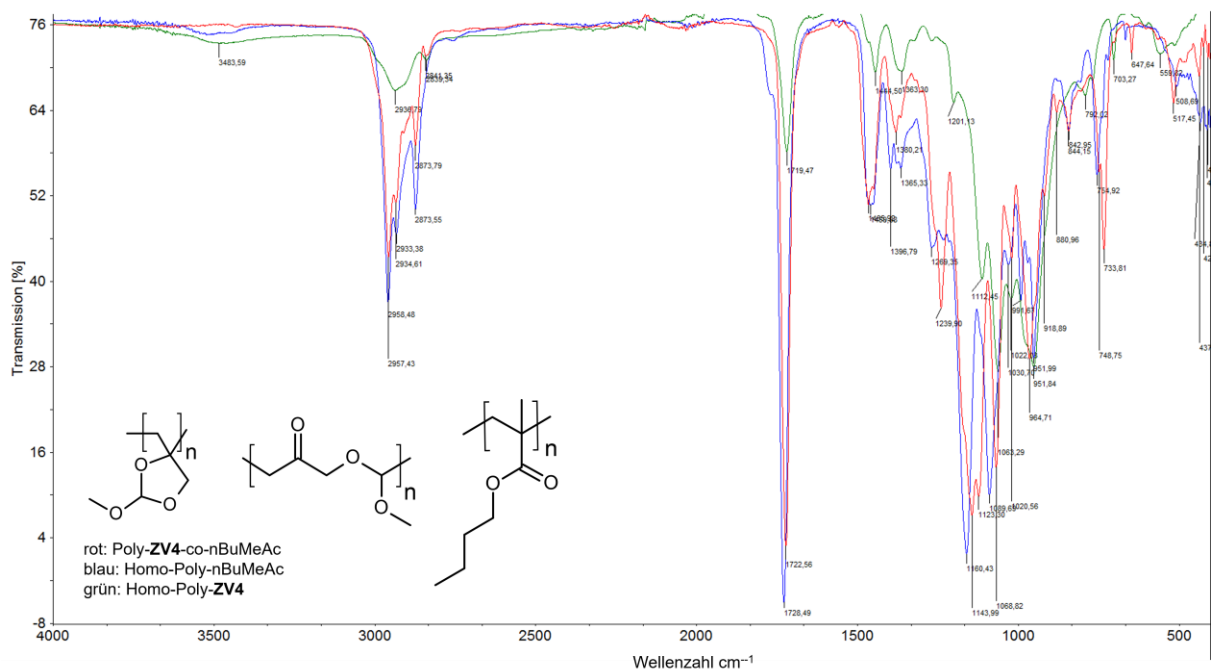


Abbildung 149: IR-Spektren von Poly-ZV4-co-nBuMeAc (rot), Poly-Homo-nBuMeAc (blau) und Homo-Poly-ZV4 (grün). Bildrecht hat Autor.

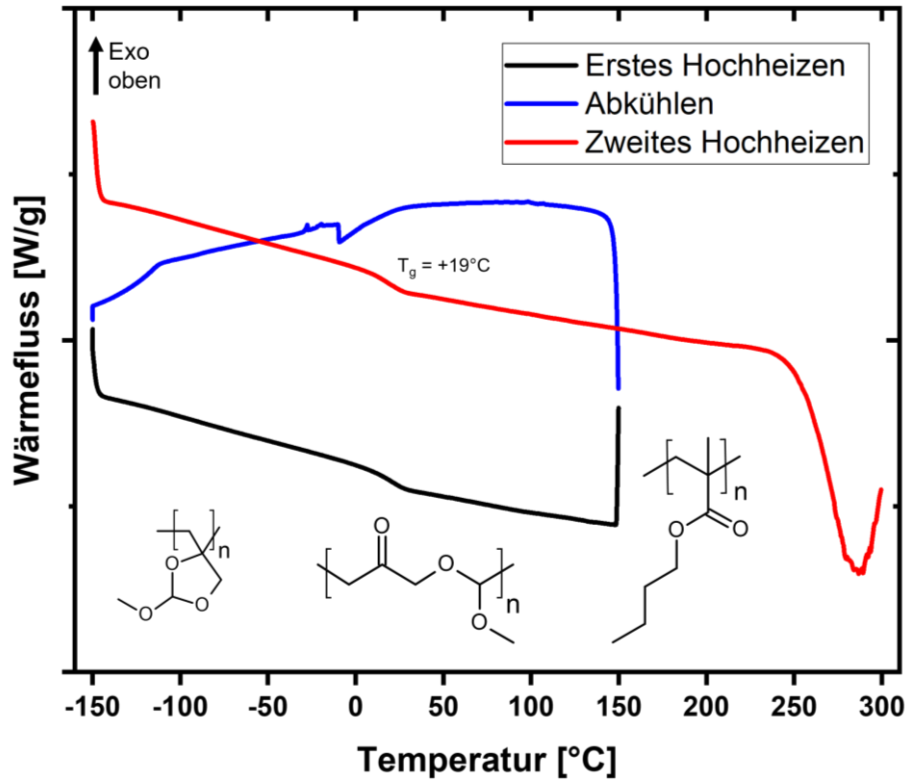


Abbildung 150: DSC-Diagramm von ZV4-co-nBuMeAc. Heizrate 10K/min, exotherme Prozesse zeigen nach oben, $T_g = +19^\circ\text{C}$. Bildrecht hat Autor.

9.3.4 Emulsionscopolymere mit zyklischen Vinylacetalen

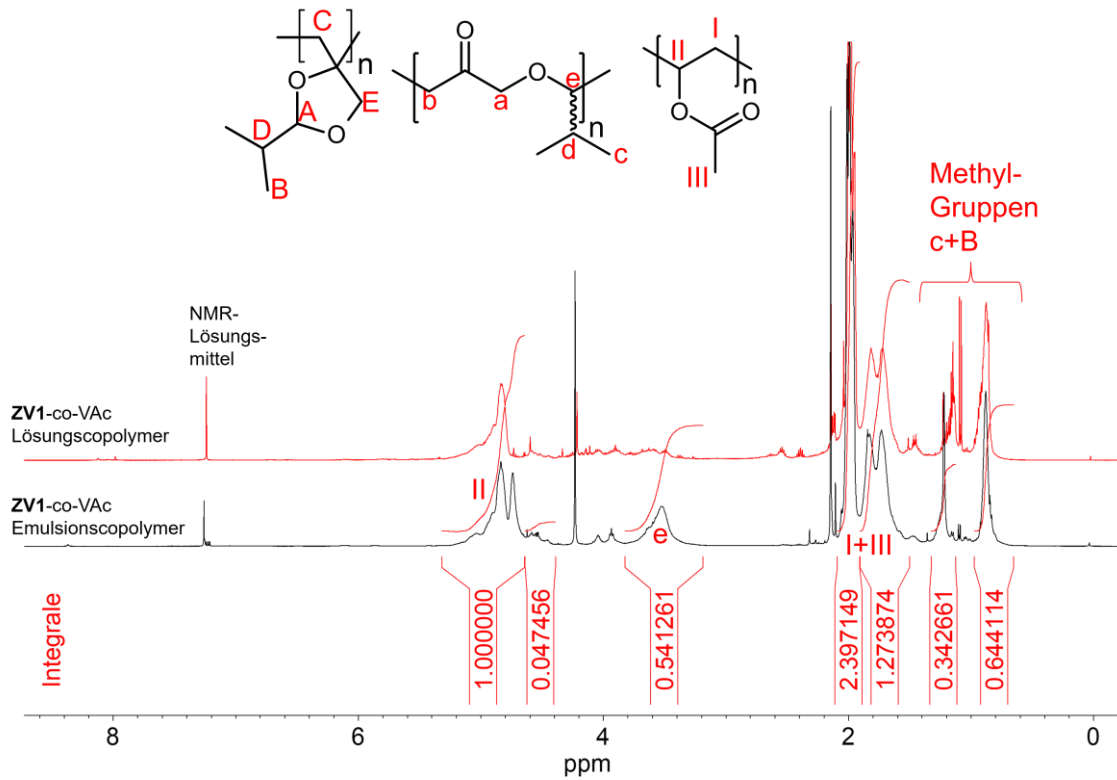


Abbildung 151: ^1H -NMR-Spektrum von Versuch a) der Emulsionscopolymerisation von VAc mit **ZV1** (schwarz) und eines Copolymers hergestellt in Lösung (rot) zum Vergleich, jeweils gemessen in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

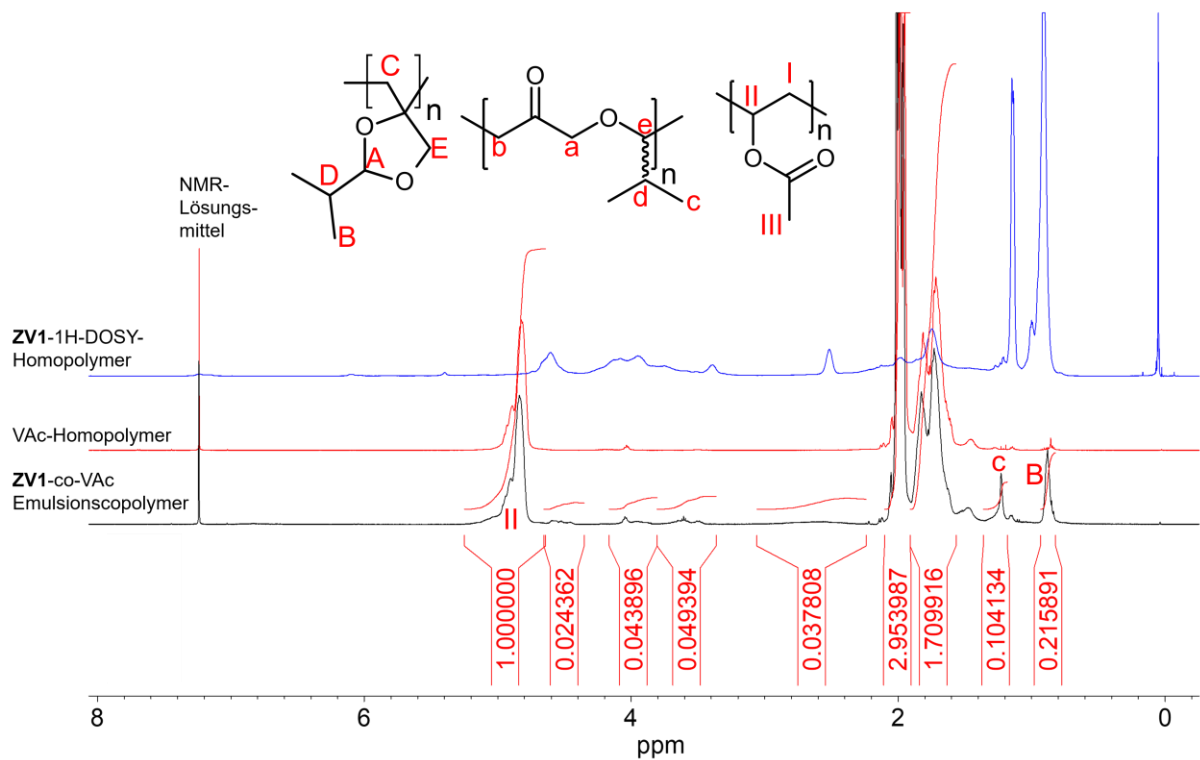


Abbildung 152: ^1H -NMR von Versuch b) der Emulsioncopolymerisation von **ZV1-co-VAc** (schwarz) im Vergleich mit einem Lösungspolymerisat (rot), beide gemessen in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

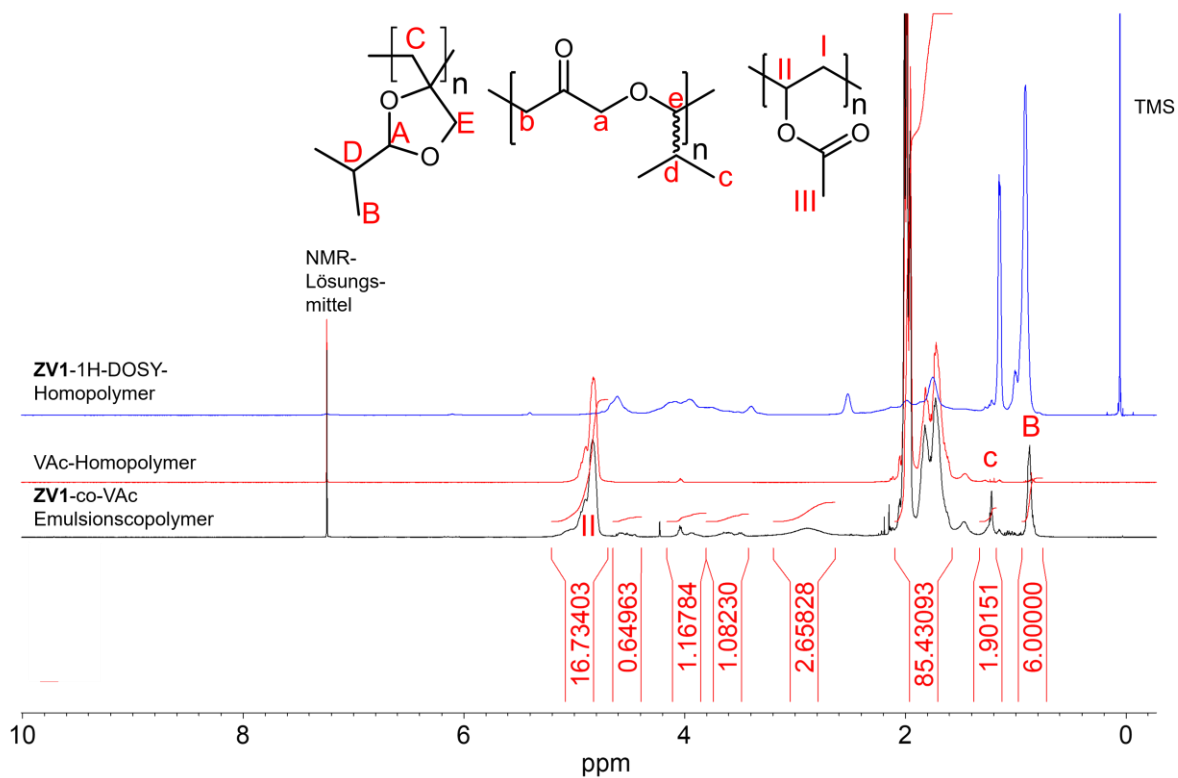


Abbildung 153: ^1H -NMR von Versuch c) der Emulsioncopolymerisation von **ZV1-co-VAc** (schwarz) im Vergleich mit einem Lösungspolymerisat (rot), beide gemessen in CDCl_3 . *Bildrecht hat Autor.*

9.3.5 Warmlagerungsversuche der zyklischen Vinylacetale

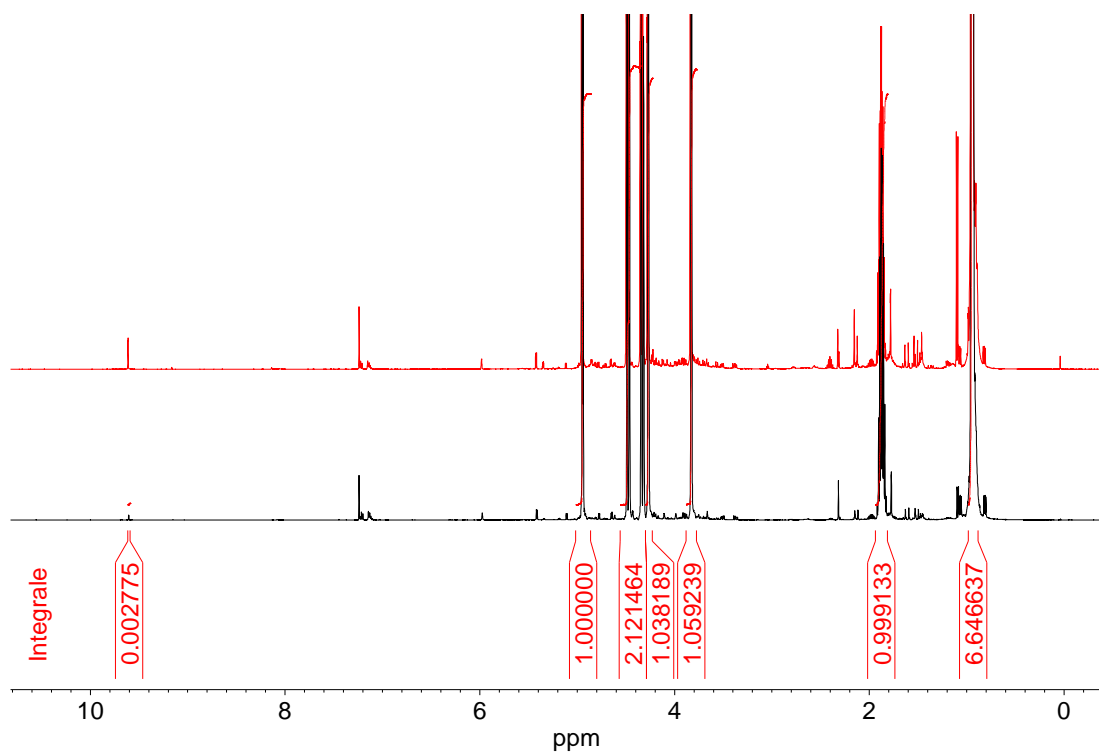


Abbildung 154: ¹H-NMR in CDCl₃. Schwarz: **ZV1** vor dem Erhitzen für 2 h auf 80°C, rot: **ZV1** nach dem Erhitzen für 2 h auf 80°C. *Bildrecht hat Autor.*

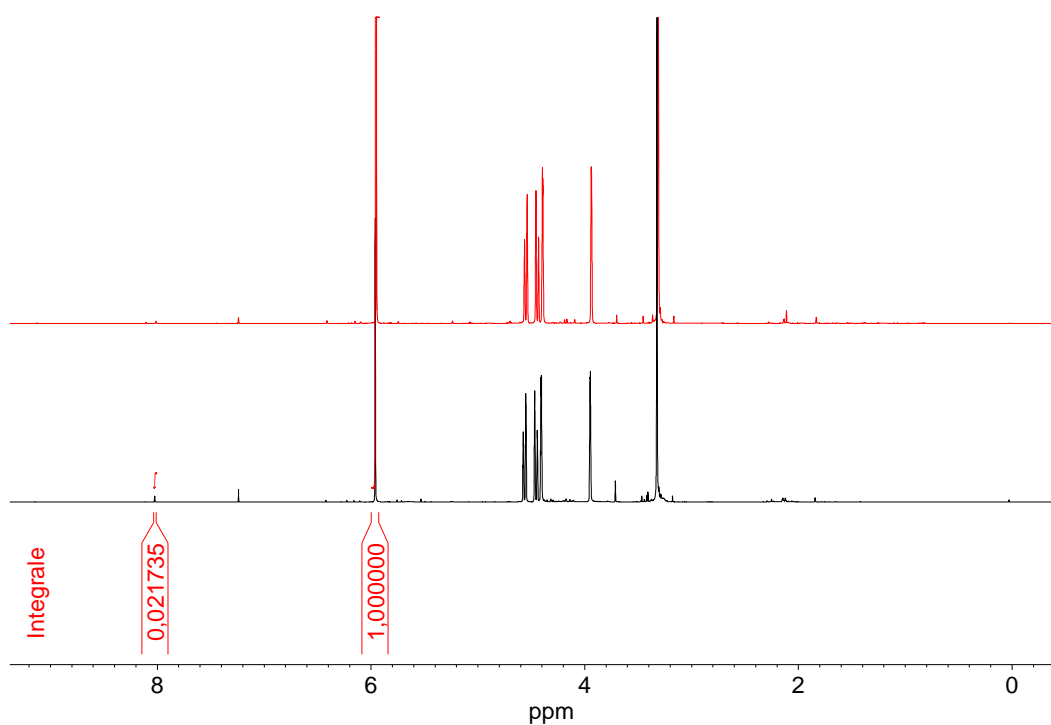


Abbildung 155: ¹H-NMR in CDCl₃. Schwarz: **ZV4** vor dem Erhitzen für 2 h auf 80°C, rot: **ZV4** nach dem Erhitzen für 2 h auf 80°C. *Bildrecht hat Autor.*

- [1] W. Liu, F. Mike, Y. Guo, Y. Koike, Y. Okamoto, Free-radical polymerization of dioxolane and dioxane derivatives: Effect of fluorine substituents on the ring opening polymerization, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5180–5188.
- [2] H. Wickel, S. Agarwal, Synthesis and Characterization of Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Styrene, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6152–6159.
- [3] S. Jin, K. E. Gonsalves, A Study of the Mechanism of the Free-Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3104–3106.
- [4] G. Fleischmann, H. Eek, A. Prasse, US005541275A.
- [5] S. Agarwal, R. Kumar, T. Kissel, R. Reul, Synthesis of Degradable Materials Based on Caprolactone and Vinyl Acetate Units Using Radical Chemistry, *Polym. J.* **2009**, *41*, 650–660.
- [6] F. Wenzel, S. Hamzehlou, L. Pardo, M. Aguirre, J. R. Leiza, Kinetics of Radical Ring Opening Polymerization of the Cyclic Ketene Acetal 2-Methylene-1,3-dioxepane with Vinyl Monomers, *Ind. Eng. Chem* **2020**, 10479–10488.
- [7] a) S. Maji, M. Zheng, S. Agarwal, Functional Degradable Polymers via Radical Ring-Opening Polymerization and Click Chemistry, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2573–2582; b) V. Delplace, E. Guégain, S. Harrisson, D. Gignes, Y. Guillaneuf, J. Nicolas, A ring to rule them all: a cyclic ketene acetal comonomer controls the nitroxide-mediated polymerization of methacrylates and confers tunable degradability, *Chem. Commun* **2015**, *51*, 12847–12850; c) L. F. Sun, R. X. Zhuo, Z. L. Liu, Synthesis and enzymatic degradation of 2-methylene-1,3-dioxepane and methyl acrylate copolymers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2898–2904.
- [8] Im Sik Chung, K. Matyjaszewski, Synthesis of Degradable Poly(methyl methacrylate) via ATRP: Atom Transfer Radical Ring-Opening Copolymerization of 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-one and Methyl Methacrylate, *Macromolecules* **2003**, 2995–2998.
- [9] G. E. Roberts, M. L. Coote, J. P. A. Heuts, L. M. Morris, T. P. Davis, Radical Ring-Opening Copolymerization of 2-Methylene 1,3-Dioxepane and Methyl Methacrylate: Experiments Originally Designed To Probe the Origin of the Penultimate Unit Effect, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1332–1340.
- [10] S. Agarwal, Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 953.
- [11] A. Tardy, J. Nicolas, D. Gignes, C. Lefay, Y. Guillaneuf, Radical Ring-Opening Polymerization: Scope, Limitations, and Application to (Bio)Degradable Materials, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1319–1406.
- [12] J. Folini, W. Murad, F. Mehner, W. Meier, J. Gaitzsch, Updating radical ring-opening polymerisation of cyclic ketene acetals from synthesis to degradation, *Eur. Polym.* **2020**, *134*, 109851.
- [13] W. J. Bailey, Free Radical Ring-Opening Polymerization, *Polym. J.* **1985**, *17*, 85–95.
- [14] a) Y. Shi, S. Agarwal, Thermally stable optically transparent copolymers of 2-methylene-1,3-dioxepane and N-phenyl maleimide with degradable ester linkages, *e-Polymers* **2015**, *15*, 217–226; b) D. Bhatia, D. Braun, V. Choudhary, Studies on the copolymerization of cyclic ketene acetals with styrene, *Indian J. Chem. Technol.* **2003**, *10*, 548–557.
- [15] L. Morris, T. Davis, R. Chaplin, An assessment of the copolymerization reaction between styrene and 2-methylene-1,3-dioxepane, *Polymer* **2001**, *42*, 495–500.
- [16] M. C. D. Carter, A. Hejl, S. Woodfin, B. Einsla, M. Janco, J. DeFelippis, R. J. Cooper, R. C. Even, Backbone-Degradable Vinyl Acetate Latex: Coatings for Single-Use Paper Products, *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 591–597.
- [17] M. C. D. Carter, R. C. Even, A. Hejl, US11111329B2.

- [18] J. M. Siebert, D. Baumann, A. Zeller, V. Mailänder, K. Landfester, Synthesis of Polyester Nanoparticles in Miniemulsion Obtained by Radical Ring-Opening of BMDO and Their Potential as Biodegradable Drug Carriers, *Macromol. Biosci.* **2012**, *12*, 165–175.
- [19] B. R. Kordes, L. Ascherl, C. Rüdinger, T. Melchin, S. Agarwal, Competition between Hydrolysis and Radical Ring-Opening Polymerization of MDO in Water. Who Makes the Race?, *Macromolecules* **2023**, *56*, 1033–1044.
- [20] V. Bauchmüller, M. Carus, R. Chinthapalli, L. Dammer, N. Hark, A. Partanen, P. Ruiz, S. Lajewski, BioSinn-Products for which biodegradation makes sense, *nova-Institut für politische und ökologische Innovation GmbH* **2021**.
- [21] T. F. Nelson, R. Baumgartner, M. Jaggi, S. M. Bernasconi, G. Battagliarin, C. Sinkel, A. Künkel, H.-P. E. Kohler, K. McNeill, M. Sander, Biodegradation of poly(butylene succinate) in soil laboratory incubations assessed by stable carbon isotope labelling, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5691.
- [22] G. Swift, Directions for environmentally biodegradable polymer research, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 105–110.
- [23] G. F. Moore, S. M. Saunders (Eds.) *Rapra report, Vol. 98*, Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shrewsbury, **1997**.
- [24] M. Amann, O. Minge, Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, *245*, 137–172.
- [25] C. K. S. Pillai, Recent advances in biodegradable polymeric materials, *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30*, 558–566.
- [26] B. Eyheraguibel, M. Traikia, S. Fontanella, M. Sancelme, S. Bonhomme, D. Fromageot, J. Lemaire, G. Lauranson, J. Lacoste, A. M. Delort, Characterization of oxidized oligomers from polyethylene films by mass spectrometry and NMR spectroscopy before and after biodegradation by a *Rhodococcus rhodochrous* strain, *Chemosphere* **2017**, *184*, 366–374.
- [27] F. Kawai, Microbial degradation of polyethers, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *58*, 30–38.
- [28] N. Katsumi, T. Kusube, S. Nagao, H. Okochi, Accumulation of microcapsules derived from coated fertilizer in paddy fields, *Chemosphere* **2021**, *267*, 129–185.
- [29] J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. Ackart, W. D. Niegisch (Eds.) *Polymers and Ecological Problems*, Plenum Press, New York, **1973**.
- [30] J. R. Haines, M. Alexander, Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes, *Appl. Microbiol.* **1974**, *28*, 1084–1085.
- [31] a) E. Chiellini, A. Corti, G. Swift, Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 341–351; b) F. Kawai, M. Watanabe, M. Shibata, S. Yokoyama, Y. Sudate, S. Hayashi, Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86*, 105–114.
- [32] R. J. Larson, E. A. Bookland, R. T. Williams, K. M. Yocom, D. A. Saucy, M. B. Freeman, G. Swift, Biodegradation of acrylic acid polymers and oligomers by mixed microbial communities in activated sludge, *J. Environ. Polym. Degrad.* **1997**, *5*, 41–48.
- [33] M. R. Timmins, R. W. Lenz, P. J. Hocking, R. H. Marchessault, R. C. Fuller, Effect of tacticity on enzymatic degradability of poly(β -hydroxybutyrate), *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1193–1215.
- [34] R.-S. Rose, K. H. Richardson, E. J. Latvanen, C. A. Hanson, M. Resmini, I. A. Sanders, Microbial Degradation of Plastic in Aqueous Solutions Demonstrated by CO₂ Evolution and Quantification, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 1–13.
- [35] E. Chiellini, A. Corti, G. Del Sarto, S. D'Antone, Oxo-biodegradable polymers – Effect of hydrolysis degree on biodegradation behaviour of poly(vinyl alcohol), *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 3397–3406.
- [36] Europäisches Komitee für Normung, DIN EN ISO 9439 Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium, **2000**.

- [37] S. RameshKumar, P. Shaiju, K. E. O'Connor, R. B. P, Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends, *Curr. Opin. Green Sustain* **2020**, *21*, 75–81.
- [38] A. Steinbüchel, M. Hofrichter, T. Koyama, Y. Doi, E. J. Vandamme, S. R. Fahnestock, S. Matsumura (Eds.) *Biopolymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [39] E. Beran, S. Hull, M. Steininger, The Relationship Between the Chemical Structure of Poly(alkylene glycol)s and Their Aerobic Biodegradability in an Aqueous Environment, *J. Environ. Polym. Degrad.* **2013**, *21*, 172–180.
- [40] a) J. R. Haines, M. Alexander, Microbial degradation of polyethylene glycols, *Appl. Microbiol.* **1975**, *29*, 621–625; b) N. Obradors, J. Aguilar, Efficient biodegradation of high-molecular-weight polyethylene glycols by pure cultures of *Pseudomonas stutzeri*, *Appl. Environ. Microbiol.* **1991**, *57*, 2383–2388; c) M. Takeuchi, F. Kawai, Y. Shimada, A. Yokota, Taxonomic Study of Polyethylene Glycol-Utilizing Bacteria: Emended Description of the Genus *Sphingomonas* and New Descriptions of *Sphingomonas macrogoltabidus* sp. nov., *Sphingomonas sanguis* sp. nov. and *Sphingomonas terrae* sp. nov., *Syst. Appl. Microbiol.* **1993**, *16*, 227–238.
- [41] a) E. L. Fincher, W. J. Payne, Bacterial Utilization of Ether Glycols, *Appl. Microbiol.* **1962**, *10*, 542–547; b) D. F. Dwyer, J. M. Tiedje, Metabolism of polyethylene glycol by two anaerobic bacteria, *Desulfovibrio desulfuricans* and a *Bacteroides* sp, *Appl. Environ. Microbiol.* **1986**, *52*, 852–856.
- [42] M. M. Cruthfield, V. D. Papanu, C. B. Warren, US4144226.
- [43] J. Ulbricht, R. Jordan, R. Luxenhofer, On the biodegradability of polyethylene glycol, polypeptoids and poly(2-oxazoline)s, *Biomaterials* **2014**, *35*, 4848–4861.
- [44] J. A. Duine, F. Kawai (Eds.) *Biochemical principles and mechanisms of biosynthesis and biodegradation of biopolymers. Enzymes involved in the bacterial degradation of polyethylene glycols*, Wiley-VCH Verlag, **1998**.
- [45] B. Schink, Microbial degradation of natural and of new synthetic polymers, *FEMS Microbiol. Lett.* **1992**, *103*, 311–316.
- [46] A. Jongejan, J. A. Jongejan, J. A. Duine, Homology model of the quinohaemoprotein alcohol dehydrogenase from *Comamonas testosteroni*, *Protein Eng.* **1998**, *11*, 185–198.
- [47] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2004**.
- [48] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [49] A. R. F. Klatte, US1241738 A.
- [50] V. R. Sastri (Ed.) *Engineering Thermoplastics: Acrylics, Polycarbonates, Polyurethanes, Polyacetals, Polyesters, and Polyamides*, **2010**.
- [51] a) Polymerization of monomers with organic peroxides, *Pergan The Peroxide Company*; b) I. I. Gerus, O. A. Balabon, S. V. Pazenok, N. Lui, I. S. Kondratov, K. V. Tarasenko, E. N. Shaitanova, V. E. Ivasyshyn, V. P. Kukhar, Synthesis and Properties of Polyfunctional Cyclic β -Alkoxy- α,β -Unsaturated Ketones Based on 4-Methylene-1,3-dioxolanes, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 3853–3861; c) Polymerdatabase aufgerufen am 19.12.2022, "Required temperature for one hour and ten hours half-live".
- [52] a) A.S. Sarac, Redox polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 1149–1204; b) A. Arar, A. A. Mousawi, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, Peroxide-free redox initiating systems for polymerization in mild conditions, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 1816–1822; c) A. Reyhani, T. G. McKenzie, Q. Fu, G. G. Qiao, Redox-Initiated Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 479.
- [53] I. M. Kolthoff, I. K. Miller, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium 1, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3055–3059.
- [54] Georg Thieme Verlag (Ed.) *RÖMPP Lexikon Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2014**.

- [55] K. de Smit, Y. W. Marien, K. M. van Geem, P. H. M. van Steenberge, D. R. D'hooge, Connecting polymer synthesis and chemical recycling on a chain-by-chain basis: a unified matrix-based kinetic Monte Carlo strategy, *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 1909–1928.
- [56] W. J. Bailey, Z. Ni, S. R. Wu, Free radical ring-opening polymerization of 4,7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane, *Macromolecules* **1982**, *15*, 711–714.
- [57] W. J. Bailey, Z. Ni, S.-R. Wu, Synthesis of poly- ϵ -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*, 3021–3030.
- [58] McElvain, S. M.; Curry, M. J., Ketene acetals; 2-methylene-1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3781–3786.
- [59] W. J. Bailey P.-Z. Feng, *ACS Polym. Prepr.* **1987**, 154.
- [60] M. Goodman, A. Abe, Coupled vinyl and acetal ring-opening polymerization, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1964**, *2*, 3471–3490.
- [61] F. Sanda, T. Takata, T. Endo, Synthesis and radical polymerization of spiroorthocarbonates bearing exo-methylene groups, *Macromolecules* **1993**, *26*, 737–743.
- [62] R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, A Synthesis of Vinylcyclopropane, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3595–3597.
- [63] T. Endo, W. J. Bailey, Radical ring-opening polymerization of 3,9-dimethylene-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5,5] undecane, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1975**, *13*, 193–195.
- [64] R. A. Evans, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, New Free-Radical Ring-Opening Acrylate Monomers, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7935–7937.
- [65] M. S. Gong, S.-I. Chang, Synthesis and polymerization of 2-methoxy-4-methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *1989*, 201–205.
- [66] T. E. Y. Hiraguri, Preparation and Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Substituted-4-Methylene-1,3-Dioxolanes, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1989**, *1989*, 4403–4411.
- [67] I. Cho, B.-G. Kim, Y.-C. Park, C.-B. Kim, M.-S. Gong, Photoinitiated free-radical ring-opening polymerization of 2-phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 141–146.
- [68] C.-Y. Pan, Z. Wu, W. J. Bailey, Preparation and polymerization of 2-phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane, *J. Polym. Sci. C Polym. Lett. Ed. (Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition)* **1987**, *25*, 243–248.
- [69] C.-Y. Pan, Z. Wu, Q.-R. Zhu, W. J. Bailey, Copolymerization of 2-Phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane with Methyl Methacrylate and Acrylonitrile, *J. Macromol. Sci. A - Chemistry* **1988**, *25*, 27–40.
- [70] Y. Hiraguri, T. Endo, Synthesis and radical polymerization of 2-methylene-1,4-dioxaspiro-6,7-8,9-dibenzo[4.4]nona-6,8-diene, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 2881–2883.
- [71] J. Park, T. Yokozawa, T. Endo, Cationic ring-opening polymerization of 2-isopropenyl-4-methylene-1,3-dioxolane, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1141–1145.
- [72] W. Z. P. Caiyuan, Spontaneous Copolymerization of 4-Methylene-1,3-Dioxolane derivatives with acrylonitrile and substituent effect, *Chinese J. Polym. Sci.* **1988**, *1988*, 266–273.
- [73] M.-K. Park, B.-K. Kim, M.-S. Gong, I. Cho, Photoinitiated Free Radical Polymerization of 2-Phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane, *Polymer (Korea)* **1991**, *1991*, 201–206.
- [74] D. H. Yoon, Y.-C. Park, C. B. Kim, J. K. Yang, M. S. Gong, Syntheses and Radical Polymerization of 2-(p-Substituted phenyl)-4-Methylene-1,3-Dioxolane Derivates, *Polym. Korea* **1990**, *1990*, 82–87.
- [75] H. J. Dietrich, Polymerization of 2-(chlorinated methyl)-4-methylene-1,3-dioxolanes, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1968**, *6*, 2255–2264.
- [76] T.-M. Kim, Y. Kim, M.-S. Gong, Ring-opening polymerization of 4-methylene-1,3-dioxolane derivatives with tungsten hexachloride, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 639–645.

- [77] S.-J. Lee, J.-K. Park, M.-S. Gong, Polymerization of 4-Methylene-1,3-dioxolane Derivatives, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *27*, 769-773.
- [78] Y. Hiraguri, T. Endo, Preparation and radical ring-opening polymerization of 2-substituted-4-methylene-1,3-dioxolanes, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1989**, *27*, 4403-4411.
- [79] F. Yusifli, G. A. Ramazanov, A. M. Guliyev, Synthesis and Radical Polymerization of Cycloalkyl-substituted Methylenedioxolanes, *Chem. Prob.* **2020**, *18*, 222-228.
- [80] L. F. Sun, R. X. Zhuo, Z. L. Liu, Synthesis and enzymatic degradation of 2-methylene-1,3-dioxepane and methyl acrylate copolymers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2898-2904.
- [81] H. Fukuda, M. Hirota, T. Endo, Relationship between reaction rates and NMR chemical shifts in the reaction of cyclic ketene acetals with methanol, *Tetrahedron Lett* **1986**, *27*, 1587-1590.
- [82] L. Ren, C. Speyerer, S. Agarwal, Free-Radical Copolymerization Behavior of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Methacrylic Acid via the in Situ Generation of 3-Methyl-1,5-dihydrobenzo[e][1,3]dioxepin-3-yl Methacrylate and 2-(Acetoxymethyl)benzyl Methacrylate, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7834-7841.
- [83] Brian Capon, Ashim Kumar Ghosh, The Detection of Hemioorthoesters in the Hydration of Ketene Acetals and the Mechanism of Their Breakdown, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 1765-1768.
- [84] P. C. Zhu, J. Lin, C. U. Pittman, Preparation of monoacetylated diols via cyclic ketene acetals, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5729-5731.
- [85] J. V. S. Mathur, DE69200350T2.
- [86] E. Taskinen, M.-L. Pentikäinen, ¹³C NMR study of the structures of some acyclic and cyclic ketene acetals, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2365-2370.
- [87] S. Reddy Mothe, J. S. J. Tan, L. R. Chennamaneni, F. Aidil, Y. Su, H. C. Kang, F. C. H. Lim, P. Thoniyot, A systematic investigation of the ring size effects on the free radical ring-opening polymerization (rROP) of cyclic ketene acetal (CKA) using both experimental and theoretical approach, *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 1728-1738.
- [88] W. J. Bailey, T. Endo, B. Gapud, Y.-N. Lin, Z. Ni, C.-Y. Pan, S, E. Shaffer, S.-R. Wu, N. Yamazaki, K. Yonezawa, Synthesis of Functionally-Terminated Oligomers by Free Radical Ring-Opening Polymerization, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, *1984*, 979-995.
- [89] J.-B. Lena, A. W. Jackson, L. R. Chennamaneni, C. T. Wong, F. Lim, Y. Andriani, P. Thoniyot, A. M. van Herk, Degradable Poly(alkyl acrylates) with Uniform Insertion of Ester Bonds, Comparing Batch and Semibatch Copolymerizations, *Macromolecules* **2020**, *53*, 3994-4011.
- [90] a) A. Tardy, N. Gil, C. M. Plummer, D. Siri, D. Gimes, C. Lefay, Y. Guillauneuf, The Radical Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals Revisited: An Experimental and Theoretical Study, *ChemRxiv* **2020**; b) F. Mehner, M. Geisler, K. Arnhold, H. Komber, J. Gaitzsch, Structure-Property Relationships in Polyesters from UV-Initiated Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane (MDO), *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 7891-7902.
- [91] C. Zhu, S. Denis, J. Nicolas, A Simple Route to Aqueous Suspensions of Degradable Copolymer Nanoparticles Based on Radical Ring-Opening Polymerization-Induced Self-Assembly (rROPISA), *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 1875-1888.
- [92] T. Miyagawa, F. Sanda, T. Endo, Radical Copolymerization Behavior of 2,2-Dimethyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-one with Common Monomers, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1602-1605.
- [93] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, The captodative effect, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148-154.
- [94] H. Tanaka, Y. Kikukawa, T. Kameshima, T. Sato, T. Ota, Effect of solvent and Lewis acid on radical and thermal polymerizations of captodative substituted acrylates, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 535-538.

- [95] F. Pinzhen, Synthesis and free Radical Polymerization of 2-Oxo-3-Methylene-5-Phenyl-1,4-Dioxan, *Chinese J. Polym. Sci.*, **1993**, 153–157.
- [96] W. J. Bailey, J. L. Chou, P.-Z. Feng, B. Issari, V. Kuruganti, L.-L. Zhou, Recent Advances in Free-Radical Ring-Opening Polymerization, *J. Macromol. Sci. A* **1988**, *25*, 781–798.
- [97] Y. Kohsaka, Y. Matsumoto, T. Zhang, Y. Matsushashi, T. Kitayama, α -exomethylene lactone possessing acetal-ester linkage: Polymerization and postpolymerization modification for water-soluble polymer, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2016**, *54*, 955–961.
- [98] T. Miyagawa, F. Sanda, T. Endo, Synthesis and radical polymerization of 5-methylene-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-one, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1861–1865.
- [99] H. O. L. Fischer, E. Baer, L. Feldmann, Über Enolderivate des Acetols und Methyl-glyoxals, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1930**, *63*, 1732–1744.
- [100] William O Kenyon, Jr. Thomas F. Murray, US2415638.
- [101] William O Kenyon, Jr. Thomas F. Murray, US2382640.
- [102] Milton R. Radcliffe, Glen Rock N. J., William G. Mayes, US 2445733.
- [103] H. Fukuda, M. Hirota, Y. Nakashima, Spontaneous copolymerization of 4-methylene-1,3-dioxolanes with maleic anhydride, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1401–1409.
- [104] Y. Hiraguri, T. Sugizaki, T. Endo, Substituent effects on radical polymerization behavior of 2,2-(4,4'-disubstituted-diphenyl)-4-methylene-1,3-dioxolanes, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1–5.
- [105] S. Morariu, E. C. Buruiana, B. C. Simionescu, Free-radical ringopening polymerization of 2-(o-chlorophenyl)-4-methylene-1,3-dioxolane, *Polym. Bull.* **1993**, *1993*, 7–12.
- [106] a) J. Park, N. Kihara, M. Kobayashi, T. Endo, Cationic polymerization of 2-isopropenyl-4-methylene-1,3-dioxolane in the presence of nucleophilic compounds, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 199–201; b) J. Park, N. Kihara, T. Ikeda, T. Endo, Photoinitiated cationic polymerization of 2-isopropenyl-4-methylene-1,3-dioxolane by benzylsulfonium salt, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1083–1085.
- [107] T. Ishikawa, K. Morino, A. Sudo, T. Endo, Incorporation of ketone groups into poly(4-hydroxystyrene)s main chain by radical copolymerization of 2,2-diphenyl-4-methylene-1,3-dioxorane with O-protected hydroxystyrenes and their photodegradable behavior, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 5142–5151.
- [108] O. S. G. Lagaly, R. Zimehl (Ed.) *Dispersionen und Emulsionen – Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, **2013**.
- [109] C. S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 443–486.
- [110] P. A. Lovell, F. J. Schork, Fundamentals of Emulsion Polymerization, *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396–4441.
- [111] Y. Liu, A. M. Gajewicz, V. Rodin, W.-J. Soer, J. Scheerder, G. Satgurunathan, P. J. McDonald, J. L. Keddie, Explanations for water whitening in secondary dispersion and emulsion polymer films, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2016**, *54*, 1658–1674.
- [112] S. C. Thickett, R. G. Gilbert, Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer* **2007**, *48*, 6965–6991.
- [113] Wacker Chemie AG, "VINNAPAS[®], www.wacker.com", **2023**.
- [114] A. I. Hanopolskyi, V. A. Smaliak, A. I. Novichkov, S. N. Semenov, Autocatalysis: Kinetics, Mechanisms and Design, *ChemSystemsChem* **2021**, *3*, 1–30.
- [115] Y. Hiracuri, Y. Tokiwa, Synthesis of copolymers composed of 2-methylene-1,3,6-trioxocane and vinyl monomers and their enzymatic degradation, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3159–3163.
- [116] a) E. Pines, G. R. Fleming, Proton transfer in mixed water-organic solvent solutions: correlation between rate, equilibrium constant, and the proton free energy of transfer, *J.*

- Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10448–10457; b) E. Rossini, E.-W. Knapp, Proton solvation in protic and aprotic solvents, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1082–1091.
- [117] S. Rubnov, I. Shats, D. Levy, S. Amisar, H. Schneider, Autocatalytic degradation and stability of obidoxime, *J. Pharm. Pharmacol* **1999**, *51*, 9–14.
- [118] J. F. Marlier, N. C. Dopke, K. R. Johnstone, T. J. Wirdzig, A Heavy-Atom Isotope Effect Study of the Hydrolysis of Formamide, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4356–4363.
- [119] a) C. F. Carter, H. Lange, S. V. Ley, I. R. Baxendale, B. Wittkamp, J. G. Goode, N. L. Gaunt, ReactIR Flow Cell: A New Analytical Tool for Continuous Flow Chemical Processing, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 393–404; b) D. A. Foley, C. W. Doecke, J. Y. Buser, J. M. Merritt, L. Murphy, M. Kissane, S. G. Collins, A. R. Maguire, A. Kaerner, ReactNMR and ReactIR as reaction monitoring and mechanistic elucidation tools: the NCS mediated cascade reaction of α -thioamides to α -thio- β -chloroacrylamides, *JOC* **2011**, *76*, 9630–9640; c) J. Meyer-Kirschner, M. Kather, A. Pich, D. Engel, W. Marquardt, J. Viell, A. Mitsos, In-line Monitoring of Monomer and Polymer Content During Microgel Synthesis Using Precipitation Polymerization via Raman Spectroscopy and Indirect Hard Modeling, *Appl. Spectrosc.* **2016**, *70*, 416–426.
- [120] M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff (Eds.) *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1981**.
- [121] M. Peleg, M. D. Normand, M. G. Corradini, The Arrhenius equation revisited, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, *52*, 830–851.
- [122] S. Agarwal, Microstructural Characterisation and Properties Evaluation of Poly (methyl methacrylate-co-ester)s, *Polym. J.* **2007**, *39*, 163–174.
- [123] J.-M. Petit, X. X. Zhu, H and ¹³C NMR Study on Local Dynamics of Poly(vinyl alcohol) in Aqueous Solutions, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2075–2081.
- [124] M. T. Islam, Y. Haldorai, H. van Nguyen, M. N. Islam, C. S. Ra, J.-J. Shim, Controlled radical polymerization of vinyl acetate in supercritical CO₂ catalyzed by CuBr/terpyridine, *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 1088–1094.
- [125] D. H. Volman, R. K. Brinton, Reactions of Free Radicals with Aldehydes. The Reactions of Methyl and t-Butoxy Radicals with Acetaldehyde and Acrolein, *J. Chem. Phys* **1952**, *20*, 1764–1768.
- [126] I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert, Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1629–1640.
- [127] A. S. Shevchuk, V. A. Podgornova, B. F. Ustavshchikov, Synthesis of 1,3-Dioxolane Derivatives from γ -Chlorolactic Acid and Ketones, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 704–706.
- [128] P. P. Kalelkar, G. R. Alas, D. M. Collard, Synthesis of an Alkene-Containing Copoly lactide and Its Facile Modification by the Addition of Thiols, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2609–2617.
- [129] D. I. MaGee, T. C. Mallais, P. D. Mayo, G. M. Strunz, Studies in stereoselective [2+2]-cycloadditions with dichloro ketene, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4153–4161.
- [130] Q. Smith, J. Huang, K. Matyjaszewski, Y.-L. Loo, Controlled Radical Polymerization and Copolymerization of 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-one by ATRP, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5581–5586.
- [131] H. Tanaka, Y. Matsubara, K. Kusunoki, N. Saito, T. Kibayashi, Demonstration of isospecific free radical polymerization of acrylate controlled by conformation and chirality of monomer, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2007–2016.
- [132] E. Taskinen, J. Salmela, K. Haapasaari, Relative thermodynamic stabilities of 2-substituted 4-methylene-1,3-dioxolanes and 4-methyl-1,3-dioxoles, *Struct Chem* **1997**, *8*, 425–433.
- [133] A. S. Sergii Pazenok, WO2013113738A1.
- [134] P. Salomaa, A. Kankaanperä, T. Launosalo, S. J. Cyvin, G. Hagen, Kinetics and Mechanisms of the Acid-Catalyzed Cleavage of 1,3-Dioxoles and Isomeric 4-Alkylidene-1,3-dioxolanes, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2479–2486.

- [135] Y. Hiraguri, T. Endo, Novel synthesis of polyketone via radical ring-opening polymerization of 2,2-diphenyl-4-methylene-1,3-dioxolane, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3779–3780.
- [136] M. Fineman, S. D. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–262.
- [137] F. R. Mayo, F. M. Lewis, Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594–1601.
- [138] A. Tardy, J.-C. Honoré, D. Siri, J. Nicolas, D. Gigmes, C. Lefay, Y. Guillaneuf, A comprehensive kinetic study of the conventional free-radical polymerization of seven-membered cyclic ketene acetals, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 5139–5147.
- [139] W. Huang, B. Jiang, X. Xue, H. Yang, Q. Jiang, US 2018/0371143 A1.
- [140] K. Schmutzler, R. Kakuschke, W.-D. Hergeth, Untersuchungen zur Herausbildung der Molmassenverteilung bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat, *Acta Polym.* **1989**, *40*, 238–242.
- [141] WO 2013/113738 A1.
- [142] J.-Y. Yuan, C.-Y. Pan, “Living” free radical ring-opening copolymerization of 4,7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and conventional vinyl monomers, *Eur. Polym.* **2002**, *38*, 2069–2076.
- [143] T. Gerfaud, Y.-L. Chiang, I. Kreituss, J. A. Russak, J. W. Bode, Enantioselective, Chromatography-Free Synthesis of β 3 -Amino Acids with Natural and Unnatural Side Chains, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 687–696.
- [144] Mettler Toledo, ReactIR™ and ReactRaman™ Data Analysis Training, **2020**.

11 Eidesstattliche Versicherung

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

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. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG).

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

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.

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

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.

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

.....
Ort, Datum, Unterschrift