

Dendritische Copolymere auf der Basis von Milchsäure

Synthese, Charakterisierung und Anwendungsperspektiven

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich 09
Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Carsten Gottschalk
geboren in Bonn

Mainz, 2005

„So eine Arbeit ist eigentlich nie fertig,
man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.“

Johann Wolfgang von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2002 bis November 2005 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgenden Publikationen öffentlich gemacht:

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

1. „New approach to hyperbranched poly(lactide) copolymers” C. Gottschalk, H. Frey *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2003**, 88, 363-364.
2. „Hyperbranched Polylactide Copolymers” C. Gottschalk, H. Frey *Macromolecules* **2005**, eingereicht.
3. „Aliphatic Hyperbranched Copolyesters by Combination of ROP and AB₂-Polycondensation” M. Smet, C. Gottschalk, S. Skaria, H. Frey *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2421.
4. „Miscibility of Blends of linear Poly(L-lactide) with Dendritic (L)-lactide Copolyesters” M. Zuideveld, C. Gottschalk, H. Kropfinger, R. Thomann, H. Frey *Biomacromolecules* **2005**, eingereicht.
5. „Multi-arm star block copolymers based on (L)-lactide with hyperbranched polyglycerol core” C. Gottschalk, E. Barriau, H. Frey *Macromolecules* **2005**, in Vorbereitung.
6. „Crystallization Behaviour and Morphologies of Dendritic (L)-lactide Copolyesters” H. Kropfinger, C. Gottschalk, R. Thomann, H. Frey *Macromolecules* **2005**, in Vorbereitung.

Vorträge:

1. „Combined ROP/AB₂-Polycondensation: A Versatile Strategy for Branched Polyesters” H. Frey, S. Skaria, C. Gottschalk, M. Ursu, I.T. Neuner, *Polycondensation*, Hamburg, September 2002.

Poster:

1. „Synthesis and Properties of Hyperbranched Polylactide Copolymers” C. Gottschalk, H. Frey, *Polycondensation*, Hamburg, September 2002.
2. „New Approach to Hyperbranched Polylactide Copolymers” C. Gottschalk, H. Frey, *ACS Spring Meeting*, New Orleans, USA, März 2003.
3. „Dendritic Biodegradable Polyesters by Combined Ring-opening and Branching Polycondensation” C. Gottschalk, I.T. Neuner, M. Ursu, H. Frey, *3rd International Dendrimer Symposium*, Berlin, September 2003.
4. „Synthesis and Properties of Dendritic Polylactide Copolymers” C. Gottschalk, R. Thomann, H. Frey, *Makromolekulares Kolloquium*, Freiburg, Februar 2004.
5. „Cocrystallization in Blends of dendritic PLLA with linear PLLA” C. Gottschalk, M. Ursu, H. Kropfinger, R. Thomann, H. Frey, *International Workshop on Branched Polymers for Performance*, Williamsburg, USA, Mai 2004.
6. „Dendritic Polylactide Copolymers by Combined Ring-opening and Branching Polycondensation” V. Istratov, C. Gottschalk, H. Frey, V. Vasnev, S. Vinogradova, *Modern Trends in Organoelemt and Polymer Chemistry*, Moskau, Russland, Mai 2004.
7. „Synthesis and Properties of Hyperbranched Copoly lactides” V. Istratov, C. Gottschalk, H. Frey, *MACRO 2004 – 40th IUPAC World Polymer Congress*, Paris, Frankreich, Juli 2004.
8. „Synthesis and Crystallization Behaviour of dendritic Polylactide Copolyester” C. Gottschalk, M. Ursu, H. Kropfinger, R. Thomann, H. Frey, *Workshop SFB 625: From Single Molecules to Supramolecular Structures*, Mainz, Oktober 2004.
9. „Synthese und Kristallisationsverhalten dendritischer Polylactid-Copolyester” C. Gottschalk, R. Thomann, H. Frey, *Workshop MWFZ*, Mainz, April 2005.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Bioabbaubare Polymere	2
1.2. Bioabbaubare Polyester	5
1.3. Polylactid	7
1.3.1. Monomere	8
1.3.2. Polymerisation	9
1.3.3. Verzweigte Polylactide	12
1.4. Hyperverzweigte Polymere	14
1.4.1. Theoretische Betrachtung des Verzweigungsgrads	16
1.4.2. Hyperverzweigte aliphatische Polyester	19
2. Aufgabenstellung	22
2.1. Verzweigte Polylactidcopolyester	22
2.2. Neue Katalysatoren in der Lactidpolymerisation	23
2.3. Kristallisation und Morphologie verzweigter Polylactidcopolyester	23
2.4. Blends aus PLLA und verzweigten Polylactidcopolyester	24
2.5. PLA-Sterne auf Basis hyperverzweigter Polyglycerinkerne	24
3. Synthese verzweigter Polylactidcopolyester durch Copolymerisation von Lactid mit AB₂-Comonomeren	26
3.1. Sn(Oct) ₂ -katalysierte Lactidpolymerisation	28
3.2. Copolymerisation von Lactid mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Buttersäure (BHB)	30
3.2.1. NMR-Charakterisierung	31
3.2.2. Molekulargewichtsbestimmung	40
3.2.3. Thermische Eigenschaften	44
3.2.4. Resümee	47
3.3. Copolymerisation von Lactid mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Propionsäure (BHP)	48
3.3.1. NMR-Charakterisierung	48
3.3.2. Molekulargewichtsbestimmung	50
3.3.3. Resümee	51
3.4. Copolymerisation von Lactid mit N,N-(Dihydroxyethyl)-Glycin (Bicin)	51
3.4.1. NMR-Charakterisierung	52

3.4.2.	Molekulargewichtsbestimmung	54
3.4.3.	Resümee	55
3.5.	Zusammenfassende Diskussion	55
4.	Neue Katalysatoren für die Lactidpolymerisation	57
4.1.	HfCl ₄ (THF) ₂ -katalysierte Ringöffnungspolymerisation von Lactid	58
4.1.1.	Synthese	58
4.1.2.	NMR-Charakterisierung	60
4.1.3.	Molekulargewichtsbestimmung	62
4.1.4.	Thermische Eigenschaften	63
4.1.5.	Resümee	64
4.2.	Diphenylammoniumtriflat-katalysierte ROP von Lactid	65
4.2.1.	Synthese	65
4.2.2.	NMR-Charakterisierung	66
4.2.3.	Molekulargewichtsbestimmung	67
4.2.4.	Resümee	68
4.3.	Copolymerisation von Lactid mit BHB	69
4.4.	Zusammenfassende Diskussion	71
5.	Kristallisation und Morphologie verzweigter Poly lactidcopolyester	72
5.1.	Grundlagen der Polymerkristallisation	72
5.1.1.	Kristallisation von Polylactid	74
5.2.	Charakterisierungsmethoden	77
5.2.1.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	77
5.3.	Kristallisation verzweigter PLLA-Copolyester	79
5.3.1.	Nukleierung und Kristallwachstum	80
5.3.2.	Wärme flu ß kalorimetrie (DSC)	83
5.3.3.	Resümee	85
5.4.	Morphologie verzweigter PLLA-Copolyester	86
5.4.1.	Lichtmikroskopische Charakterisierung	86
5.4.2.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	90
5.4.3.	Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	94
5.4.4.	Resümee	95
5.5.	Stereokomplexbildung	95

5.5.1. Stereokomplexbildung zwischen PLLA und verzweigten PLA-Copolyestern	98
5.5.2. Resümee	102
5.6. Zusammenfassende Diskussion	102
6. Blends aus Poly(L-Lactid) und verzweigten Polyactidcopolyestern	104
6.1. Polylactidblends	105
6.2. Herstellung der PLLA/PLLB-Blends	106
6.3. Mischungsverhalten der PLLA/PLLB-Blends	107
6.3.1. Thermische Charakterisierung	108
6.3.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	113
6.3.3. Resümee	115
6.4. Kristallisation und Morphologie der PLLA/PLLB-Blends	115
6.4.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	116
6.4.2. Lichtmikroskopische Charakterisierung	117
6.4.3. Dynamische Viskosität	122
6.4.4. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	123
6.4.5. Resümee	124
6.5. Mechanische Eigenschaften der PLLA/PLLB-Blends	124
6.5.1. Charakterisierungsmethoden	125
6.5.2. Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)	129
6.5.3. Zug-Dehnungs-Versuche	130
6.5.4. Resümee	131
6.6. Zusammenfassende Diskussion	131
7. PLA-Sterne auf Polyglycerinbasis	132
7.1. Polyglycerin	133
7.2. PLA-Sterne mit Polyglycerinkern	134
7.2.1. Synthese der PLA-Sterncopolymere	135
7.2.2. Molekulare Charakterisierung der PLA-Sterncopolymere	138
7.3. Thermische Eigenschaften der Sterncopolymere	151
7.4. Amphiphile Multiarm-Sterncopolymere als molekulare Nanokapseln	153
7.5. Zusammenfassende Diskussion	158

8. Zusammenfassung und Ausblick	159
8.1. Synthese verzweigter Poly lactid copolyester	159
8.2. Neue Katalysatoren in der Lactidpolymerisation	162
8.3. Kristallisation und Morphologie verzweigter Poly lactid copolyester	164
8.4. Blends aus PLLA und verzweigten Poly lactid copolyestern	167
8.5. PLA-Sterne auf Basis hyperverzweigter Poly glycerinkerne	169
9. Experimenteller Teil	173
9.1. Allgemeines	173
9.2. Charakterisierungsmethoden	175
9.3. Synthese von Diphenylammoniumtriflat	178
9.4. Kondensation von Milchsäure	179
9.5. Polymerisation von Lactid	180
9.5.1. Lactidpolymerisation mittels Sn(Oct) ₂	180
9.5.2. Lactidpolymerisation mittels HfCl ₄ (THF) ₂	180
9.5.3. Lactidpolymerisation mittels DPAT	181
9.6. Copolymerisation von L-Lactid mit BHB	182
9.6.1. Copolymerisation mittels Sn(Oct) ₂	183
9.6.2. Copolymerisation mittels HfCl ₄ (THF) ₂	184
9.6.3. Copolymerisation mittels DPAT	185
9.7. Copolymerisation von L-Lactid mit BHP	186
9.8. Copolymerisation von L-Lactid mit Bicin	187
9.9. Synthese der PLA-Sterne	188
10. Literatur	191
11. Anhang	199

Abkürzungen und Symbole

AB _m	Monomer mit einer A- und m B-Gruppen
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
BHB	2,2-Bis(hydroxymethyl)buttersäure
BHP	2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure
Bicin	N,N-(Dihydroxyethyl)-Glycin
BR	Bengalrosa
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
COSY	correlated spectroscopy
δ	chemische Verschiebung
ΔC _p	Änderung der Wärmekapazität
ΔH _m	Schmelzenthalpie
DB	Verzweigungsgrad (degree of branching)
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DPAT	Diphenylammoniumtriflat
DP _n	Polymerisationsgrad
\overline{DP}_s	mittlere lineare Kettensegmentlänge
DSC	Wärme flu ß kalorimetrie (differential scanning calorimetry)
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
et al.	und Mitarbeiter
exp.	experimentell
FDA	Food and Drug Administration
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HMQC	heteronuclear multiple-quantum correlation
KR	Kongorot
LM	Lösungsmittel
MALDI-TOF	matrix-assisted laser desorption ionization – time of flight

M_n	zahlenmittlere Molmasse
MO	Methylorange
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_w/M_n	Polydispersität
η'	dynamische Viskosität
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
OLLA	Oligo(L-Lactid)
$P(G_xLLA_y)$	Sternpolymer aus PG_x und L-Lactid (y ist die mittlere Armlänge)
PAMAM	Polyamidoamin
PBT	Polybutylenterephthalat
PCL	Poly(ϵ -Caprolacton)
PDLA	Poly(D-Lactid)
PDLLA	Poly(D,L-Lactid)
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenerephthalat
PG	Polyglycerin
PG_x	Polyglycerin mit dem Polymerisationsgrad x
PHB	Poly[(R)-3-hydroxybutyrat]
PLA	Poly lactid
PLLA	Poly(L-Lactid)
PLLA/PLLBX-Y/Z	Blend aus $Y\%$ PLLA und $Z\%$ PLLBX
PLLBX	$P(LLA_x-co-BHB_y)$
PLLGX	$P(LLA_x-co-Bicin_y)$
PLLPX	$P(LLA_x-co-BHP_y)$
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PVAc	Polyvinylacetat
PVAL	Polyvinylalkohol
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung

T	Temperatur
$\tan\delta$	Verlustfaktor
T_c	Kristallisationstemperatur
TEM	Transmissionselektronen Mikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
theor.	theoretisch
T_m	Schmelztemperatur
TMP	1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan
UV/VIS	Ultraviolett/sichtbar
vgl.	vergleiche
VPO	Dampfdruckosmose (vapour pressure osmometry)
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
x_{AB}	Molenbruch des AB-Monomers
X_c	Kristallisationsgrad

1. Einleitung

Die limitierte Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe – die mit konventionellen Techniken förderbaren Erdöl- und Erdgasreserven werden zur Zeit als ausreichend für die nächsten 40 Jahre geschätzt^[1] – die klimatischen Folgen für das Weltklima durch die Freisetzung des Treibhausgases CO₂ aus fossilen Rohstoffen und die Problematik steigender Abfallberge durch den langsamen Abbau deponierter Kunststoffe forcierten in den letzten Jahren die Suche nach Alternativen zu den vorhandenen Massenkunststoffen. Da das seit Beginn der 1990er Jahre etablierte Kunststoff-Recycling alleine nicht in der Lage ist, diese Probleme zu lösen, zeichnet sich ein zunehmendes Interesse an bioabbaubaren Polymeren ab. Im Mittelpunkt stehen hierbei die biologisch abbaubaren Werkstoffe (BAW), welche aus pflanzlichen Rohstoffen erzeugt und nach ihrer Nutzung durch Kompostierung entsorgt werden können. Als Vorbild dient die geschlossene Kreislaufwirtschaft der Natur, welche die durch Photosynthese gebildeten organischen Materialien durch mikrobiellen Abbau wieder in die Ausgangsstoffe Kohlendioxid und Wasser spaltet. Eine schematische Darstellung dieses „natürlichen“ Stoffkreislaufs wird in Abbildung 1.1 gezeigt.

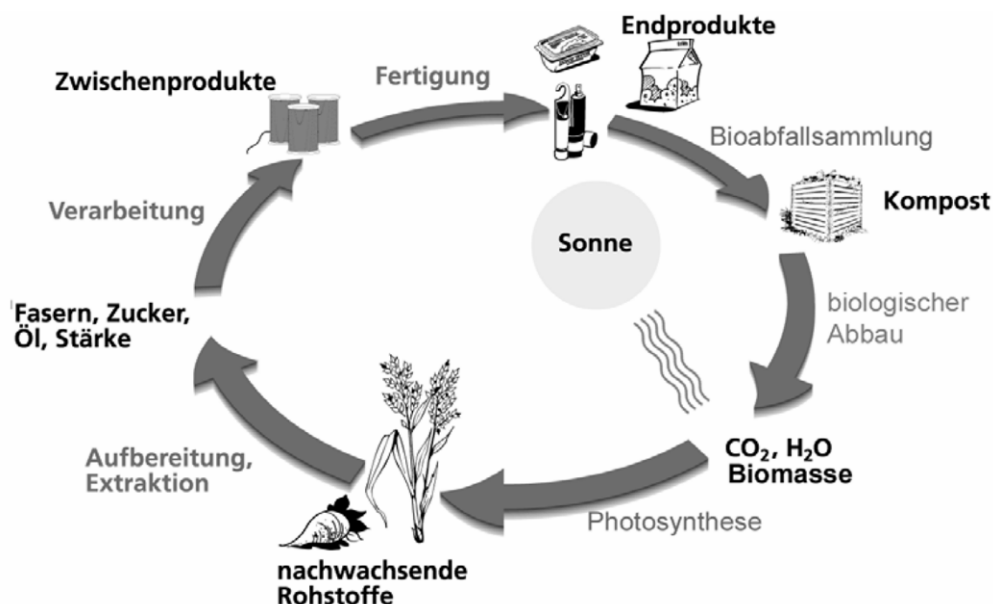


Abbildung 1.1: Schematischer Stoffkreislauf für aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte, biologisch abbaubare Werkstoffe.^[2]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verzweigte Polyester auf Polylactidbasis synthetisiert und charakterisiert. Dieses Kapitel soll einen Überblick über biologisch abbaubare Polymere, insbesondere über Polylactid und über die Theorie zu verzweigten Polymerstrukturen geben.

1.1. Bioabbaubare Polymere

Unter bioabbaubaren Polymeren versteht man auf natürlichen Rohstoffen sowie auf petrochemischen Monomeren basierende Makromoleküle, welche unter natürlichen Bedingungen in für die Umwelt unbedenkliche Substanzen, wie zum Beispiel Wasser und Kohlendioxid, abgebaut werden.^[3] Die biologische Abbaubarkeit wird seit 1998 durch die Deutsche Industrienorm zur „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“ (DIN V 54900) definiert.^[4] Zur Erfüllung dieser Norm müssen im Laborversuch innerhalb von maximal sechs Monaten mindestens 60% des organischen Kohlenstoffs umgesetzt und in einer Kompostieranlage außerdem über 90% des Kunststoffes innerhalb von drei Monaten zu Bruchstücken von <2 mm abgebaut werden. Weiterhin müssen die Verwertungseigenschaften der erhaltenen Komposte sowie ihre Ökotoxizität gegenüber Sommergerste, Regenwurm und Daphnien untersucht werden.

Bei dem Abbau der Polymere handelt es sich um einen zweistufigen Prozeß. Die am Abbau beteiligten Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, u.ä.) scheiden Enzyme aus, welche die Polymere zu niedermolekularen Bruchstücken, teilweise bis zu den Monomeren, hydrolysieren. Dabei greifen die Enzyme in einem Grenzflächenprozeß die Polymeroberfläche an, so daß die Polymerketten nach einem Endo-Mechanismus statistisch gespalten werden, d.h. die Kettenspaltung erfolgt sowohl innerhalb der Polymerkette wie auch an den Kettenenden.^[5,6] Die erzeugten wasserlöslichen, niedermolekularen Bruchstücke können nun von den Zellen resorbiert und dort zu Kohlendioxid, Wasser und Humus abgebaut werden.^[7,8] In Abbildung 1.2 ist der Kunststoffabbau schematisch dargestellt.

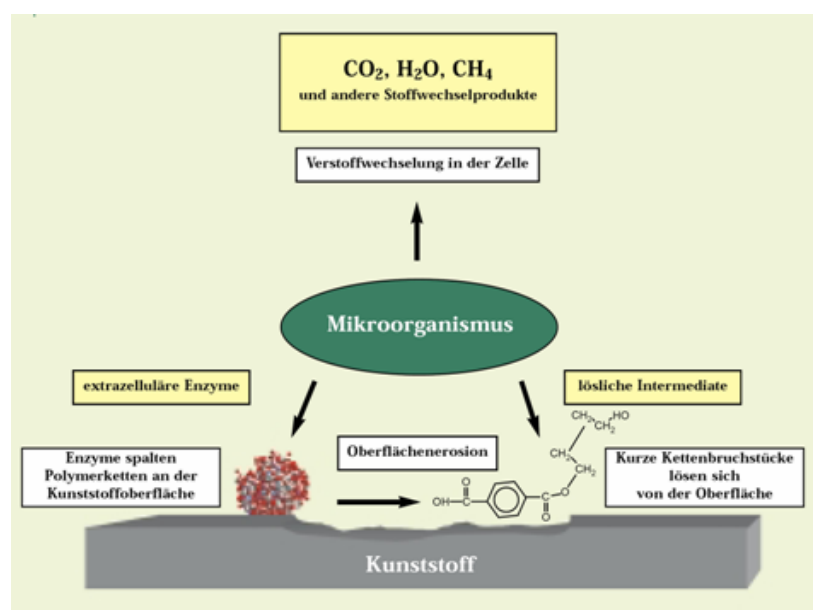


Abbildung 1.2: Mechanismus des Kunststoffabbaus.^[8]

Während bioabbaubare Polymere schon seit den 1970er Jahren in der Medizintechnik eingesetzt werden, wo sie in Form von Wundabdeckungen (Abb. 1.3 b),^[9-15] chirurgischen Fäden,^[12-14] Knochenschrauben (Abb. 1.3 a),^[13-17] Implantaten^[12-15,17-19] und Trägermaterial oder Freisetzungsmatrix für Wirkstoffe^[11-13,15,17,20-22] Verwendung finden, konnten sie sich in anderen Bereichen, wie zum Beispiel dem Verpackungssektor, aufgrund technologischer Probleme und zu hoher Produktionskosten zunächst nicht etablieren.^[23]

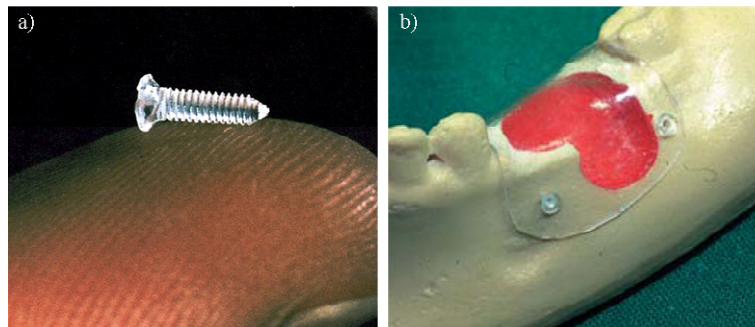


Abbildung 1.3: a) Knochenschraube aus PLLA^[15] und b) Wundabdeckung aus PLA, welche mit biodegradablen Ministiften fixiert wurde.^[14]

Durch die Entwicklung kostengünstiger Herstellungsverfahren und der Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften werden sich bioabbaubare Polymere in unterschiedlichen Anwendungsgebieten als Alternativen zu den herkömmlichen Massenkunststoffen verwenden lassen. Beispielsweise betreibt CargillDow seit 2002 in Blair, Nebraska, eine Anlage mit 140.000 t Jahreskapazität, in der ausgehend von Maisstärke Polylactid (PLA) hergestellt wird und unter den Handelsnamen NatureWorks™ und Ingeo™ unter anderem zu Verpackungsmaterialien, Folien und Fasern verarbeitet wird (Abb. 1.4).^[7,24-29] CargillDow bietet das PLA zurzeit für unter 2,20 € pro kg an (bei einer Abnahme von 20 t) und möchte in den nächsten Jahren den Preis für Polyethylenterephthalat (PET; 1,00 bis 1,50 € pro kg) erreichen.^[7,24]



Abbildung 1.4: a) Getränkebecher aus PLA (NatureWorks™)^[29] und b) Matratze, Kopfkissen und Bettdecke aus Ingeo™-Fasern.^[24]

Bioabbaubare Polymere lassen sich in drei Kategorien unterteilen, welche im folgenden kurz aufgeführt sind:^[3]

a) von Mikroorganismen produzierte Polymere:

Hierzu zählen in der Hauptsache Polyester, welche sich von erneuerbaren bioorganischen Ressourcen (z.B.: Stärke, Fette) ableiten. So wird Poly[(R)-3-hydroxybutyrat] (PHB), ein bioabbaubarer und biokompatibler Thermoplast, in einer Sequenz von drei enzymatischen Reaktionen aufgebaut. Ausgehend vom Acetyl-Coenzym A wird im Rahmen der Fettsäure-Synthetase das 3-Oxobutansäure-Coenzym A gebildet. Dieses wird dann im zweiten Schritt von der sogenannten Reductase zum Alkohol reduziert. Anstatt die Reduktion bis zum Butansäureester weiterzuführen, beginnt an dieser Stelle der dritte enzymatische Reaktionsschritt. In diesem katalysiert das Enzym PHA Polymerase die Polymerisation zum PHB.^[30,31] Obwohl aufgrund der Vielfalt an Hydroxy-Carbonsäuren viele unterschiedliche Polymere zugänglich sind, wird ihre Produktion im technischen Maßstab wegen zu hoher Kosten selten durchgeführt.

b) natürliche Polysaccharide und andere Biopolymere:

In diese Kategorie lassen sich Cellulose, Stärke und Glycogen als Vertreter natürlicher Polysaccharide, sowie Proteine und Polynucleotide (DNA, RNA) einordnen. Polysaccharide können preisgünstig im großen Maßstab produziert werden. Jedoch sind sie nicht plastifizierbar, so daß sie chemisch modifiziert (z.B. Nitrierung von Cellulose) und/oder in Blends mit synthetischen bioabbaubaren Polymeren (Bsp. PLA/Stärke,^[32] Poly(ϵ -caprolacton)/Cellulose-Ester^[33]) eingearbeitet werden müssen, weswegen ihre Verwendung noch stark eingeschränkt ist.

c) Synthetische Polymere:

Das große Interesse an synthetischen bioabbaubaren Polymeren basiert auf der Tatsache, daß es möglich ist, eine Vielzahl an Polymeren mit für bestimmte Anwendungen maßgeschneiderten Eigenschaften zu synthetisieren und sie der Massenproduktion zugänglich zu machen. Die bekanntesten Polymere in dieser Kategorie sind aliphatische Polyester, wie Poly(ϵ -caprolacton) und Poly(L-Lactid), welche bereits kommerziell erhältlich sind. Daneben zählt man auch aromatische Polyester, Polyesteramide, Polyestercarbonate und Polyesterurethane zu dieser Gruppe.

Interessanterweise lässt sich auch bei Polyvinylalkohol (PVAL) eine biologische Spaltung beobachten.^[34-36] Dieser Umstand ist insofern bemerkenswert, da das Polymerrückgrat von PVAL aus einer reinen Kohlenstoffkette besteht. Somit fehlen in der Hauptkette Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff, welche normalerweise als Angriffspunkte für die Enzyme dienen. PVAL baut über eine enzymatische Oxidation der Hydroxylseitengruppe mit anschließender enzymatischer Spaltung der Hauptkette ab, welche dem Fettabbau analog erfolgt.^[36]

1.2. Bioabbaubare Polyester

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, sind unter den synthetisch zugänglichen bioabbaubaren Makromolekülen vor allem die Polyester von besonderem Interesse für Industrie und Forschung. Eine Vielzahl an Polyestern lässt sich durch die Polykondensation von Diolen mit Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten, sowie durch Selbstkondensation von Hydroxycarbonsäuren (Bsp. Abb. 1.5 a-c) herstellen. Allerdings gelten für Polykondensationsreaktionen aufgrund der Stufenwachstumskinetik einige typische Einschränkungen.^[37,38] So lassen sich hohe Molekulargewichte wegen dem von Carothers aufgestellten Zusammenhang $DP_n = 1/(1-p)$ zwischen Polymerisationsgrad DP_n und Umsatz p erst bei sehr hohen Umsätzen erreichen. Dadurch wird für einen Polymerisationsgrad von 100 bereits ein Umsatz von 99% benötigt. Diese hohen Umsätze lassen sich im allgemeinen nur bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten erzielen. Selbst bei annähernd 100%-igem Umsatz der Hydroxyl- und Carbonsäuregruppen ist die gewünschte Kettenlänge nur schwer zu realisieren, da Abweichungen von der Stöchiometrie sowie geringste Mengen an Verunreinigungen den Umsatz erniedrigen bzw. zu Nebenreaktionen führen können und somit die erreichbaren Molekulargewichte einschränken.

Alternativ zur Polykondensation lassen sich Polyester auch durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactonen bzw. zyklischen Dimeren (z.B. Glykolid, Lactid (Abb. 1.5 d, e) darstellen. Obwohl die Durchführung der ROP durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden Monomere (Bsp. Abb. 1.5 d-i) eingeschränkt ist, wird sie der Polykondensation bevorzugt. Mit der ROP lassen sich, bedingt durch die zugrundeliegende Kettenwachstumskinetik, unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen in kurzer Zeit hochmolekulare Polyester bei praktisch vollständigem Monomerumsatz herstellen. Wenn das Polymerwachstum ohne Übertragungs- und Abbruchsreaktionen verläuft, also als „quasi-lebende“ Polymerisation, kann die Kettenlänge über das Monomer-zu-Initiator-Verhältnis

gesteuert werden. Ebenfalls sind über diese Reaktionsführung Blockcopolymerer leicht zugänglich. Die Funktionalisierung einer bzw. beider Endgruppen liefert ω - bzw. α,ω -Telechele.

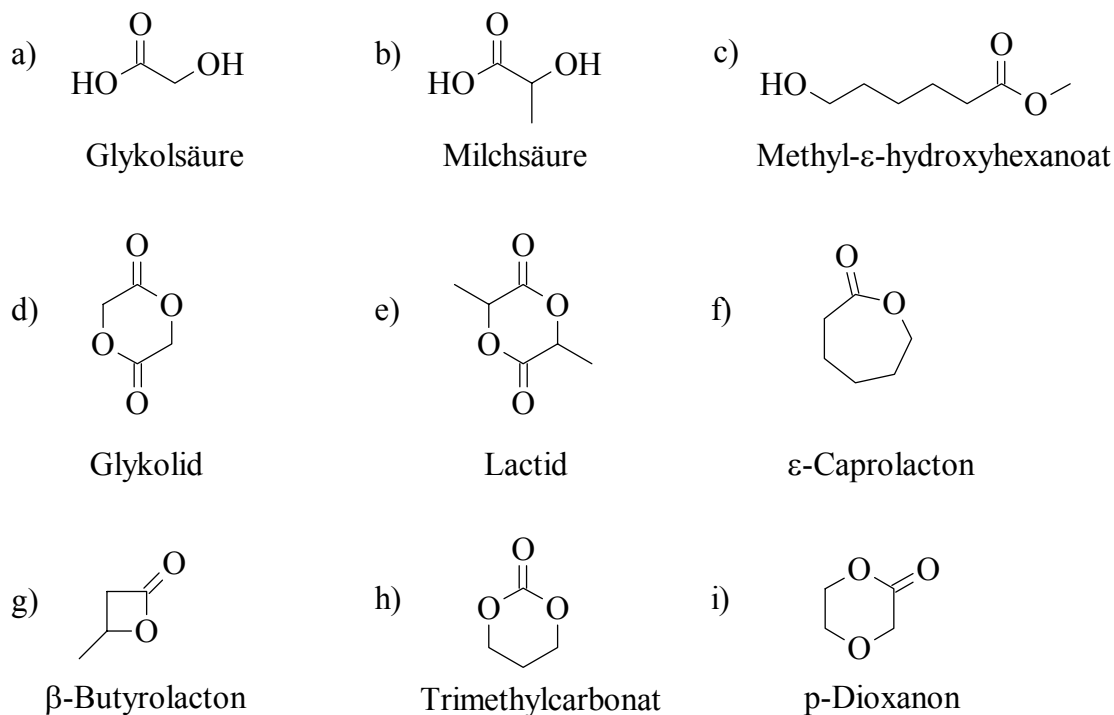


Abbildung 1.5 Lineare und zyklische Monomere für die Polyestersynthese.

Industriell wichtige Polyester, wie PET und Polybutylenterephthalat (PBT), zeichnen sich durch sehr gute Materialeigenschaften aus. Allerdings sind diese Polyester wegen ihrer hohen Dichte an Aromaten in der Polymerkette nicht bioabbaubar. Durch Blockcopolymerisation von PET mit Polyethylenglykol (PEG) lassen sich abbaubare Copolyester herstellen, wobei allerdings aromatische Oligomere zurückbleiben.^[39,40] Obwohl aliphatische Polyester, im Vergleich zu den oben genannten Massenkunststoffen, im allgemeinen schlechtere Materialeigenschaften sowie höhere Produktionskosten aufweisen, sind sie wegen ihrer Biokompatibilität und ihres Abbauverhaltens sehr interessant. Eine Auswahl kommerzieller Produkte ist in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.1: Kommerziell erhältliche bioabbaubare Polymere.^[7,41,42]

Produkt	Polymer(e)	Unternehmen	Literatur
BAK [®]	Polyesteramid	Bayer AG (bis 2001)	[43,44]
Bionolle	Poly(butylene succinate) Poly(ethylene succinate) Poly(butylene succinate- <i>co</i> -butylene adipate)	Showa Denko	[3,45,46]
Biopol [®]	Poly(hydroxybutyrat- <i>co</i> -hydroxyvaleriat)	Monsanto (bis 1998)	[47]
Biomer [®] P Biomer [®] L	Polyhydroxybutyrat Polylactid	Biomer	[48]
Ecoflex [®]	Poly(butylenterephthalat- <i>co</i> -butylene adipate)	BASF	[46,49]
Biomax [®]	Poly(ethylenterephthalat- <i>co</i> -butylene adipate)	DuPont	[50]
EcoPLA [®] NatureWorks [™] Ingeo [™]	Polylactid	Cargill Dow LLC	[3,24-29,51]
LACEA [™]	Polylactid	Mitsui Chemical	[26]
Tone [®]	Poly(ϵ -caprolacton)	Union Carbide	[52]

Das bereits in Kapitel 1.1. angesprochene Polylactid ist einer der interessantesten Vertreter unter den Biopolymeren. Die Materialeigenschaften des Polylactids wurden eingehend untersucht und lassen sich leicht modifizieren. Außerdem läßt es sich aus rein pflanzlichen Rohstoffen darstellen (z.B: Glucose, Stärke), während beispielsweise ϵ -Caprolacton aus Rohöl gewonnen wird. Polylactid ist mit herkömmlichen Formgebungsverfahren verarbeitbar und läßt sich nach Gebrauch kompostieren, wobei es zu den natürlichen Ausgangssubstanzen abgebaut wird. Ebenfalls kann es auch problemlos auf Deponien und in Verbrennungsanlagen entsorgt werden. Selbst Werk- und Rohstoffrecycling sind möglich.

1.3. Polylactid^[7,20,24,25]

Mit PLA wird sowohl Polylactid als auch Polymilchsäure (engl. poly(lactid acid)) abgekürzt. Beide Polymere sind chemisch identisch, wobei sie sich jedoch in ihrer Darstellungsweise unterscheiden. Ebenfalls kann die Abfolge der Monomereinheiten unterschiedlich sein, da die Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure) in zwei Stereoisomeren vorkommt und von ihrem cyclischen Diester, dem Dilactid bzw. Lactid (wie es im allgemeinen bezeichnet wird) daher drei Stereoisomere existieren. So handelt es sich bei reinem Poly(L-Lactid) und bei reinem Poly(D-Lactid) um teilkristalline Polymere mit einem Kristallisationsgrad von ca. 70%. Sie besitzen Glastemperaturen von ca. 60°C und Schmelztemperaturen von 170-180°C.

Außerdem zeigen sie eine starke optische Aktivität. Das racemische Poly(D,L-Lactid) ist dagegen optisch inaktiv. Außerdem ist es durch den zufälligen Einbau von D- und L-Einheiten in die Polymerkette nicht in der Lage, kristalline Bereiche auszubilden, so daß es ein vollständig amorpher Werkstoff ist. Die Glasübergangstemperatur liegt zwischen 50 und 60°C. Aufgrund der amorphen Struktur kann Wasser sehr leicht in das Polymer eindiffundieren, so daß das Poly(D,L-Lactid) schneller abgebaut wird als reines Poly(D-Lactid) bzw. Poly(L-Lactid). Allerdings führt die amorphe Struktur auch zu deutlich schlechteren Materialeigenschaften, so daß D,L-Lactid im allgemeinen mit L-Lactid copolymerisiert wird, um das Abbauverhalten des Polylactids zu steuern.

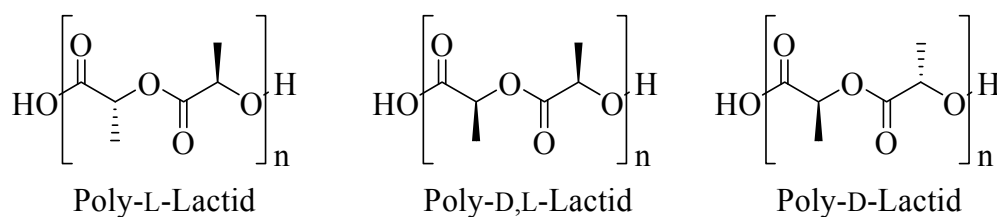


Abbildung 1.6: Polylactidstrukturen.

1.3.1. Monomere

Die Milchsäure wurde erstmals 1780 vom schwedischen Chemiker Scheele aus Sauermilch als ungereinigter brauner Sirup isoliert.^[53] Knapp dreißig Jahre später fand Berzelius Milchsäure auch in frischer Milch^[54] und in Rindfleisch,^[55] bevor 1839 von Fremy Milchsäure mittels Fermentation von Kohlehydraten (z.B.: Glucose, Saccharose, Stärke) dargestellt wurde.^[56]

Die Fermentation von Kohlehydraten wird im Gegensatz zu chemischen Synthesen zur großtechnischen Milchsäureherstellung genutzt und liefert abhängig von dem verwendeten Lactobakterienstamm^[10,57,58] das entsprechende Enantiomer in hoher Stereoselektivität. Die Abtrennung und Aufreinigung der Milchsäure wird entweder durch Fällung als Calciumsalz und anschließendem Lösen mit H₂SO₄, wobei allerdings pro Kilogramm Milchsäure ca. ein Kilogramm Gips anfällt, oder umweltfreundlicher mittels Elektrodialyse des Natriumsalzes durchgeführt.^[59-62] Aufgrund der schon in Kapitel 1.2. angesprochenen Nachteile der Polykondensation wird PLA im allgemeinen aus dem zyklischen Diester der Milchsäure dem Lactid dargestellt. Die technisch durchgeführte Synthese von Lactid erfolgt über die Kondensation der Milchsäure zu oligomeren Strukturen und deren anschließende

metallkatalysierte Aufspaltung in das Lactid.^[10,25] Die Syntheseroute für L-Lactid ist in Abbildung 1.7 gezeigt.

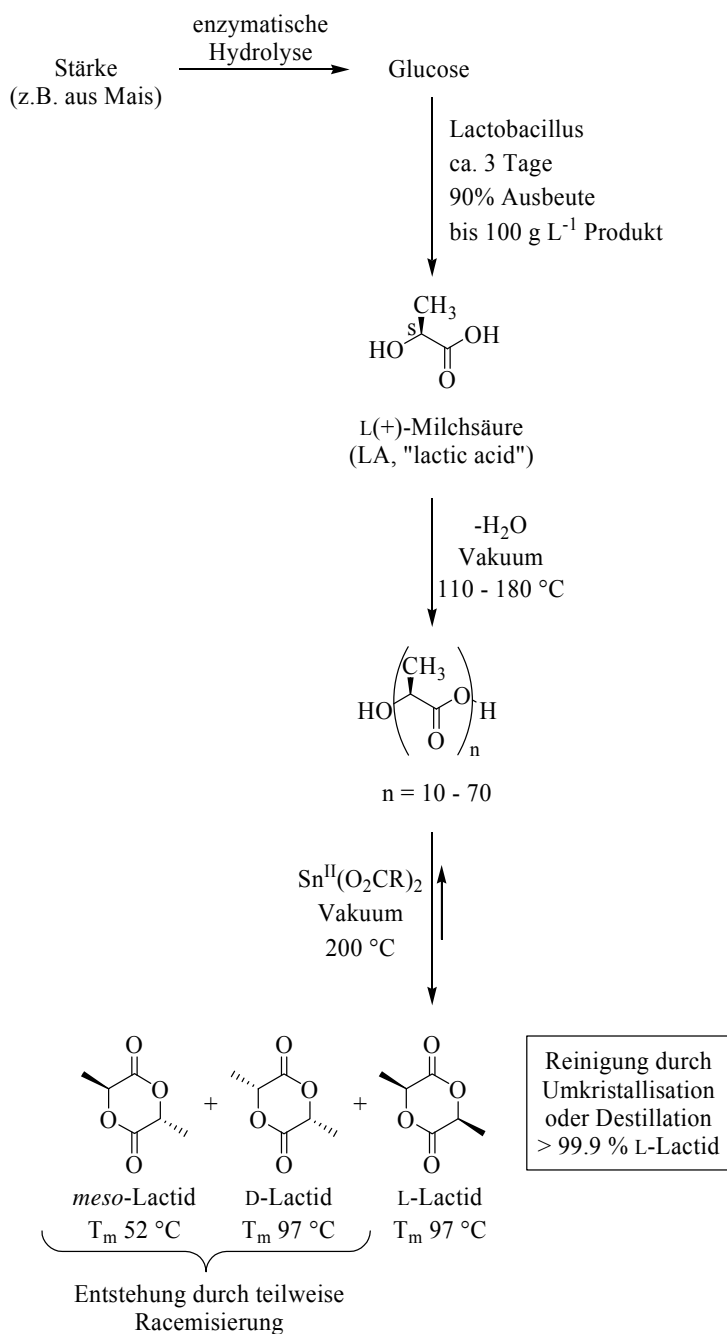


Abbildung 1.7: Herstellung von L-Lactid.

1.3.2. Polymerisation^[10,63,64]

Die Ringöffnungspolymerisation von Lactid läßt sich abhängig vom verwendeten Initiator und dem Reaktionsmechanismus in vier Klassen einteilen:

a) Kationische Polymerisation

Zur kationischen Polymerisation von Lactid werden sehr starke Säuren oder Carbenium-Ion-Donatoren benötigt.^[65] Diese Initiatoren protonieren bzw. alkylieren ein Carbonyl-O-Atom, woraufhin die O-CH-Bindung im Ring einen stark elektrophilen Charakter erhält. Dort erfolgt dann der nukleophile Angriff eines weiteren Monomermoleküls. Dieser Propagationsschritt wiederholt sich solange, bis ein monofunktionelles Nukleophil (z.B.: Wasser) die Reaktion terminiert. Diese nukleophile Substitution am chiralen Kohlenstoffatom hat zur Folge, daß bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 50°C Racemisierung auftritt, so daß man keinen Einfluß auf die Eigenschaften der resultierenden Polymere hat. Da bei Reaktionstemperaturen von unter 50°C die kationische Polymerisation jedoch nur sehr langsam abläuft und die Ausbeuten an hochmolekularem Polymer gering sind, ist diese Methode aus präparativer Sicht uninteressant.

b) Anionische Polymerisation

Die anionische Lactidpolymerisation wird am besten durch Alkalimetallalkoxide initiiert.^[66,67] Sowohl bei der Initiierung als auch bei der Propagation handelt es sich um den nukleophilen Angriff eines Anions auf die CO-Gruppe des Lactids, gefolgt von der Spaltung der CO-O-Bindung. Aus diesem Grund startet das Kettenwachstum auch, wenn die Basizität des verwendeten Alkoxids ausreicht, um das Lactid in α -Position zu deprotonieren.^[66] Das Lactid-Anion ist in der Lage eine neue Kette zu starten, so daß es durch diese Deprotonierungsreaktion zu Kettenübertragungen kommt. Außerdem führt die planare Struktur des delokalisierten Lactid-Anions zur Racemisierung des entstehenden Polymers, welche bei der Synthese von Poly(L-Lactid) eine unerwünschte Nebenreaktion darstellt.^[68]

c) Koordinations-Insertions Polymerisation

Polymerisationen nach dem Koordinations-Insertions-Mechanismus basieren auf schwach Lewis-sauren Metallalkoxiden mit kovalenten Metall-Sauerstoff-Bindungen.^[69] Während der Reaktion wird das Lactid über einen Carbonylsauerstoff am Metallatom koordiniert. Dadurch wird die Elektrophilie der Carbonylgruppe und die Nukleophilie der Alkoxygruppe erhöht und es kommt zur Insertion des Lactids in die Metall-OR-Bindung. In der Literatur werden eine Vielzahl von Katalysatoren^[63,64] beschrieben, welche in den meisten Fällen auf Aluminium-,^[70-78] Calcium-,^[79,80] Yttrium-,^[72,75,81-84] Zink-^[85-89] und Zinn-Alkoxiden sowie -Carboxylaten^[78,90-99] basieren. Während die Metallalkoxide die Polymerisation direkt initiieren, müssen die Metallcarboxylate durch einen Coinitiator (i.a. Alkohole) erst in ein

Alkoxid überführt werden. Vorteile dieser Syntheseroute liegen in der guten Kontrolle des Molekulargewichts über das Monomer-Initiator-Verhältnis und dem im Vergleich zu den ionischen Reaktionen geringem Auftreten von Nebenreaktionen. Außerdem lassen sich bioaktive Endgruppen wie Vitamine, Wirkstoffe oder Hormone in das Polylactid leicht einbauen. So wurden bereits Polylactide mit Ergosterol-, Stigmasterol-, α -Tocopherol- und Testosteron-Endgruppen synthetisiert.^[100] Allerdings katalysieren Lewis-saure Metallalkoxide auch inter- und intramolekulare Umesterungsreaktionen. Der Anteil bzw. das Auftreten dieser Nebenreaktionen ist abhängig von der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und der Katalysatorkonzentration.^[101]

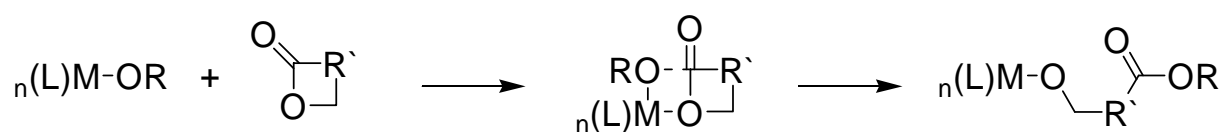


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der ROP über den Koordinations-Insertions-Mechanismus.

d) Enzymatische Polymerisation

Die ersten Arbeiten zur enzymatischen Lactidpolymerisation wurden Ende der 90er-Jahre von Matsumura et al.^[102,103] publiziert. Diese Syntheseroute ist von besonderem Interesse, da in den hergestellten Polymeren keine Metallspuren enthalten sind, welche die möglichen Materialanwendungen einschränken. Allerdings befindet sich die enzymatische Polymerisation von Lactid noch in den Anfängen. So müssen die in Frage kommenden Enzyme auf ihre Aktivitäten und die möglichen Reaktionsbedingungen getestet werden. So sind die bislang erhaltenen Ausbeuten und Molekulargewichte im Vergleich zur Koordinations-Insertions-Polymerisation für einen wirtschaftlichen Einsatz zu gering und die benötigten Reaktionszeiten zu lang. Für hochaktive Enzyme, wie das geträgerte Novozym 435 (*Candida antarctica* Lipase B), welches als effizienter Katalysator in der Lactonpolymerisation bekannt ist, wurde von Matsumura et al. keine Lactidpolymerisation beobachtet^[102] und von Gross et al. berichtet, daß das Lactid die enzymatische Ringöffnungspolymerisation von Lactonen sogar inhibiert,^[104] also den Enzymkatalysator deaktiviert.

1.3.3. Verzweigte Polylactide

Wie bereits erwähnt, ist das wirtschaftliche Interesse an Poly(L-Lactid) sehr groß. Für viele Anwendungen ist es jedoch erforderlich, die physikalischen Eigenschaften des Polymers zu

modifizieren. So läßt sich beispielsweise die Glasstemperatur, welche eine besondere Rolle für das Abbauverhalten der Polymere spielt, durch Copolymerisation mit beispielsweise D,L-Lactid oder Glykolid^[25] systematisch variieren. Neben der Synthese linearer Copolymere besteht noch die Möglichkeit die physikalischen Eigenschaften mit Hilfe verzweigter Strukturen zu modifizieren. Über die verzweigte Struktur soll vor allem die hohe Schmelzviskosität des linearen Poly(L-Lactid)s abgesenkt werden, um so die Verarbeitung aus der Schmelze zu vereinfachen. Die BASF meldete 1993 Polylactid mit 0,01 bis 1,5 mol% Langkettenverzweigung zum Patent an.^[105] Durch die Langkettenverzweigung gelang es, die Schmelzviskosität so weit zu modifizieren, daß das Material gut verarbeitbar wird und besser zu Folien verarbeitet werden kann, da die verzweigten Polylactide die Schmelzsteifigkeit erhöhen.

Anfang der 1990er-Jahre berichteten Kim et al. über die Synthese von Polylactid-Sternpolymeren,^[106,107] welche sie durch die Polymerisation mit Pentaerythrit und Sn(Oct)₂ als Initiatorsystem synthetisierten (Abb. 1.9 a). Albertsson et al. publizierten 2002 die Synthese von sternförmigen Polylactid mit Hilfe eines neuen spirocyclischen Zinnkatalysators, welcher auf Pentaerythrit und Dibutylzinnoxid basiert (Abb. 1.9 b).^[108]

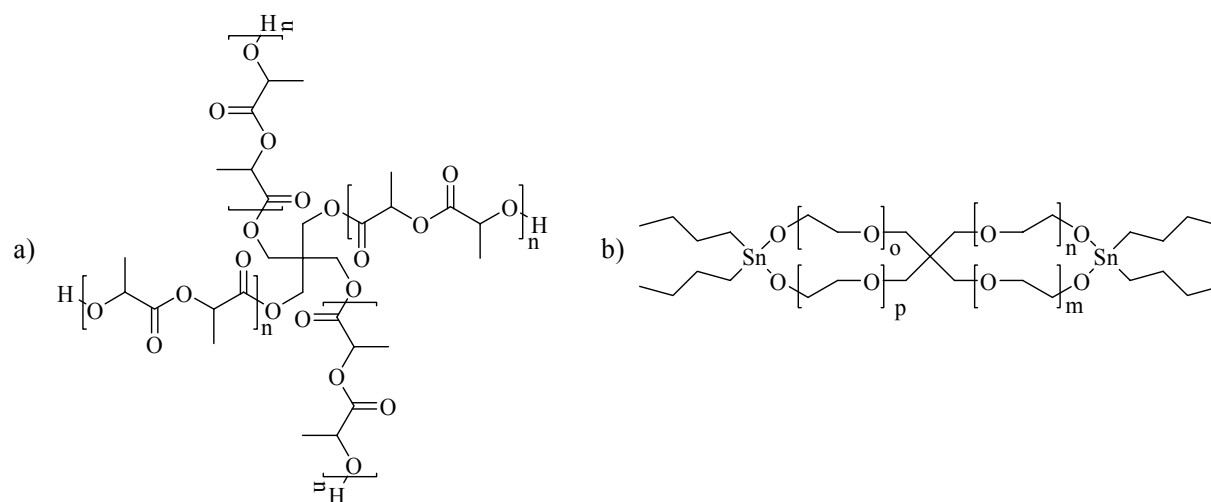


Abbildung 1.9: a) PLA-Sternpolymer nach Kim et al.; b) spirocyclischer Zinnkatalysator von Albertsson et al., zur Herstellung von sternförmigen Polylactid.

Basierend auf den oben angesprochenen Arbeiten wurde von Kricheldorf et al. die Synthese von PLA-Sternpolymeren mittels Bi(OAc)₃ als neuen und vermutlich untoxischen Katalysator beschrieben.^[109] Andere Arbeitsgruppen erhielten PLA-Sternpolymere durch die Verwendung von Cyclotriphosphazen^[110] und PAMAM-OH^[111,112] Dendrimeren als Kernmoleküle bzw. Coinitiatoren.

Weitere sternförmige Poly lactide wurden 1999 von Hedrick et al. dargestellt.^[113,114] Er verwendete dendritische Derivate der 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (bis-MPA) (Abb. 1.10) in Kombination mit $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ als Initiatoren für die Lactidpolymerisation. Alle Initiatorsysteme sind in der Lactidschmelze löslich. Um Umesterungen zu vermeiden, wurde die Polymerisation bei 100°C durchgeführt. Durch Zugabe von Toluol konnte die (Re)kristallisation des Monomers bzw. des Polymers unterbunden werden und somit Umsätze zwischen 97 und 99% nach 16-20 h erreicht werden. Die gemessenen Polydispersitäten liegen zwischen 1.03-1.11 und zeigen, daß die Polymerisation sehr kontrolliert abläuft.

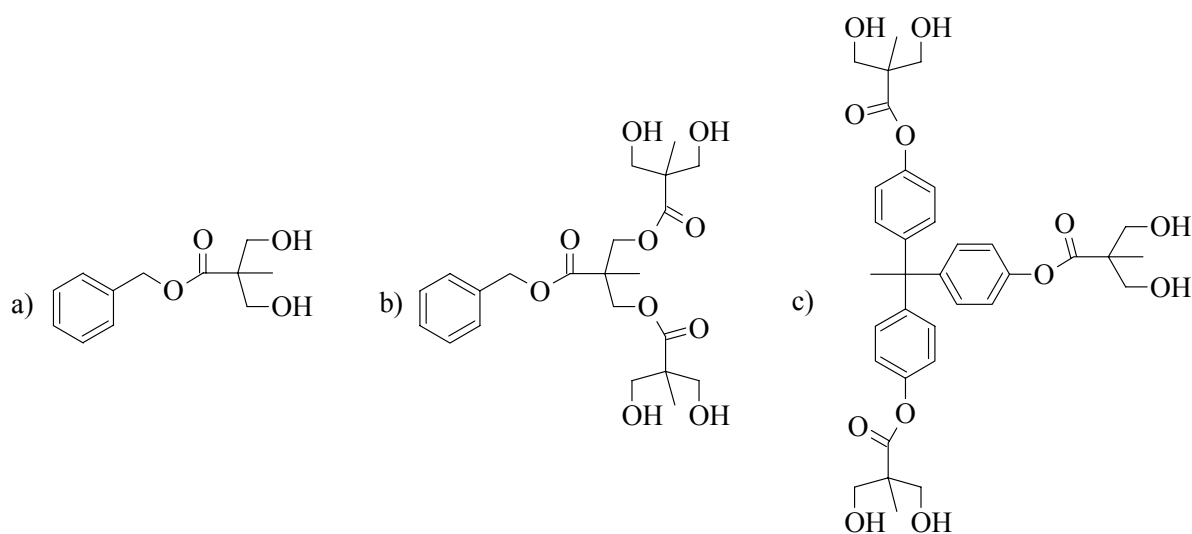


Abbildung 1.10: Von Hedrick et al. als Coinitiatoren verwendete bis-MPA-Derivate für die Synthese verzweigter Polylactide.

Ausgehend vom Benzylester der bis-MPA (Abb. 1.10 a) wurden von Hedrick et al. ebenfalls verzweigte AB₂-Makromonomere des Lactids synthetisiert.^[114] Diese AB₂-Makromonomere wurden mit Dicyclohexylcarbodiimid und 4-(Dimethylamino)-pyridinum-4-toluolsulfonat in Dichlormethan zu hyperverzweigten Polymeren umgesetzt. Die Polydispersitäten dieser hyperverzweigten Polyester liegen zwischen 1,56 und 1,76.

Ein weiterer Zugang zu dendritischen Poly lactidstrukturen wurde 2001 von Ouchi et al. beschrieben.^[115] Dabei wurde in einer Eintopfsynthese L-Lactid mit dem latenten AB₂-Monomer D,L-Mevalonolacton copolymerisiert. Allerdings wurden bei Reaktionszeiten bis zu 4 Tagen und einem Mevalonolactonanteil von 10 mol% im Reaktionsansatz gerade 1 mol% des Lactons im Copolymer eingebaut. Erst nach der Verlängerung der Reaktionszeit auf 8 Tage erhöhte sich der Anteil auf ca. 3 mol%. Die Charakterisierung der Copolymere mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen ergab weiterhin, daß die Ringöffnung des Lactons erst nach 5 Tagen begann und man somit erst nach langen Reaktionszeiten

verzweigte Strukturen erhält, wobei allerdings kein nennenswerter Anstieg der Molekulargewichte mehr beobachtet wurde.

Ein weiterer Zugang zu verzweigten Molekülarchitekturen ist die Synthese von Kammpolymeren,^[116,117] Graftpolymeren^[118-121] und Bürstenpolymeren.^[98,122-124] In Abbildung 1.11 ist eine sogenannte „bottle brush“-Struktur als Beispiel für ein Bürstenpolymer dargestellt.

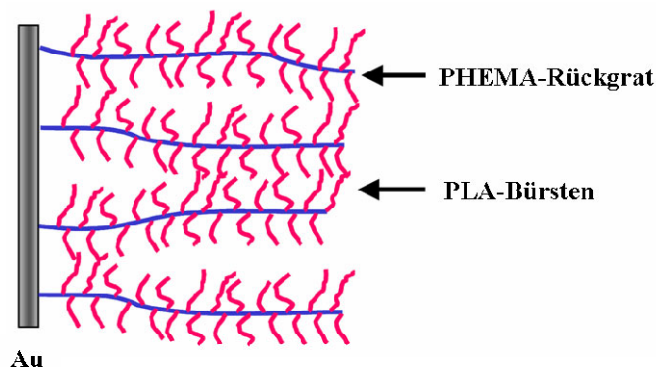


Abbildung 1.11: PHEMA-PLA-„bottle brush“ Architektur an einer Goldoberfläche.^[124]

1.4. Hyperverzweigte Polymere

Das Interesse an Kaskadenpolymeren, zu denen neben Dendrimeren auch die hyperverzweigten Polymere zählen, nahm in den 1990er Jahren aufgrund ihrer Eigenschaften deutlich zu. Bekannt sind hochverzweigte, unvernetzte Polymere allerdings schon seit Anfang des vergangenen Jahrhunderts. Interessanterweise handelt es sich bei den bislang am meisten untersuchten verzweigten Makromolekülen nicht um synthetische Polymere, sondern um auf α -D-Glucosepyranose basierende Biopolymere.^[125-128] Staudinger erkannte Ende der 1930er Jahre, daß es sich bei den Polysacchariden Amylopektin, Dextran und Glykogen um verzweigte Polymerstrukturen handelt.^[129] In der Natur dienen die verzweigten Strukturen zur Energiespeicherung und aufgrund ihrer Vielzahl an Endgruppen, welche die schnelle Freisetzung großer Glukosemengen ermöglicht, zur schnellen Energiefreisetzung.

Das möglicherweise erste Beispiel eines hochverzweigten, synthetischen Polymers wurde 1854 von Cannizzaro als amorpher Kohlenstoff der Struktur $(C_7H_9)_n$ beschrieben.^[130] 1885 erhielten Friedel und Crafts bei der Reaktion von Benzylhalogeniden mit Al_2Cl_6 hochverzweigte Molekülstrukturen,^[131] welche sie allerdings nicht als solche erkannten. Ein weiteres Beispiel für ein Molekül mit einer hyperverzweigten Topologie ist das 1921 publizierte „Lautemanns Rot“.^[132] Obwohl erste theoretische Berechnungen zu

hyperverzweigten Polymeren auf Basis von AB_2 -Monomeren bereits 1952 von Flory beschrieben wurden,^[133] dauerte es bis 1988 bevor der Begriff „hyperbranched“ (hyperverzweigt) von Kim und Webster geprägt wurde.^[134,135] Darunter versteht man folgeverzweigte, unvernetzte Polymere. Sie sind durch Polymerisation von AB_x -Monomeren ($x \geq 2$) oder durch Copolymerisation von AB_x - mit AB -Monomeren darstellbar. Es sind polyfunktionelle Moleküle, welche neben einer Vielzahl an linearen und terminalen B-Gruppen genau eine Fokaleinheit A besitzen. Anstelle der Fokaleinheit kann auch maximal ein Zyklus pro Molekül gefunden werden, wenn es durch intramolekulare Zyklisierung zur Nebenreaktion (Abb.: 1.12) kommt.^[136] Das Auftreten von Zyklisierungen führt zur Limitierung des Polymerisationsgrades. Sowohl durch den Einsatz hochreaktiver Monomere als auch über Polymerisationsverfahren mit Kettenwachstumscharakter („pseudo chain growth“) lassen sich die Molmasse und die Molmassenverteilung kontrollieren.^[137]

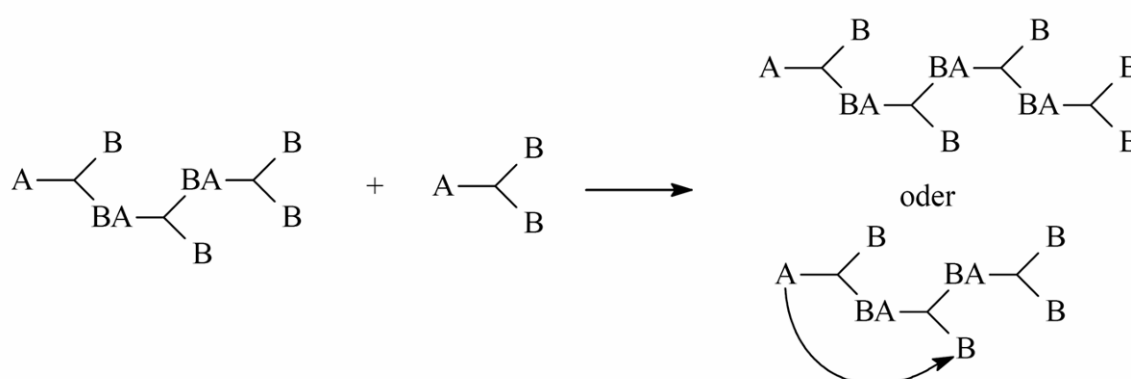


Abbildung 1.12: Mögliche Reaktionen bei der Synthese hyperverzweigter Moleküle.

Im Vergleich zu linearen Polymeren finden sich bei hyperverzweigten Polymeren einige charakteristische, vom Verzweigungsgrad bestimmte Eigenschaften. Die Verzweigungen verringern die Kristallisation, so daß hyperverzweigte Polymere normalerweise amorphe Materialien sind. Durch ihre globuläre Struktur wird das Auftreten von Verschlaufungen verhindert, so daß man vergleichsweise niedrige Schmelz- und Lösungsviskositäten beobachtet. Außerdem führt das Fehlen dieser physikalischen Vernetzungspunkte zu mäßigen mechanischen Eigenschaften, welche von der Glasübergangstemperatur T_g abhängen. Durch ihre hohe Anzahl an funktionellen Endgruppen ist eine Vielfalt an polymeranalogen Umsetzungen denkbar, so daß zahlreiche potentielle Anwendungen, wie homogene Träger für

Katalysatoren,^[138,139] Träger für organische Festphasensynthesen^[139,140] und Wirtsmoleküle für medizinische Therapeutika und Diagnostika,^[141,142] diskutiert werden.

Die heutzutage wichtigste, weil am weitesten verbreitete, hyperverzweigte Polymerklasse sind die hyperverzweigten Polyester, welche erstmals 1931 in einem amerikanischen Patent beschrieben wurden.^[143] Ihre Bedeutung läßt sich auf die Verfügbarkeit einer großen Zahl von kommerziell erhältlichen bzw. synthetisch gut zugänglichen AB₂-Monomeren sowie auf die seit Jahren gut untersuchte Chemie der Polyester zurückführen.

1.4.1. Theoretische Betrachtung des Verzweigungsgrads

Ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung von verzweigten Strukturen ist der Verzweigungsgrad (DB: **d**egree of **b**ranching). Er vergleicht die Anzahl von Verzweigungen in einem hyperverzweigten Polymer mit dem strukturanalogen perfekten Dendrimer, dessen DB definitionsgemäß auf den Wert 1 gesetzt ist. Bei linearen Strukturen hat der DB den Wert 0.^[144,145]

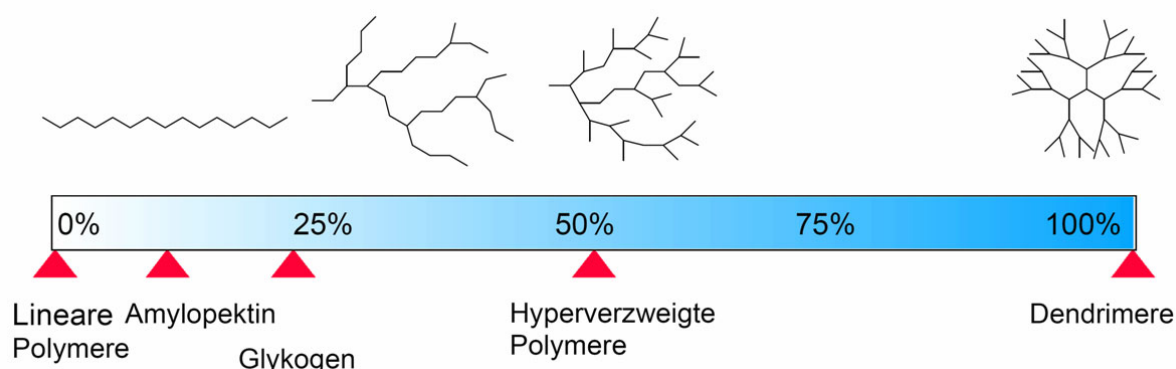


Abbildung 1.13: Klassifizierung verzweigter Polymere anhand des Verzweigungsgrads.

Der Verzweigungsgrad wird im allgemeinen über NMR-Spektroskopie auf der Basis von Modellverbindungen bestimmt, die den einzelnen Einbaumöglichkeiten der verwendeten Monomere in dem hyperverzweigten Polymer entsprechen.

$$DB = \frac{2 \cdot D}{2 \cdot D + L} \quad (1.1)$$

Unter rein statistischen Verhältnissen beträgt das Verhältnis von dendritischen (D), linearen (L) und terminalen (T) Einheiten (Abb. 1.14) 1 : 2 : 1 in einem Homopolymer aus AB₂-

Monomeren, woraus nach Gleichung (1.1) ein Verzweigungsgrad von $DB = 50\%$ resultiert^[145].

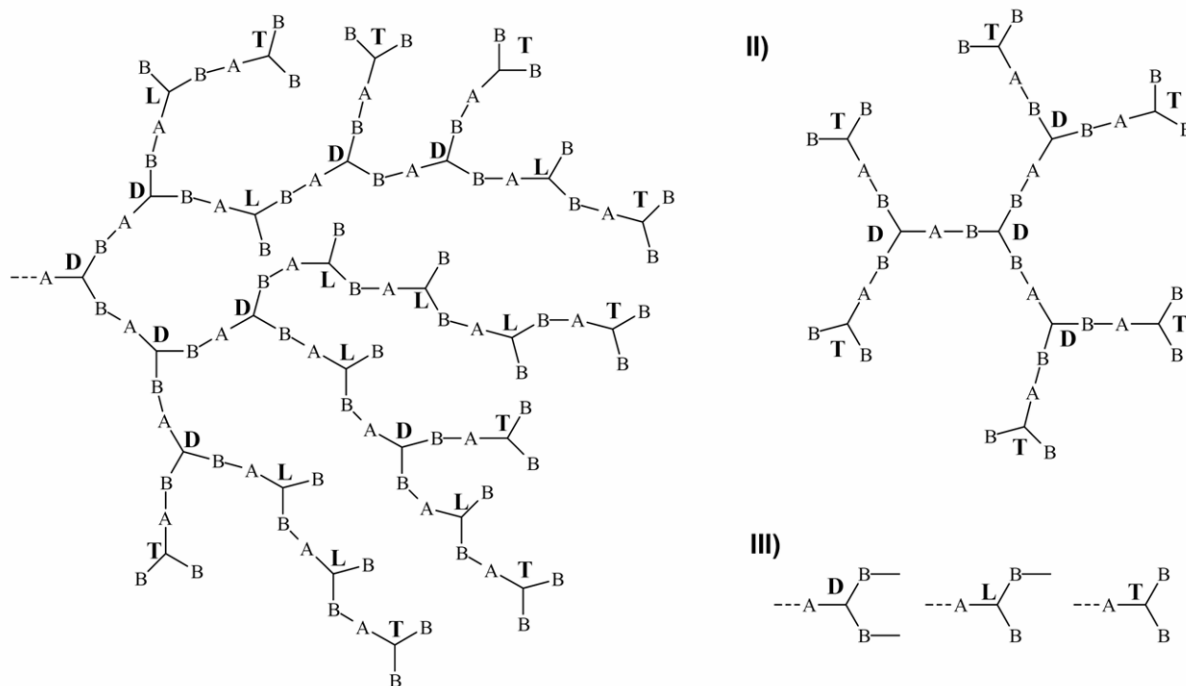


Abbildung 1.14: Schematische Darstellung einer hyperverzweigten Struktur (I) und einer perfekt dendritischen Struktur (II) mit den Zuordnungen zu den einzelnen Einbaumöglichkeiten (III).

Eine von Frey et al. aufgestellte Theorie behandelt die Statistik von AB/AB_2 -Copolymeren.^[146] Diese Statistik verdeutlicht die Häufigkeit des Auftretens von unterschiedlich eingebauten Monomereinheiten in solchen verzweigten Copolymeren und ermöglicht somit die Kontrolle des Verzweigungsgrades durch Copolymerisation von AB - und AB_2 -Monomeren. Die Kontrolle des Verzweigungsgrades ist durch die Variation des Comonomerverhältnisses von AB - zu AB_2 -Monomeren möglich. Wie auch bei den theoretischen Überlegungen zur Homopolymerisation von AB_m -Monomeren^[145] werden nur rein statistische Grundlagen berücksichtigt. Es werden keine sterischen Annahmen gemacht und eine mögliche Ringbildung wird nicht berücksichtigt.

Das einzusetzende Comonomerverhältnis wird mittels des Molenbruchs für das AB -Monomer x_{AB} eingeführt:

$$x_{AB} = \frac{[AB]}{[AB] + [AB_2]} \quad (1.2)$$

Wie bereits erwähnt, können die AB_2 -Monomereinheiten in einem hyperverzweigten Molekül dendritisch (D), Linear (L) oder terminal (T) eingebaut werden. Da die AB-Einheiten nicht verzweigen können, stehen ihnen nur zwei Einbaumöglichkeiten zur Verfügung, entweder linear in die Kette (L_L) oder terminal als Endgruppe (T_L). Somit sind für die Copolymerisation von AB- mit AB_2 -Monomeren fünf Einbaumöglichkeiten (Abb. 1.15) vorhanden.

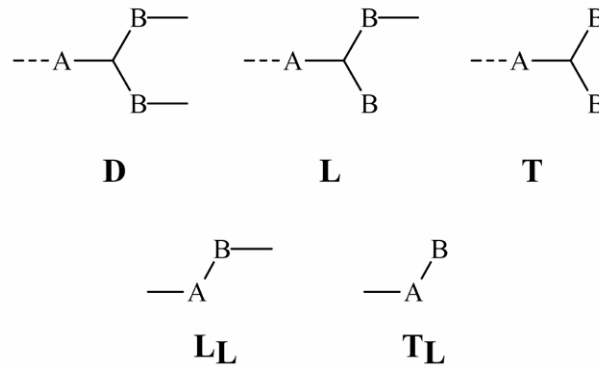


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung der Einbaumöglichkeiten von AB_2 - und AB-Monomereinheiten.

Im Falle von Copolymeren mit AB_2 - und AB-Monomeren wurden die linear eingebauten AB-Einheiten L_L gleich behandelt wie die linear eingebauten AB_2 -Einheiten L. Die terminalen AB-Einheiten T_L wurden nicht mit einbezogen, da sie analog den terminalen AB_2 -Einheiten T mit den dendritischen Einheiten verknüpft sind. Somit ergibt sich für den DB einer Copolymerisation von AB_2 - mit AB-Monomeren die folgende Gleichung:

$$DB = \frac{2 \cdot D}{2 \cdot D + L + L_L} \quad (1.3)$$

Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeiten für den Einbau als dendritische bzw. lineare Einheit und der Annahme eines vollständigen Umsatzes folgt für die statistische Copolymerisation ein Ausdruck für den erwarteten DB^{stat} , der nur noch vom eingesetztem Molenbruch x_{AB} abhängig ist:

$$DB_{AB/AB_2}^{stat} = 2 \cdot \frac{1 - x_{AB}}{(2 - x_{AB})^2} \quad (1.4)$$

Indem man Gleichung (1.4) nach x_{AB} auflöst, erhält man einen Ausdruck, der für einen angestrebten DB das entsprechende Monomerverhältnis x_{AB} liefert, welches bei der Synthese eingesetzt werden muß.

$$x_{AB}^{stat} = 2 + \frac{\sqrt{1 - 2 \cdot DB} - 1}{DB} \quad (1.5)$$

Mit der Gleichung (1.5) ist es möglich, für rein statistisch verlaufende Polymerisationen, unter idealen Bedingungen einen angestrebten Verzweigungsgrad im Wertebereich von 0 bis 0,5 über die eingesetzten Comonomerverhältnisse einzustellen. Die Abhängigkeit rheologischer Parameter und weiterer Materialeigenschaften vom Verzweigungsgrad wurden 2000 von Moore et al.^[147] sowie 2001 von Möck et al.^[148] nachgewiesen.

1.4.2. Hyperverzweigte aliphatische Polyester

Die von Hult et al. hergestellten hyperverzweigten aliphatischen Polyester basieren auf der Polykondensation der 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure.^[149-151] In dieser Synthesestrategie wurden die AB₂-Monomere diskontinuierlich unter Säurekatalyse zu einem B₃-Kern (1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan) zugegeben. Diese Arbeiten bildeten die Grundlage für die 1995 erfolgte kommerzielle Einführung hyperverzweigter Polyole unter dem Handelsnamen Boltorn[®] durch die Firma Perstorp. Von Hedrick et al. wurden neben den in Kapitel 1.3.3. bereits erwähnten verzweigten Polylactiden auch über – allerdings synthetisch aufwendigen – AB₂-Makromonomere dargestellte hyperverzweigte Poly(ε-Caprolactone) publiziert.^[114,152-155] Eine direkte Zugangsmöglichkeit für hyperverzweigte Poly(ε-Caprolactone) ist durch mit Hydroxyl-Gruppen substituierte Caprolactone gegeben, welche in einer einstufigen Polymerisation umgesetzt werden können. Fréchet et al. synthetisierten das 4-(2-Hydroxyethyl)-ε-caprolacton (HECL),^[156] welches in geöffneter Form ein symmetrisches AB₂-Monomer darstellt. Aufgrund seiner symmetrischen Struktur kann es als Modellsystem für mechanistische Untersuchungen verwendet werden, da beide B-Gruppen in der geöffneter Form identisch sind und somit die gleichen Reaktivitäten besitzen. Allerdings ist eine aufwendige siebenstufige Synthese notwendig, um dieses substituierte Lacton zu erhalten. Von Trollsås et al. wurde ein Bis-(hydroxymethyl)-substituiertes ε-Caprolacton (BisMPCL) hergestellt,^[157] welches in geöffneter Form ein AB₂B'-Monomer darstellt. Es ist über eine vierstufige Synthese zugänglich, aber die Charakterisierung der Polymere ist aufgrund der

strukturellen Komplexität sehr aufwendig. Die Abbildung 1.16 zeigt die geschlossenen und offenen Ringformen der angesprochenen Monomere.

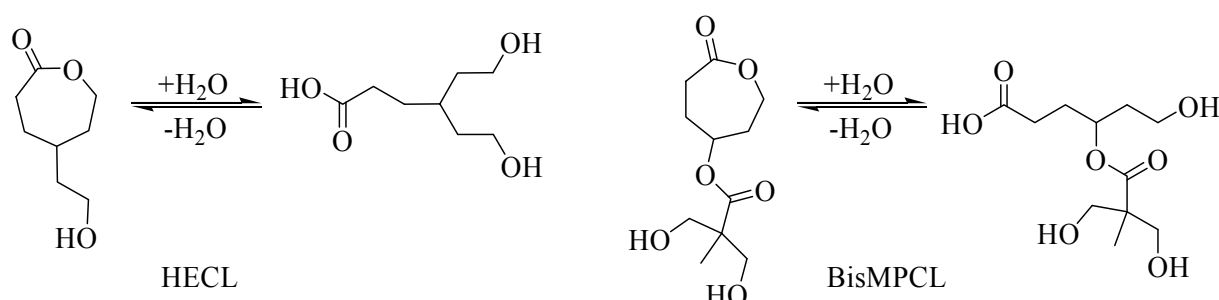


Abbildung 1.16: 4-(2-Hydroxyethyl)- ϵ -caprolacton (HECL) und Bis(hydroxymethyl)-substituiertes ϵ -Caprolacton (BisMPCL) in geschlossener und offener Ringform.

Frey et al. synthetisierten hypervverzweigtes Poly(ϵ -Caprolacton) durch enzymatische Copolymerisation von ϵ -Caprolacton mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-buttersäure.^[158] Mit Hilfe dieses neuen Synthesekonzepts (Abb. 1.17), welches die Ringöffnungspolymerisation eines AB-Monomers mit der Polykondensation eines AB_2 -Monomers kombiniert, konnte der Verzweigungsgrad und die Dichte an funktionellen Endgruppen über das Comonomer-Verhältnis kontrolliert werden. Voraussetzung hierfür ist, daß die B-Gruppen des AB_2 -Monomers sowohl als Initiator für das zyklische AB-Monomer als auch als Baustein für die Polykondensation fungieren.

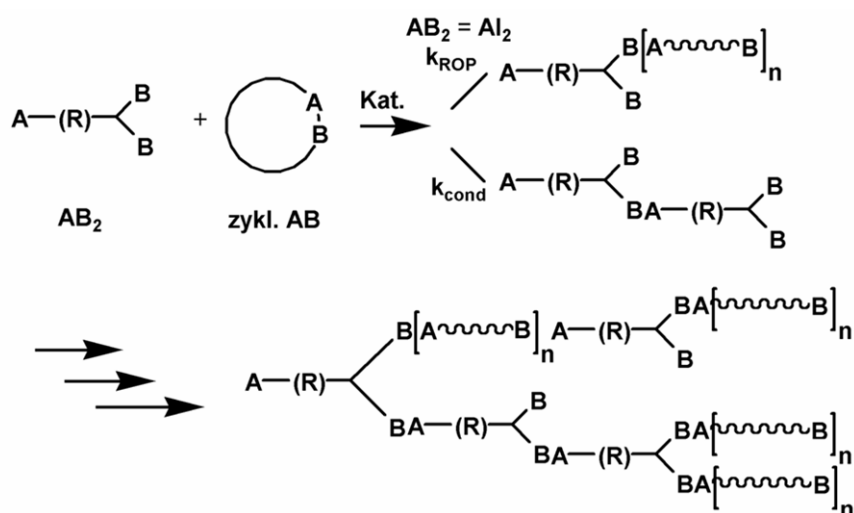


Abbildung 1.17: Synthesekonzept für hypervverzweigte Polyester nach Frey.

Dieses vielversprechende Synthesekonzept läßt sich bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen ebenfalls auf alternative zyklische AB-Monomere, wie beispielsweise Lactid,

übertragen.^[159,160] Unter Ausnutzung dieses Konzepts sollten im Rahmen dieser Arbeit verzweigte Polylactidcopolyester mit definierten Verzweigungsgraden hergestellt werden, um den Einfluß des Verzweigungsgrads auf die erzielbaren Materialeigenschaften, wie beispielsweise das Kristallisationsverhalten, zu untersuchen.

2. Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung diskutiert, wird Poly(L-Lactid) als biokompatibles Material für eine Vielzahl von Anwendungen in Betracht gezogen. Neben der Variation der thermischen Eigenschaften und der Morphologie, wodurch sich beispielsweise das Abbauverhalten des Polymers steuern läßt, ist vor allem die Erniedrigung der Schmelzviskosität des Poly(L-Lactid)s von Interesse, um die Materialverarbeitung zu vereinfachen. Für die Modifizierung der Materialeigenschaften wurden in der Hauptsache lineare Copolymere hergestellt. In den letzten Jahren wurden allerdings auch vermehrt verzweigte Polymerarchitekturen synthetisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese verzweigter Polylactidcopolyester über die kombinierte ROP/AB₂-Copolykondensation, wobei der Verzweigungsgrad über das Verhältnis der Comonomere gezielt variiert werden sollte sowie die Untersuchung der resultierenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

2.1. Verzweigte Polylactidcopolyester

Die Synthese verzweigter Polylactidcopolyester basiert auf der von Frey et al. entwickelten Kombination der Ringöffnungspolymerisation eines zyklischen AB-Monomers mit der Copolymerisation eines AB₂-Monomers.^[158] Dieses Synthesekonzept kann durch die Variation der Reaktionsbedingungen auf die Lactidpolymerisation übertragen werden.^[159,160] Die Darstellung der verzweigten Polylactidcopolyester sollte gemäß dem in Abbildung 2.1 gezeigten Schema in Substanz erfolgen. Als Katalysator wurde das aus der technischen Lactidpolymerisation bekannte Zinn-bis-(2-ethylhexanoat) (Sn(Oct)₂) verwendet.

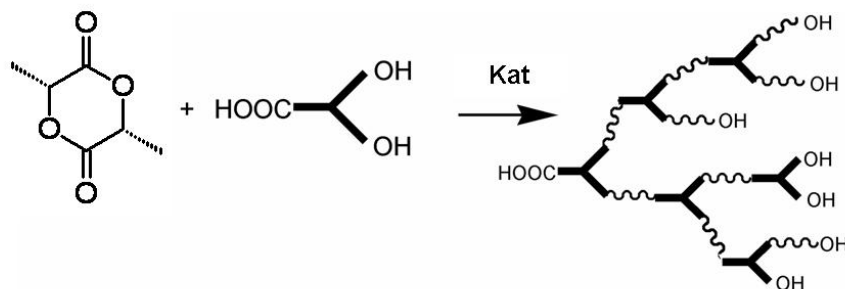


Abbildung 2.1: Schema der auf der Kombination von AB-ROP und AB₂-Polykondensation basierenden Synthesestrategie.

Durch die Kombination aus Ketten- und Stufenwachstum ermöglicht diese Synthesestrategie den Zugang zu verzweigten Poly lactid copolyestern in einer Eintopfreaktion, bei der sich der Verzweigungsgrad, wie die in Kapitel 1.4.1. zusammengefaßte theoretische Betrachtung von AB/AB₂-Systemen zeigt, über das Verhältnis der Comonomere gezielt variieren läßt, so daß Studien über den Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Morphologie der Poly lactid copolyester sowie deren Materialeigenschaften ermöglicht werden.

2.2. Neue Katalysatoren in der Lactidpolymerisation

Trotz der Zulassung als Nahrungsergänzungsmittel durch die amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) ist das in der industriellen Lactidpolymerisation genutzte Sn(Oct)₂ toxisch nicht unbedenklich, so daß bereits eine Vielzahl an alternativen Katalysatorsystemen getestet wurde (vergleiche Kapitel 1.3.2.). Allerdings konnte unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit, der Handhabung, der Aktivität und des geringen Anteils an Racemisierung bislang kein Katalysator das Sn(Oct)₂ übertreffen und aus der großtechnischen Poly lactid synthese verdrängen. Zur möglichen Lösung dieser Problematik sollten die 2000 von zwei japanischen Arbeitsgruppen beschriebenen neuen hochaktiven sowie toxisch unbedenklichen Veresterungskatalysatoren HfCl₄(THF)₂^[161] und Diphenylammoniumtriflat (DPAT)^[162] in der Lactidpolymerisation getestet und die erzielten Ergebnisse mit Sn(Oct)₂-katalysiertem Poly lactid verglichen werden.

2.3. Kristallisation und Morphologie verzweigter Poly lactid copolyester

Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf das Kristallisationsverhalten sowie die Morphologie der Poly lactid copolyester sollte detailliert untersucht werden, da von diesen Parametern unter anderem die mechanischen Eigenschaften und die Bioabbaubarkeit der Polymere abhängen. Mit Hilfe eines mit einer Heizbank ausgestatteten Lichtmikroskops sollten Nukleierungs- und Wachstumsraten sowie der strukturelle Aufbau der Sphärolithe in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur bestimmt werden. Die genaue thermische Charakterisierung der isotherm kristallisierten Proben erfolgte mittels Wärme fluß kalorimetrie. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen ermöglichten detailliertere Aussagen über den Einfluß des Verzweigungsgrades auf die Morphologie der Proben. Der Einfluß der Verzweigungspunkte auf die Kristallstruktur sollte mittels Weitwinkelröntgenbeugung bestimmt werden.

Weiterhin sollte die Möglichkeit der racemischen Kristallisation von linearem PDLA mit verzweigten PLLA-Copolyestern sowie daran anschließend der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Stereokomplexbildung untersucht werden.

2.4. Blends aus PLLA und verzweigten Polyactidcopolyestern

Eine wichtige Methode zur Modifizierung bzw. Kombination der Eigenschaften von Polymeren ist die Herstellung von Polymermischungen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Blends aus linearem Poly(L-Lactid) und den verzweigten Polyactidcopolyestern hergestellt werden. Neben der mittels thermischer (DSC, DMTA) und mikroskopischer (AFM) Methoden erfolgten Charakterisierung des Mischungsverhaltens der Komponenten, sollte der Einfluß der verzweigten Komponente auf das Kristallisationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften von PLLA untersucht werden.

2.5. PLA-Sterne auf Basis hyperverzweigter Polyglycerinkerne

Ausgehend von – im Arbeitskreis synthetisierten – hyperverzweigten Polyglycerinen sollten definierte Polyactid-Multiarmsternblockcopolymere in einer „core-first“-Synthese hergestellt werden (vgl. Abbildung 2.2).

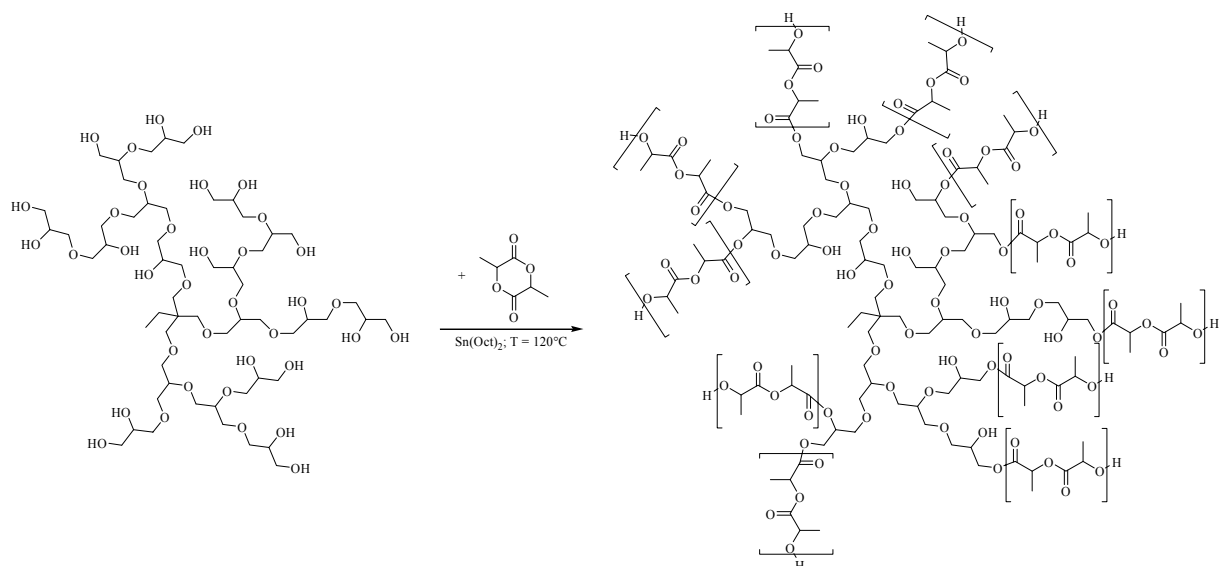


Abbildung 2.2: Synthese der PLA-Multiarmsternblockcopolymere ausgehend vom hyperverzweigten Polyglycerin.

Mittels Variation der Armlängen, welche über das Verhältnis der Hydroxylendgruppen des Polyglycerinkerns zum eingesetzten Lactid möglich ist, sollte der Einfluß der Armlänge auf die Eigenschaften der Sternpolymere untersucht werden. Weiterhin sollte getestet werden, ob diese amphiphilen Sternpolymere bestehend aus einem hydrophilen Kern und einer hydrophoben Schale als „molekulare Nanokapseln“ in der Lage sind, ionische Gastmoleküle einzuschließen. Aufgrund ihrer Biokompatibilität sowie der Fähigkeit die eingeschlossenen Gastmoleküle über den Abbau der Lactidhülle kontrolliert wieder freizusetzen ist die Verwendung dieser Sternpolymere – eventuell nach entsprechenden Modifikationen – als Wirkstoffdepot denkbar.

3. Synthese verzweigter Poly lactid copolyester durch Copolymerisation von Lactid mit AB₂-Comonomeren

Sunny Skaria gelang 2002 die Synthese verzweigter Poly(ϵ -Caprolacton)-Copolyester durch enzymatische Copolymerisation von ϵ -Caprolacton mit dem AB₂-Monomer 2,2-Bis(hydroxymethyl)-buttersäure.^[157] Der Verzweigungsgrad und somit auch die Dichte an funktionellen Endgruppen konnte über das Verhältnis der Comonomere eingestellt werden. Bei dem für diese Polymerisationen verwendeten Enzym handelte es sich um Novozym 435 (immobilisierte Lipase B aus *Candida antarctica*), welches sich als effizienter Katalysator in der Lactonpolymerisation erwiesen hatte.^[163,164]

Dieser Zugang zu verzweigten aliphatischen Copolyestern basiert, wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, auf der Kombination der Ringöffnungspolymerisation (ROP) zyklischer AB-Monomere mit der Polykondensation geeigneter AB₂-Monomere. Damit es zur verzweigenden ROP-Copolykondensation kommt, müssen einige Randbedingungen erfüllt werden. So ist es notwendig, daß die B-Gruppen des AB₂-Monomers in Kombination mit dem verwendeten Katalysator für die ROP initiierend wirken und somit die Copolymerisation ermöglichen. Weiterhin sollten die Verknüpfungsreaktionen möglichst irreversibel ablaufen. Der ideale Katalysator für diese Synthesestrategie ermöglicht bei den gewählten Reaktionsbedingungen hohe Umsätze sowohl für die ROP des zyklischen AB-Monomers als auch für die Polykondensation des AB₂-Monomers. Für den statistischen Einbau der Comonomere ist es außerdem wünschenswert, daß die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionstypen vergleichbare Größenordnungen aufweisen.

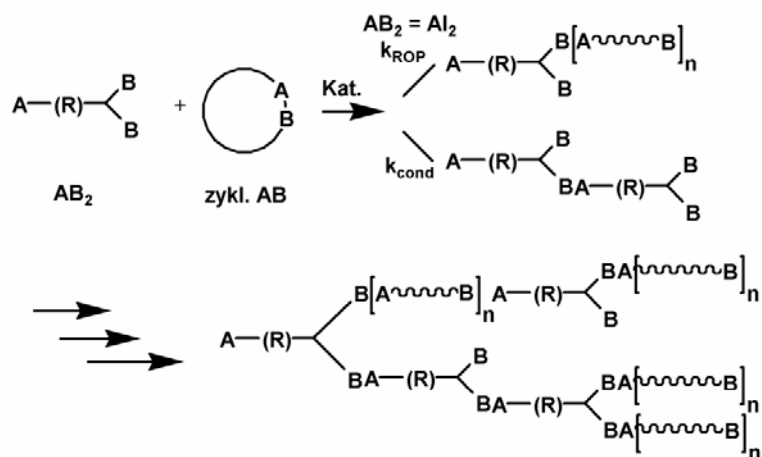


Abbildung 3.1: Allgemeines Syntheseschema verzweigter Copolyester durch die Copolymerisation zyklischer AB- mit AB₂-Monomeren.

Im Rahmen der Diplomarbeit^[159] sollte dieses Konzept zur Synthese hyperverzweigter Poly lactid copolyester genutzt werden. In ersten Testversuchen gelang es nicht, die bei der ϵ -Caprolactonpolymerisation genutzten Synthesebedingungen auf die Lactidpolymerisation zu übertragen.^[165] Versuche zur Substanzpolymerisation von Lactid in Gegenwart von Novozym 435 waren ebenfalls nicht erfolgreich und wurden aufgrund der Arbeiten von Gross et al.,^[104] welche zeigten, daß in Gegenwart von Lactid die Enzymaktivität vollständig inhibiert wird, nicht weiter verfolgt.

Somit galt es, alternative Katalysatorsysteme für dieses Synthesekonzept zu testen. In der Ringöffnungspolymerisation von Lactid wird, wie bereits in Kapitel 1.3.2. zusammengefaßt, eine Reihe von Metallkatalysatoren erfolgreich eingesetzt. Hierbei kommt, wie in Kapitel 3.1. näher erläutert, vor allem dem Zinn-bis-(2-ethylhexanoat) (auch: Zinn-Oktoat) eine besondere Bedeutung zu. Erste Testversuche zur Substanzpolymerisation von Lactid mit BHB in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ergaben verzweigte Poly lactid copolyester, wodurch gezeigt werden konnte, daß sich das oben besprochene Synthesekonzept auf die metallkatalysierte Lactidpolymerisation übertragen läßt.^[159,160]

Basierend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit sollte im Rahmen dieses Kapitels zunächst eine Serie von Copolyestern mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden durch Copolymerisation von L-Lactid mit BHB hergestellt werden. Der Verzweigungsgrad eines Copolyesters sollte hierbei basierend auf den in Kapitel 1.4.1. dargelegten theoretischen Grundlagen durch das Verhältnis der Comonomere gezielt eingestellt und die Zusammensetzung der Copolyester mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen überprüft werden. Weiterhin sollte das verwendete Synthesekonzept auf alternative AB_2 -Monomere übertragen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten AB_2 -Monomere werden in Abbildung 3.2 gezeigt.

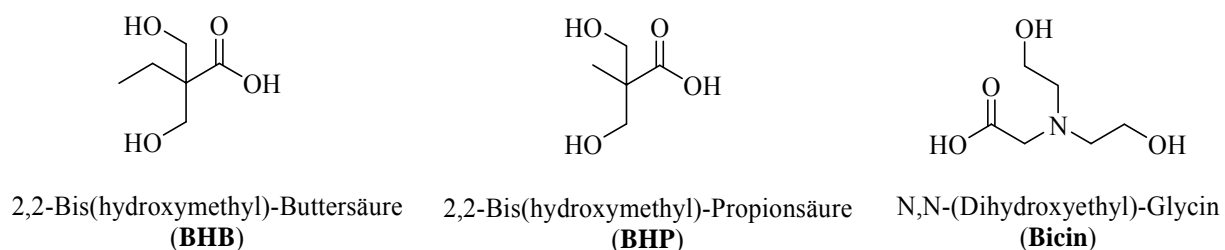


Abbildung 3.2: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete AB_2 -Monomere.

3.1. Sn(Oct)₂-katalysierte Lactidpolymerisation

In der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden und Lactonen wird bevorzugt Zinn-bis-(2-ethylhexanoat) – besser bekannt als Zinn-Oktoat (Sn(Oct)₂) – als Katalysator eingesetzt. In Kombination mit Hydroxylgruppen als Cointiatoren ermöglicht er die kontrollierte Polymerisation von Lactiden und Lactonen zu Polyestern. Von der Food and Drug Administration (FDA) ist er in Spuren als Nahrungsergänzungsmittel zugelassen,^[20,21,101] so daß er auch in der Polymerisation von Lactid für medizinische Anwendungen genutzt werden kann. In der technischen Synthese wird er außerdem wegen seiner guten Löslichkeit in der Lactidschmelze, seiner hohen Aktivität und dem geringen Anteil an Racemisierung (<1 %) verwendet.^[25] Allerdings ist aus der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden und Lactonen auch bekannt, daß Sn(Oct)₂ Umesterungen katalysiert (Abb. 3.3). Man unterscheidet dabei zwischen inter- und intramolekularen Umesterungen. Die intermolekularen Umesterungen verändern die Sequenzen von Copolyestern und verhindern die Bildung von Blockcopolymeren. Die intramolekulare Umesterung führt zum Abbau des Polymers und der Bildung von zyklischen Oligomeren. Bei beiden Umesterungstypen beobachtet man zudem eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.^[101]

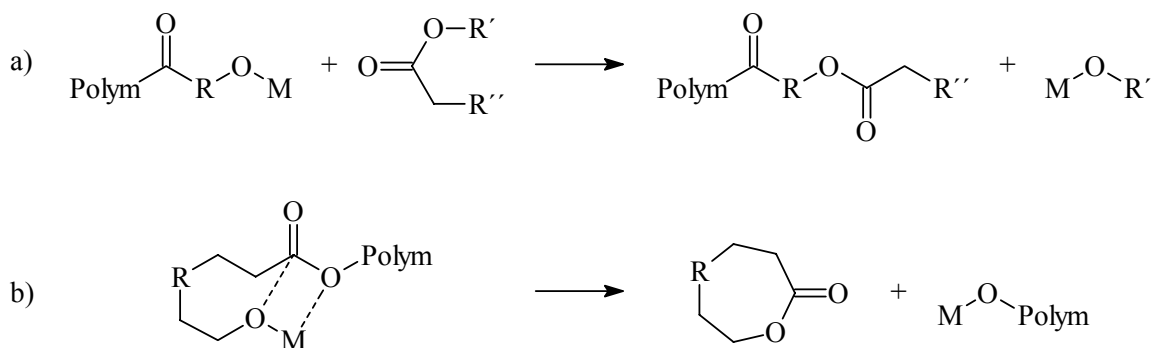


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von a) inter- und b) intramolekularen Umesterungen.

Neben den Reaktionsparametern (Temperatur, Reaktionszeit, Initiator- bzw. Katalysatorkonzentration) beeinflusst auch die Konfiguration des Monomers das Auftreten von Umesterungen in der Lactidpolymerisation. So findet man bei der Polymerisation von D,L-Lactid einen bedeutend höheren Anteil an Umesterungen als beim L-Lactid.^[166] Dies wird auf die unterschiedliche Kettensteifigkeit der Polyactide zurückgeführt, da das ataktische Poly(D,L-Lactid) flexibler ist als das isotaktische Poly(L-Lactid).

Die Ringöffnungspolymerisation mit Sn(Oct)₂ verläuft über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus, für den zwei verschiedene Abläufe vorgeschlagen wurden. Penczek et al.^[95]

veröffentlichten einen Mechanismus, in welchem das $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ mit dem Coinitiator eine schnelle Austauschreaktion eingeht und das resultierende Zinnalkoxid die ROP initiiert. Das Monomer wird dann in die Zinn(II)-Sauerstoff-Bindung des Alkoxids inseriert (Abb. 3.4 a). Von Kricheldorf et al.^[97] stammt der Vorschlag, daß der Coinitiator bzw. die wachsende Polymerkette und das Monomer während dem Propagationsschritt vom $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ komplexiert werden. Bei diesem „activated monomer mechanism“ (AMM) wird das Kettenwachstum durch den nukleophilen Angriff der am Zinn koordinierten Hydroxylgruppe des Coinitiators bzw. wachsenden Polymers auf den Carbonylkohlenstoff der komplexierten Estergruppe ermöglicht (Abb. 3.4 b).

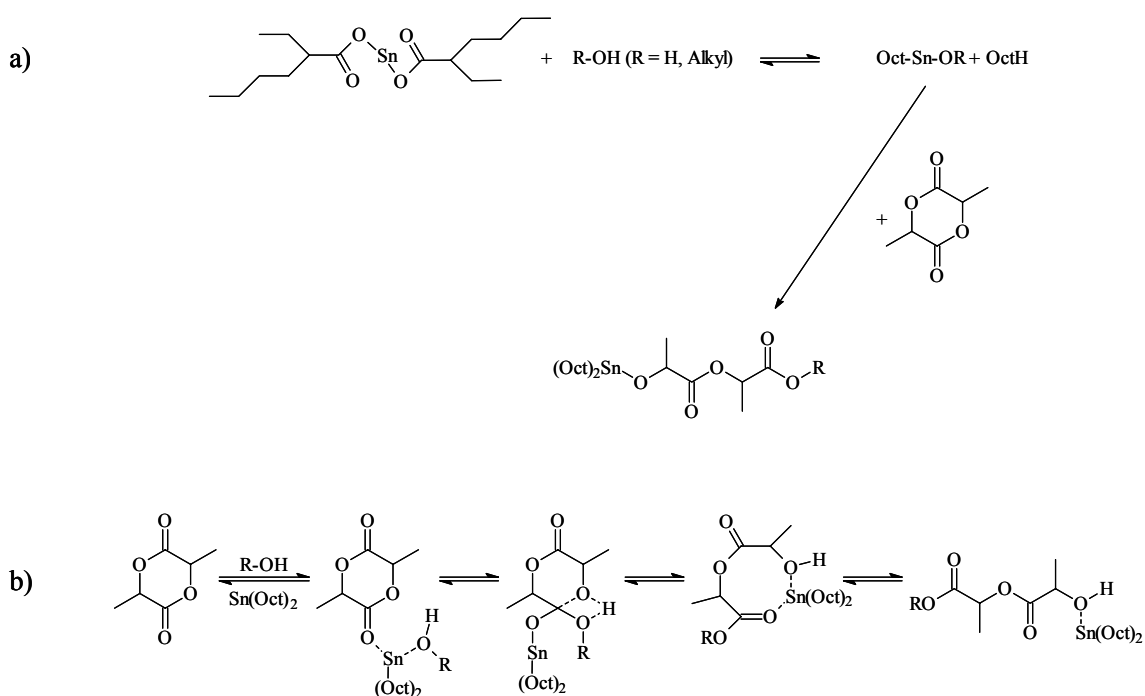


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen nach a) Penczek und b) Kricheldorf.

Nach einer neueren Veröffentlichung von Kricheldorf^[10] verläuft die Polymerisation bei Reaktionstemperaturen von unter 150°C nach dem von Penczek vorgeschlagenen Mechanismus. Bei Temperaturen oberhalb von 150°C , welche beispielsweise in der technischen Polyactidsynthese genutzt werden, um das Ausfallen des Polymers in der Monomerschmelze zu verhindern, scheint die Reaktion allerdings nach dem von Kricheldorf vorgeschlagenen Mechanismus zu verlaufen.^[25]

3.2. Copolymerisation von Lactid mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Buttersäure (BHB)

Die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens (Kap. 5) und zur Blendherstellung (Kap. 6) benötigten, verzweigten Poly lactidcopolyester erfolgte nach der in der Diplomarbeit ausgearbeiteten Vorschrift zur Substanzcopolymerisation von Lactid mit BHB (Abb. 3.5).^[159] Hierbei wurden die Monomere in den jeweiligen Verhältnissen bei 120°C aufgeschmolzen. Nach der Ausbildung einer klaren Schmelze wurde das Sn(Oct)₂ (0,1 mol% bezogen auf Lactid) zugegeben. Daraufhin beobachtete man in allen Fällen eine Viskositätszunahme der Schmelze. Nach 24 h wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet und die Reaktionsmischung in Chloroform gelöst. Die Aufarbeitungsmethode ist abhängig vom BHB-Gehalt der Probe. So ließen sich die Proben mit einem BHB-Anteil von bis zu 8 mol% in Methanol als farblose Pulver ausfällen, während bei höheren BHB-Anteilen die Chloroformlösung zur Abtrennung von unumgesetztem Monomer mit Wasser extrahiert und anschließend im Vakuum eingedunstet wurde, wobei farblose bis hellbraune wachsartige Polymere erhalten wurden. Alle Polymere sind in der Kälte in Chloroform löslich.

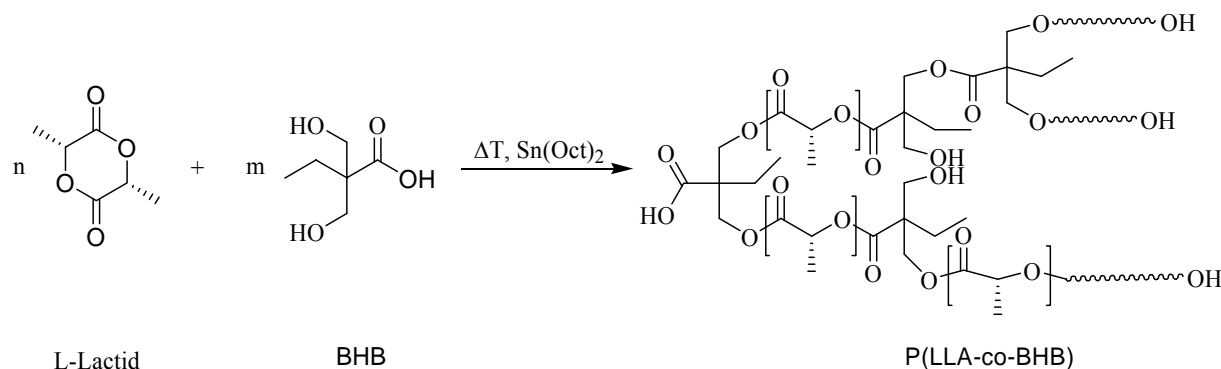


Abbildung 3.5: Copolymerisation von L-Lactid und BHB mit Sn(Oct)₂.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränkt sich die folgende Diskussion auf die Verwendung von L-Lactid als zyklisches AB-Monomer. Allerdings gelten die diskutierten Beobachtungen und Eigenschaften erwartungsgemäß ebenfalls für Copolyester, welche auf D-Lactid basieren.

Die Benennung der hergestellten Polymere wurde folgendermaßen durchgeführt:

PLL_nB_mX

LL steht hierbei für L-Lactid und B für BHB. Bei *XX* handelt es sich um den L-Lactid-Anteil in mol%, welcher anhand der Ansatzberechnung im Copolyester enthalten sein sollte.

3.2.1. NMR-Charakterisierung

Die Bestimmung des Einbauverhaltens der Comonomere und somit der Zusammensetzung der Copolyester erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die in Abbildung 3.6 gezeigten ^1H -NMR-Spektren der verzweigten Copolyester PLLB95, PLLB90 und PLLB50 verdeutlichen die zunehmende Komplexität der beobachteten Signalaufspaltungen mit ansteigendem Anteil des AB_2 -Monomers im Vergleich zum Spektrum des linearen PLLA (Abb. 3.6 a). Dieses weist bei $\delta = 1,57$ ppm ein Duplett für die Methylprotonen und bei $\delta = 5,15$ ppm ein Quadruplett für die Methinprotonen auf.

Diese auf das Lactid zurückzuführenden Signale finden sich auch in den ^1H -NMR-Spektren der Copolyester (Abb. 3.6 b-d) bei $\delta = 5,23$ bis $5,10$ (**b**) und $1,63$ bis $1,46$ ppm (**a**). Durch den zunehmenden BHB-Anteil verändert sich die Aufspaltung dieser Signale in ein Multiplett für die Methinprotonen, während für die Methylprotonen bis zu drei Dupletts detektiert werden. Diese Beobachtungen lassen sich auf die steigende Anzahl an Verknüpfungen zwischen Lactid- und BHB-Einheiten sowie auf die Zunahme der freien Hydroxylendgruppen zurückführen. Die bei $\delta = 4,49$ bis $4,08$ (**e**), $1,70$ (**d**) und $0,92$ ppm (**c**) auftretenden Signale lassen sich dem BHB zuordnen. Übereinstimmend mit der Annahme, daß bei geringen BHB-Anteilen eine nahezu vollständige Umsetzung der Hydroxylgruppen zu erwarten ist, findet sich erst bei hohen BHB-Anteilen ein breites Signal um $\delta = 5,4$ ppm (**g**), welches das Vorhandensein von freien Hydroxylgruppen anzeigt. Mit zunehmendem BHB-Anteil tritt ein weiteres Signal bei $\delta = 3,81$ bis $3,59$ ppm (**f**) auf, welches den BHB-Methylenprotonen in direkter Nachbarschaft zu den Hydroxylendgruppen zuzuordnen ist.

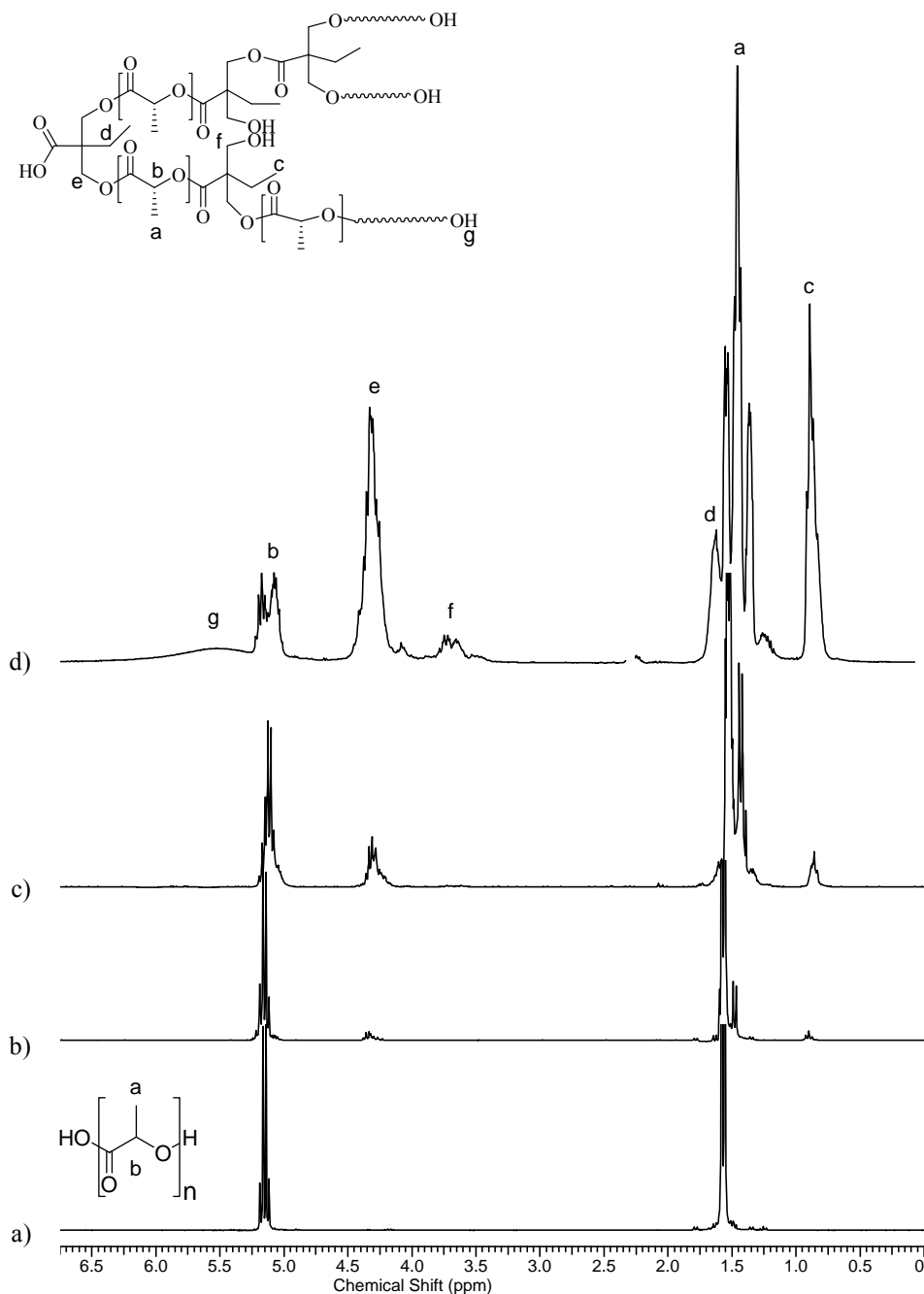


Abbildung 3.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) PLLA ($\text{DP}_n \approx 800$), b) PLLB95, c) PLLB90 und d) PLLB50 in CDCl_3 .

Um Parameter wie den Verzweigungsgrad der synthetisierten Copolyester zu berechnen, ist es wichtig, das Einbauverhältnis der Monomere zu kennen. Im Rahmen der Diplomarbeit wurde es durch Integration der Lactid- (H_{Lactid} ; $\delta = 5,23 - 5,10$ ppm) und der BHB-Signale (H_{BHB} ; $\delta = 4,49 - 4,08$ und $3,81 - 3,59$ ppm) aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit der folgenden Beziehung bestimmt:

$$\frac{H_{Lactid}}{H_{BHB}} = \frac{2m}{4n} \quad (3.1)$$

Hierbei entspricht m dem Anteil an Lactid und n dem Anteil an BHB. Mit $n = 1 - m$ gilt dann für den Lactidanteil im Polymer:

$$m = \frac{4H_{Lactid}}{2H_{BHB} + 4H_{Lactid}} \quad (3.2)$$

Wie Abbildung 3.7 verdeutlicht, können nach der Berechnung des Comonomereinbaus anhand Gleichung 3.2 zwei Trends beobachtet werden. Es zeigt sich, daß bei BHB-Anteilen von bis zu 6 mol% der gefundene Einbau der Zusammensetzung der Reaktionsmischung entspricht. Wird nun die Menge an BHB in der Reaktionsmischung erhöht, beobachtet man oberhalb von 6 mol% einen sprunghaft erhöhten Einbau des AB_2 -Monomers in den Copolyester.

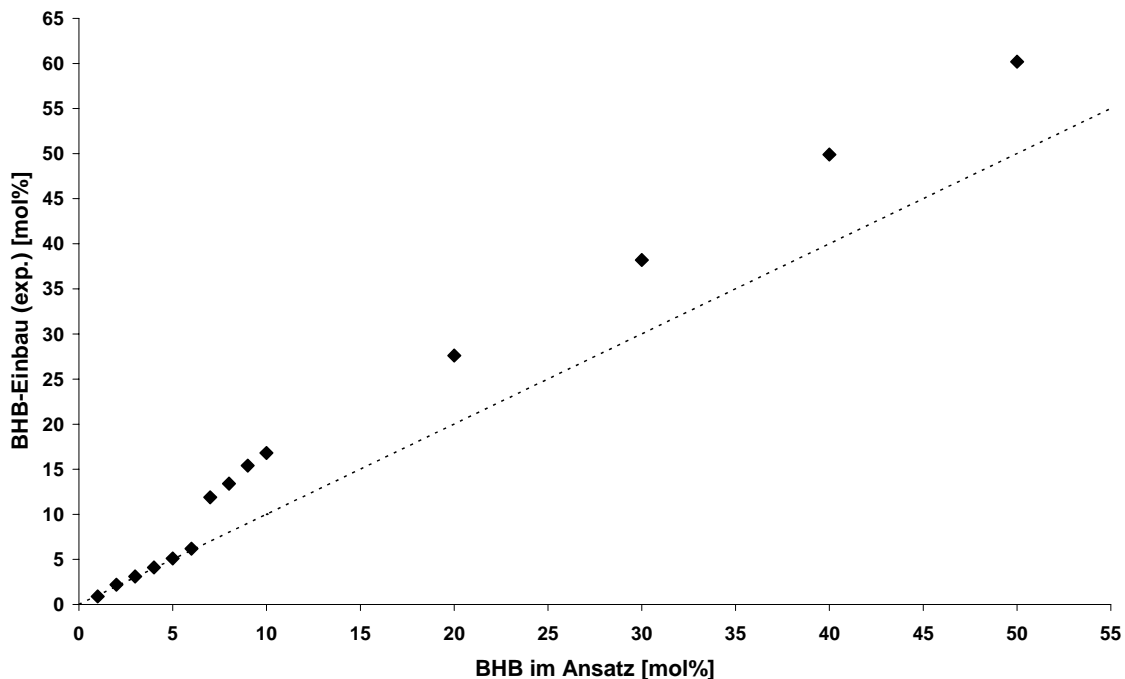


Abbildung 3.7: Auftragung des nach Gleichung 3.2 ermittelten BHB-Anteils im Copolyester gegen den Anteil in der Reaktionsmischung.

Eine mögliche Erklärung dieses Einbauverhaltens kann das während der Reaktion durch den Kondensationsschritt freiwerdende Wasser liefern. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der Lactidpolymerisation der gewünschte Polymerisationsgrad unter anderem durch die

kontrollierte Zugabe von Wasser eingestellt werden kann.^[20] Somit muß in Betracht gezogen werden, daß die mit steigendem BHB-Gehalt zunehmende Menge an freigesetztem Wasser die Reaktionskinetik soweit beeinflußt, daß bevorzugt die Reaktion des AB₂-Monomers mit den aktiven Zentren abläuft, während die Lactidpolymerisation inhibiert bzw. retardiert wird. Zur Bestätigung dieser Theorie wurden Testansätze durchgeführt, bei denen das freigesetzte Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt werden sollte. Da bei einer Substanzpolymerisation die Dehydratisierung der Reaktionsmischung nach Dean-Stark aufgrund des fehlenden Lösungsmittels nicht durchführbar ist, wurde das Reaktionsgemisch alternativ mit Molsieb (4 Å) als Trocknungsmittel versetzt. Bei den erhaltenen Copolyestern war allerdings keine Änderung im Einbauverhalten zu erkennen. Da diese Beobachtung auch von der in Toluol – unter Dean-Stark-Bedingungen – durchgeführten Lösungspolymerisation bestätigt wurde, kann das Wasser keinen entscheidenden Einfluß auf das Einbauverhalten der Comonomere ausüben, so daß für eine plausible Erklärung andere Faktoren eine Rolle spielen müssen.

Basierend auf den von Vert et al. veröffentlichten Ergebnissen von NMR-Untersuchungen niedermolekularer Polylactide^[167] wurde die Möglichkeit einer ungenauen Signalzuordnung in Betracht gezogen. Vert et al. konnten hierbei zeigen, daß bei kurzen Lactidketten von bis zu 8 Wiederholungseinheiten ein Quadruplett bei $\delta = 4,32$ ppm zu beobachten ist, welches den Methinprotonen in direkter Nachbarschaft zu den Hydroxylendgruppen zuzuordnen ist. Dieses Signal würde somit direkt unter dem der Estergruppe benachbarten Methylensignal des AB₂-Monomers liegen, wodurch die zur Berechnung des Comonomereinbaus verwendete Gleichung 3.2 aufgrund eines erhöhten Integralwerts der verwendeten BHB-Signale den BHB-Einbau überschätzt.

Basierend auf den von Hölter et al. aufgestellten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung verzweigter Copolymerstrukturen, welche über die Copolymerisation von AB- mit AB_n-Monomeren erhalten werden, läßt sich die mittlere Segmentlänge $\overline{DP_s}$ der linearen Segmente zwischen den Verzweigungspunkten bzw. einem Verzweigungspunkt und einer Endgruppe als Funktion des AB/AB₂-Verhältnisses r berechnen.^[146] Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß jedes Lactidmolekül zwei Wiederholungseinheiten liefert, ergibt sich die folgende Gleichung für $\overline{DP_s}$:

$$\overline{DP_s} = \frac{r^2 + 2r + 2}{r + 1} \quad (3.3)$$

wobei für r gilt:

$$r = \frac{x_{AB}}{1 - x_{AB}} \quad (3.4)$$

Die bei einer gegebenen Monomerzusammensetzung theoretisch erwarteten \overline{DP}_S -Werte sind in Abbildung 3.8 gegen den Molenbruch von BHB aufgetragen. Es zeigt sich, daß die mittlere Segmentlänge bereits bei geringen Anteilen des AB_2 -Monomers deutlich abnimmt. Ist bei einem BHB-Anteil von 1 mol% noch eine mittlere Segmentlänge von 100 Wiederholungseinheiten Milchsäure zu erwarten, fällt dieser Wert bei einem BHB-Gehalt von 10 mol% bereits auf ca. 10 Wiederholungseinheiten, so daß das Auftreten des von Vert^[167] beschriebenen Quadrupletts bei $\delta = 4,32$ ppm durchaus zu erwarten ist.

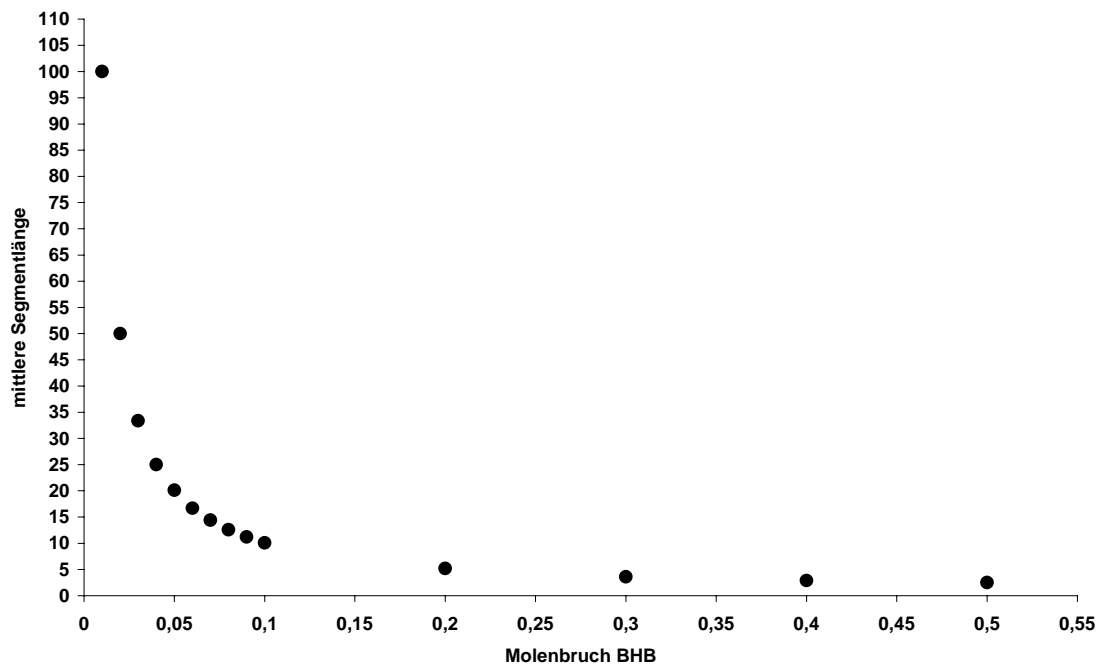


Abbildung 3.8: Auftragung der erwarteten mittleren Segmentlänge gegen den Molenbruch des verzweigenden AB_2 -Monomers in der Monommischung.

Um zu überprüfen, ob die von Vert^[167] beschriebenen Signalmuster auch bei einem Polymerisationsgrad von 15, welcher in etwa der erwarteten Segmentlänge bei einem BHB-Anteil von 7 mol% entspricht, auftreten wurden niedermolekulare Polyactide durch die direkte Polykondensation von Milchsäure hergestellt, wie sie von Mauduit et al. beschrieben wurde.^[168] Hierbei wurde eine 90%-ige wäßrige Milchsäurelösung zunächst unter N_2 -Atmosphäre durch schonende Destillation des Wassers aufkonzentriert. Innerhalb von 3

Tagen wurde die Temperatur langsam auf 140°C angehoben und der Druck reduziert. Der entstehende farblose Feststoff wurde in Aceton gelöst und die gewünschten wasserunlöslichen Oligomere durch die langsame Zugabe von Wasser ausgefällt.

In Abbildung 3.9 ist das Protonenspektrum eines über die direkte Polykondensation von Milchsäure hergestellten niedermolekularen Polylactids mit einem DP_n von ungefähr 16 gezeigt. Dieses Spektrum weist im Vergleich zum Spektrum des hochmolekularen PLLA ein komplexeres Signalmuster auf, welches sich eindeutig auf die oligomeren Reaktionsprodukte zurückführen läßt.

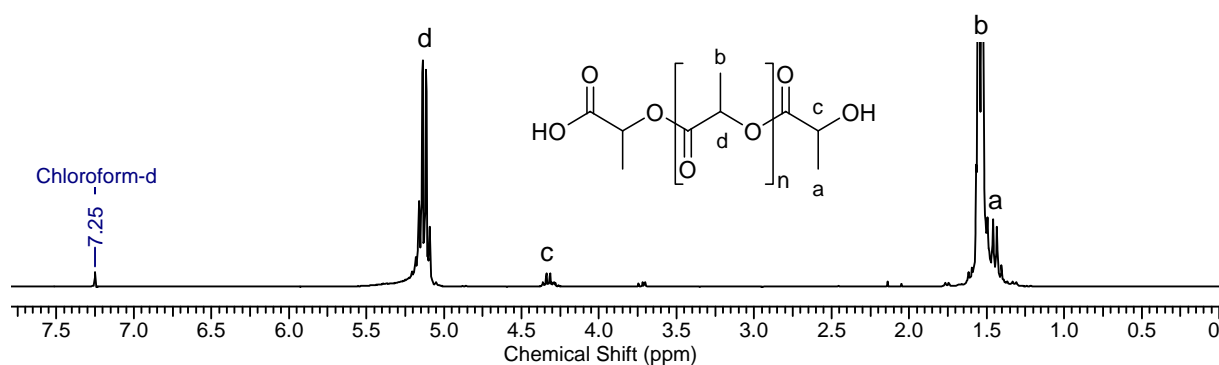


Abbildung 3.9: ^1H -NMR-Spektren von PLLA ($DP_n \approx 16$) in CDCl_3 .

In Übereinstimmung mit den von Vert et al. veröffentlichten Ergebnissen^[167] finden sich für die Methylprotonen bei $\delta = 1,43 - 1,62$ ppm mehrere zum Teil überlagerte Dupletts. Für die Methinprotonen beobachtet man neben dem erwarteten Multiplett bei $\delta = 5,09 - 5,22$ ppm noch ein Quadruplett bei $\delta = 4,32$ ppm. Dieses Quadruplett ist den Methinprotonen in direkter Nachbarschaft zu den Hydroxylendgruppen zuzuordnen. Die Intensität dieses Signals nimmt mit zunehmendem Polymerisationsgrad ab, so daß es sich bereits bei einem DP_n von 20 mit den verwendeten Meßparametern nicht mehr detektieren läßt. Somit läßt sich die nach Gleichung 3.2 gefundene Abweichung des Comonomereinbaus von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung unter Bezugnahme auf die erwartete lineare Segmentlänge der Copolyester auf die Signalaufspaltung dieser kurzen Kettensegmente zurückführen, welche das Integralverhältnis zu Gunsten des BHB verschiebt.

Somit bleibt zur Berechnung der Copolymerzusammensetzung nur die genauere Betrachtung des aliphatischen Bereichs der Protonenspektren. Durch Integration der Signale der jeweiligen Methylprotonen (H_{BHB} ; $\delta = 0,92$ ppm und H_{Lactid} ; $d = 1,46 - 1,63$ ppm) läßt sich der Anteil der Monomere nach der folgenden Beziehung berechnen:

$$\frac{H_{Lactid}}{H_{BHB}} = \frac{6m}{3n} \quad (3.5)$$

Mit $n = 1 - m$ und nach anschließendem Auflösen der Gleichung nach m ergibt sich somit für den Lactidanteil:

$$m = \frac{3H_{Lactid}}{6H_{BHB} + 3H_{Lactid}} \quad (3.6)$$

Die mit Hilfe der Gleichung 3.6 berechneten Molenbrüche des Lactids (x_{AB}) sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, daß die experimentellen Werte erst ab einem BHB-Anteil von 30% langsam von den theoretischen Werten abweichen. Während die BHB-Methylprotonen ein separiertes Signal zeigen, welches sich gut integrieren läßt, ist die Situation bei dem Signal der Lactid-Methylprotonen differenzierter zu betrachten. So ist die Integration dieses Signals für BHB-Anteile von bis zu 20% ebenfalls eindeutig. Mit höheren BHB-Anteilen kommt es allerdings bedingt durch die abnehmende Kettensegmentlänge zur zunehmenden Aufspaltung dieses Signals sowie zu einer Verbreiterung des Signals der BHB-Methylenprotonen bei 1,70 ppm, so daß diese Signale teilweise überlagern. Diese Überlagerung erschwert die genaue Integration und führt somit letztendlich zu einer Überschätzung des Lactidanteils im Copolyester.

Der bei der Integration der Spektren auftretende Fehler wurde exemplarisch für vier Spektren durch mehrfaches minimales Verschieben der Integrationsgrenzen bestimmt und als Standardfehler für die weiteren Spektren angenommen. Der ermittelte Fehler beträgt $\Delta\text{Einbau} = \pm 0,3\%$.

Mit den aus den NMR-Spektren ermittelten Einbauverhältnissen der Comonomere in die Polylactid-Copolymere wurden mit Hilfe der Gleichung (1.4) (vgl. Kap. 1.4.1.) die erzielten Verzweigungsgrade und mit der Gleichung (3.3) die mittleren linearen Segmentlängen berechnet und ebenfalls in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Theoretische und experimentelle Molenbrüche, Verzweigungsgrade sowie mittlere lineare Segmentlängen der Copolyester.

Polymer	x_{AB}		DB ^{a)}		\overline{DP}_s ^{b)}	
	theor.	exp. ^{c)}	theor.	exp. ^{c)}	theor.	exp. ^{c)}
PLLB99	0,99	0,989	0,02	0,022	100	90,9
PLLB98	0,98	0,981	0,038	0,037	50	52,7
PLLB97	0,97	0,969	0,057	0,058	33,4	32,3
PLLB96	0,96	0,961	0,074	0,072	25	25,7
PLLB95	0,95	0,951	0,091	0,089	20,1	20,5
PLLB94	0,94	0,942	0,107	0,104	16,7	17,3
PLLB93	0,93	0,930	0,122	0,122	14,4	14,4
PLLB92	0,92	0,919	0,137	0,139	12,6	12,4
PLLB91	0,91	0,911	0,152	0,150	11,2	11,3
PLLB90	0,9	0,900	0,165	0,165	10,1	10,1
PLLB80	0,8	0,804	0,278	0,274	5,2	5,3
PLLB70	0,7	0,721	0,355	0,341	3,6	3,9
PLLB60	0,6	0,638	0,408	0,390	2,9	3,1
PLLB50	0,5	0,559	0,444	0,425	2,5	2,7

a) berechnet nach Gleichung 1.4; b) berechnet nach Gleichung 3.3; c) mittels ¹H-NMR bestimmt

Der für die durchgeführten Berechnungen vorausgesetzte statistische Einbau der Comonomere konnte belegt werden, indem über den gesamten Reaktionsverlauf im Abstand von je 1 h Proben für ¹H-NMR-Messungen genommen wurden. Die Auswertung der Spektren ergibt z.B. im Fall von PLLB95, daß zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zwischen 94,7 und 95,2% Lactid im Copolyester eingebaut wurden. Somit entspricht die Zusammensetzung der Copolyester über den gesamten Reaktionsverlauf dem eingestellten Comonomerverhältnis.

Zusätzlich zum Protonenspektrum belegt auch die ¹³C-NMR-Spektroskopie die erfolgreiche Copolymerisation von Lactid mit BHB. In Abbildung 3.10 sind die ¹³C-NMR-Spektren der linearen Polylactide unterschiedlicher Polymerisationsgrade (Abb. 3.10 a + b) im Vergleich zu den Spektren der Copolyester PLLB90 und PLLB50 (Abb. 3.10 c + d) gezeigt.

In Analogie zu den Protonenspektren der linearen PLLAs zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum des Oligomers (Abb. 3.10 b) bedingt durch den Einfluß der Endgruppen im Vergleich zum hochmolekularen PLLA (Abb. 3.10 a) ein komplexeres Signalmuster. So zeigt das Spektrum

des hochmolekularen PLLA wie erwartet drei Peaks, welche sich dem Carbonylkohlenstoff (**a**, $\delta = 169,7$ ppm), dem Methinkohlenstoff (**b**, $\delta = 69,2$ ppm) und dem Methylkohlenstoff (**c**, $\delta = 16,8$ ppm) zuordnen lassen. Im Fall des Lactidoligomers finden sich zusätzliche Resonanzen, welche auf die säure- (**a'**, **b'**, **c'**) und hydroxylterminierten (**a''**, **b''**, **c''**) Wiederholungseinheiten zurückzuführen sind.

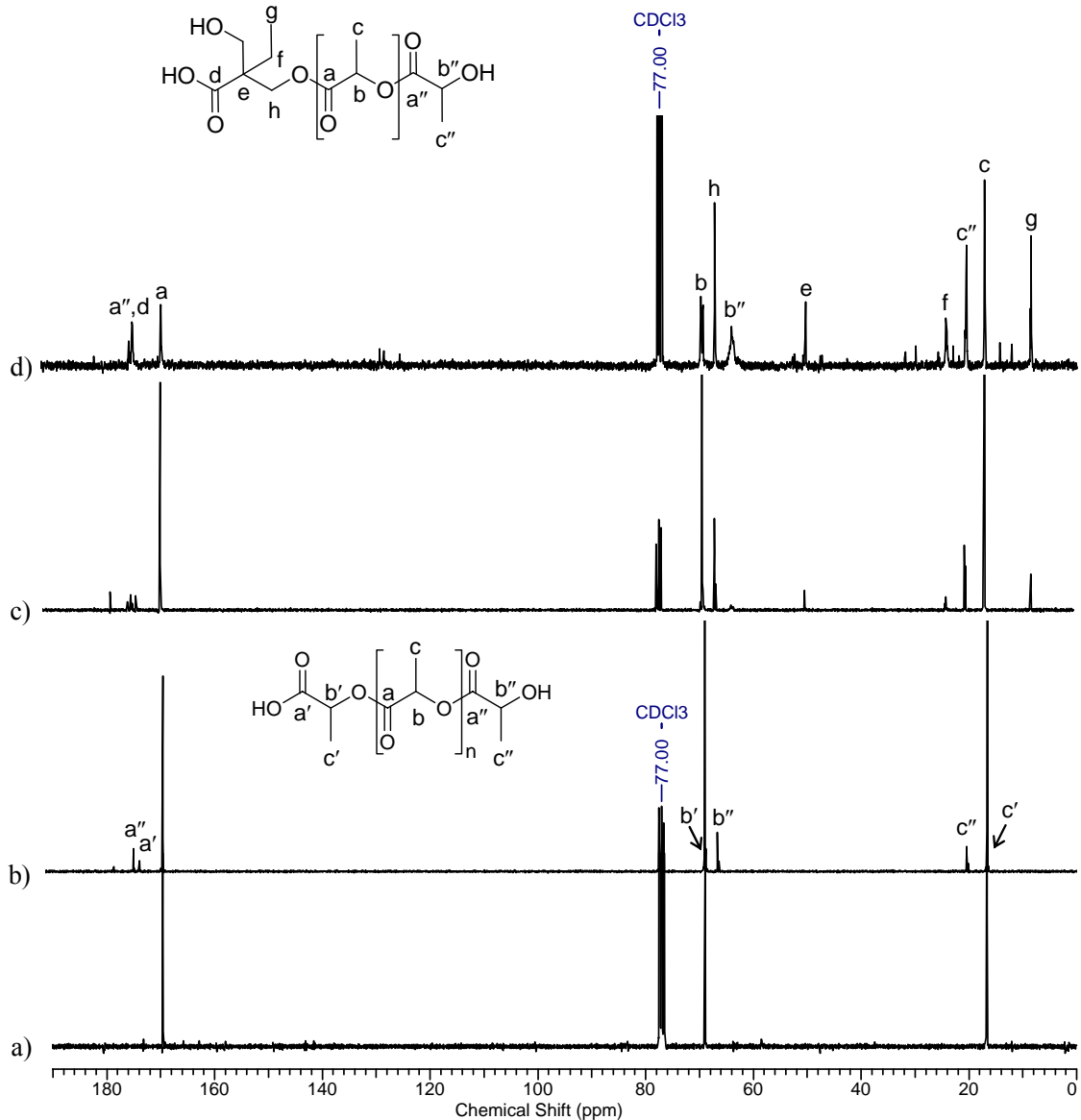


Abbildung 3.10: ^{13}C -NMR-Spektren von a) PLLA ($\text{DP}_n \approx 800$), b) PLLA ($\text{DP}_n \approx 16$), c) PLLB90 und d) PLLB50 in CDCl_3 .

Bei den Copolyestern finden sich neben den bereits diskutierten Signalen noch die auf das BHB zurückzuführenden Resonanzen für den Carbonylkohlenstoff (**d**, $\delta = 175,3$ ppm), den der Ester- bzw. Hydroxylgruppe benachbarten Methylenkohlenstoff (**h**, $\delta = 66,8$ ppm), den

quartären Kohlenstoff (**e**, $\delta = 49,9$ ppm), den Methylenkohlenstoff (**f**, $\delta = 23,9$ ppm) und den Methylkohlenstoff (**g**, $\delta = 8,1$ ppm). In Analogie zu den Protonenspektren läßt sich mit dem ^{13}C -NMR ebenfalls ein komplexeres Resonanzmuster mit zunehmendem BHB-Anteil beobachten, welches sich auf die unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der Comonomere sowie auf die zunehmende Zahl an Hydroxylendgruppen zurückführen läßt.

3.2.2. Molekulargewichtsbestimmung

Die Bestimmung der Molekulargewichte der Copolyester erfolgte mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der Dampfdruckosmometrie (VPO: vapor pressure osmometry). In Tabelle 3.2 sind die gemessenen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der Copolyester zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Molekulargewichte und Polydispersitäten der Copolyester.

Polymer	GPC ^{a)}			GPC ^{b)}	VPO ^{c)}
	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _n (g/mol)	M _n (g/mol)
PLLB99	19200	22600	1,18	19900	2320
PLLB98	7800	10400	1,33	12100	2260
PLLB97	4000	5800	1,45	8800	2360
PLLB96	2300	3600	1,57	9400	2190
PLLB95	1700	2600	1,53	7600	2390
PLLB94	1500	2700	1,80	--- ^{d)}	2050
PLLB93	530	940	1,77	--- ^{d)}	2080
PLLB92	430	720	1,67	4200	1290
PLLB91	330	490	1,48	--- ^{d)}	1170
PLLB90	310	490	1,58	2700	1170
PLLB80	630	980	1,56	1400	1280
PLLB70	480	800	1,67	--- ^{d)}	1050
PLLB60	240	280	1,17	--- ^{d)}	1140
PLLB50	260	280	1,08	--- ^{d)}	1140

a) gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); b) gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (Knauer Mikrogelset A22); c) gemessen in CHCl_3 bei 30°C gegen Benzil; d) nicht gemessen.

Für die GPC-Messungen wurde Chloroform als Elutionsmittel verwendet. Die Daten wurden aus dem Konzentrationssignal des RI-Detektors berechnet, wobei die Eichung mit Hilfe linearer Polystyrol-Standards erfolgte. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß verzweigte Strukturen im Vergleich zu der linearen Standardsubstanz ein kleineres hydrodynamisches Volumen aufweisen. Diese Tatsache führt aufgrund des Trennprinzips der GPC,^[168] welche alternativ auch als Größenausschlußchromatographie (SEC: size exclusion chromatography) bezeichnet wird, zu einer Unterschätzung der detektierten Werte für die Molmasse bzw. der Molmassenverteilung. Bei der Molekulargewichtsbestimmung hyperverzweigter Polymere mit polaren Endgruppen mittels GPC muß noch ein weiteres Phänomen beachtet werden. Dieses Phänomen beruht auf Wechselwirkungen der polaren Endgruppen mit dem verwendeten Säulenmaterial, welche je nach Polarität des Säulenmaterials eine Verlangsamung bzw. Beschleunigung der Elution und somit eine Verringerung bzw. Erhöhung der gemessenen Molmasse bewirken. Bei verzweigten Molekülen hängt die Anzahl der Endgruppen stark vom Polymerisationsgrad ab, d.h. mit höheren Molekulargewichten steigt die Anzahl der polaren Endgruppen an der Moleküloberfläche an. Somit sind größere Moleküle von diesem Effekt stärker betroffen als kleinere Moleküle, was zu einer Verengung der gemessenen Molekulargewichtsverteilung führen kann.

Wie aus den in Abbildung 3.11 gezeigten Elutionsdiagrammen ersichtlich wird, zeigen die GPC-Messungen der Copolyester symmetrische, monomodale Kurven.

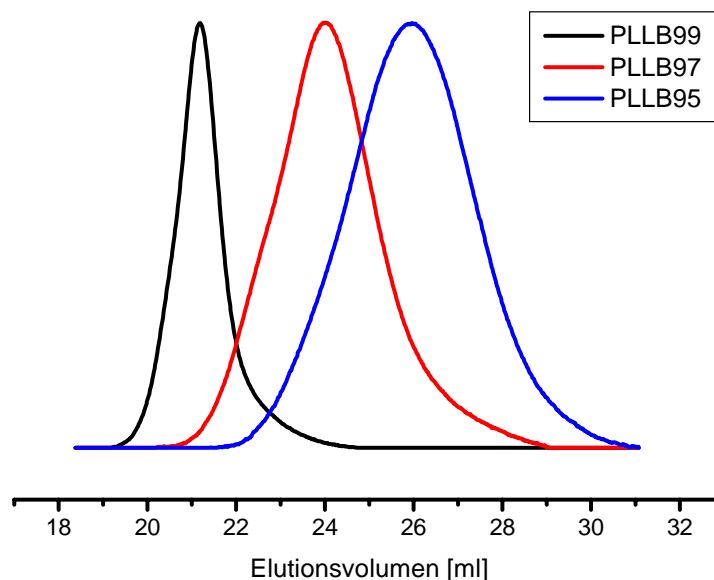


Abbildung 3.11: Elutionsdiagramme der Copolyester.

Die Betrachtung der aus den GPC-Messungen ermittelten Molekulargewichte zeigt, daß die Molmassen mit zunehmenden Verzweigungsgrad deutlich abnehmen und man ab einem BHB-Anteil von über 5 mol% anscheinend nur noch oligomere Reaktionsprodukte erhält. Dieses Verhalten war zur erwarten, da es bereits bei vergleichbaren verzweigten Polymeren beobachtet wurde.^[157,170] Überraschenderweise zeigt allerdings der Vergleich der in Mainz durchgeführten Messungen (PSS SDV-Säulen), daß die auf einer alternativen Anlage in Freiburg (Knauer Mikrogelset A22) ermittelten Molekulargewichte bis um ein fünffaches höher liegen, wobei auch hier eine Molekulargewichtsabnahme mit steigendem Verzweigungsgrad auftritt. Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen läßt sich nur auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Proben und dem jeweiligen Säulenmaterial zurückführen, da die Kalibration auf beiden Apparaturen analog erfolgte.

Zur besseren Einschätzung der aus den GPC-Messungen ermittelten Molekulargewichte wurden die zahlenmittleren Molmassen der Copolyester zusätzlich über die Dampfdruckosmose bestimmt. Die VPO-Messungen wurden in Chloroform bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt. Die Eichung erfolgte mit Benzil. Als kolligative Eigenschaft ist der osmotische Druck nur von der Anzahl der Teilchen des gelösten Stoffes abhängig, wodurch die Molekülarchitektur keinerlei Einfluß auf die ermittelten Molekulargewichte ausüben sollte. Dieses bedeutet allerdings auch, daß diese Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen sehr empfindlich auf niedermolekulare Verunreinigungen wie Monomerreste und Lösungsmittelrückstände reagiert und es somit sehr leicht zur Unterschätzung der ermittelten Molekulargewichte kommen kann.

Bei Betrachtung der in Tabelle 3.2 zusammengefaßten VPO-Werte für M_n läßt sich im Gegensatz zu den GPC-Messungen kein Trend für die Molekulargewichtsentwicklung in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad feststellen. So liegen die mittels VPO gemessenen Molekulargewichte der Copolyester bis zu einem BHB-Anteil von 7 mol% bei ca. 2200 g/mol. Ab einen Anteil von 8 mol% BHB liegen die Molekulargewichte bei ca. 1150 g/mol. Auffallend ist weiterhin, daß sich mit der VPO nur Maximalwerte von 2400 g/mol ermitteln ließen, obwohl diese Methode rein theoretisch bis zu einem Molekulargewicht von 20000 - 50000 g/mol eingesetzt werden kann. Zur Überprüfung der Meßgenauigkeit wurde eine Reihe von Polystyrol-Standards vermessen. Wie die in Tabelle 3.3 zusammengefaßten Ergebnisse dieser Experimente zeigen, kommt es bei den Polymerstandards zu einer Abweichung von bis zu 50% von dem erwarteten Molekulargewicht. Da die Standards sowohl sehr kleine Polydispersitäten aufweisen als auch die Gegenwart von Lösungsmittelrückständen und Monomerresten ausgeschlossen werden kann, lassen sich die beobachteten Abweichungen nur

auf die Meßmethode zurückführen. Die Probe PS-3280 wurde zur Kontrolle fünfmal gemessen, wobei die Ergebnisse immer zwischen 2100 und 2250 g/mol lagen.

Tabelle 3.3: Mittels VPO bestimmte Molekulargewichte einer Auswahl von PS-Standards.

Probe	M_n [g/mol]	M_n (VPO) ^{a)} [g/mol]
PS-1500	1500	1100
PS-3280	3280	2150
PS-10000	10000	5100

a) gemessen in CHCl_3 bei 30°C gegen Benzil

Aufgrund dieser Ergebnisse muß davon ausgegangen werden, daß sowohl bei den durchgeführten GPC- als auch bei den VPO-Messungen das tatsächliche Molekulargewicht der verzweigten Copolyester unterschätzt wurde. Diese Annahme läßt sich mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie belegen. Wie das in Abbildung 3.12 gezeigte Massenspektrum von PLLB95 verdeutlicht, lassen sich Molekulargewichte von bis zu 6000 g/mol detektieren (GPC: $M_n = 1700$ g/mol, VPO: $M_n = 2390$ g/mol). Eine quantitative Bestimmung der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen ist allerdings aufgrund der Polydispersitäten der Copolyester nicht durchführbar, da es durch unterschiedliche Desorptionswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Molmasse zur bevorzugten Desorption der Moleküle mit niedrigeren Molekulargewichten kommt.

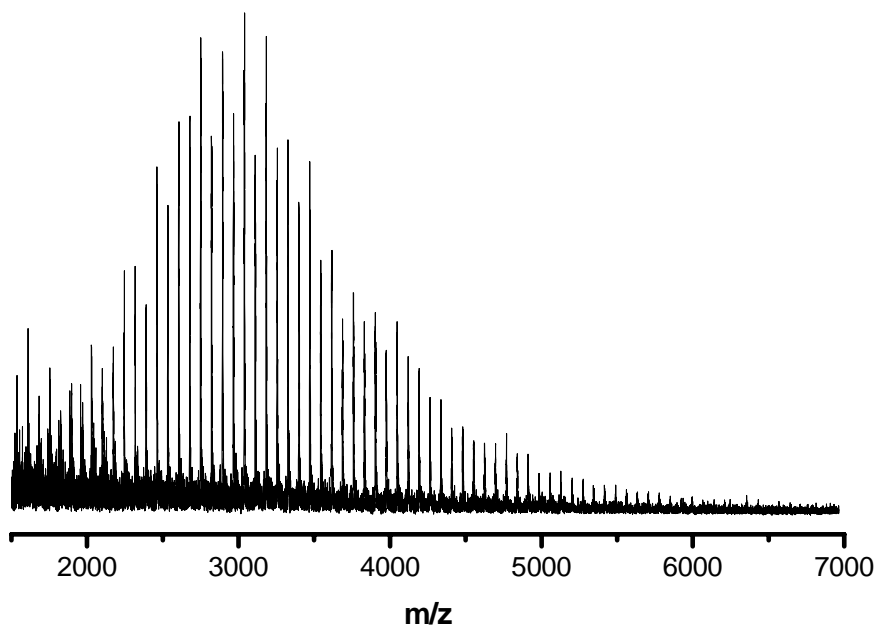


Abbildung 3.12: MALDI-TOF-MS von PLLB95.

Trotz der beschriebenen Problematik in Bezug auf die Molekulargewichtsbestimmung wurde der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die erzielbaren Molmassen untersucht. Hierzu wurden 95 mol% L-Lactid mit 5 mol% BHB nach der Standardsynthesevorschrift (vgl. Kap. 9.6.1.) copolymerisiert und nur die eingesetzte Katalysatormenge variiert. Der mittels NMR bestimmte Einbau der Comonomere stimmte in allen Fällen mit den jeweiligen Anteilen in der Reaktionsmischung überein. Die mittels GPC und VPO bestimmten Molekulargewichte sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Während sich kein gravierender Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Molekulargewichte der Copolyester erkennen läßt, nehmen die Polydispersitäten erwartungsgemäß mit zunehmender Katalysatorkonzentration zu. Diese Beobachtung läßt sich auf die durch $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ebenfalls katalysierte Umesterung (vgl. Kap. 3.1.) der Copolyester zurückführen, welche mit zunehmender Katalysatorkonzentration verstärkt auftritt.

Tabelle 3.4: Molekulargewichte von PLLB95 in Abhängigkeit von der verwendeten Katalysatorkonzentration.

Polymer	[LA]:[Kat]	GPC ^{a)}			VPO ^{b)}
		M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	M_n (g/mol)
1	50:1	1500	3800	2,53	2280
2	100:1	1500	3400	2,27	2050
3	500:1	1200	2200	1,83	2210
4	1000:1	1700	2600	1,53	2390

a) gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); b) gemessen in CHCl_3 bei 30°C gegen Benzil.

3.2.3. Thermische Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 1.3. beschrieben, handelt es sich bei linearem Poly(L-Lactid) um ein teilkristallines Polymer mit einem Glasübergang (T_g) von ca. 60°C und einem Schmelzbereich von 170-180°C. Mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie (DSC: differential scanning calorimetry) sollte der Einfluß des Verzweigungsgrades auf die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Polymere untersucht werden. Im linearen Poly(L-Lactid) und in den gering verzweigten Copolyestern bestimmen die Wechselwirkungen zwischen den linearen Kettensegmenten der Copolyester das thermische Verhalten, d.h. die Kristallisationsfähigkeit. Mit zunehmenden Verzweigungsgrad werden diese linearen Segmente allerdings immer kürzer und verlieren somit an Einfluß. Aus diesem Grund erwartet man mit zunehmenden Verzweigungsgrad eine Abnahme der Kristallisationsfähigkeit der Polymere und – aufgrund

der abnehmenden Stabilität der kristallinen Bereiche – eine Absenkung der Schmelztemperaturen, bis man schließlich nur noch vollständig amorphe Materialien erhält. Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Glasstemperatur ist schwieriger einzuschätzen. Auf der einen Seite erwartet man analog zu den Schmelztemperaturen eine Abnahme der Glasstemperaturen mit kürzer werden linearen Kettensegmenten, während andererseits ein erhöhter Verzweigungsgrad zu einer geringeren Kettenbeweglichkeit und folglich zu einer höheren Glasstemperatur führen könnte. Außerdem sind die Glasstemperaturen verzweigter Polymere von der Natur der Endgruppen abhängig. Polare Endgruppe erhöhen die Glasstemperatur,^[171] so daß die mit zunehmender Verzweigung anwachsende Zahl an Hydroxylendgruppen zu einem Anstieg der Glasstemperatur führen könnte.

Das thermische Verhalten der Copolyester wurde mittels Wärmeflußkalorimetrie (DSC) bestimmt und ist in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Die Messungen wurden mit Heizraten von 36, 25, 16 und 9 K/min im Temperaturbereich von –50 bis 200°C durchgeführt. In der Abbildung 3.13 sind exemplarisch die Aufheizkurven von drei Copolyestern mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad abgebildet. Bei den kristallisationsfähigen Copolyestern beobachtet man im Vergleich zum linearen PLLA deutlich verbreiterte Schmelzpeaks mit zwei Maxima, welche auf gegenläufige Schmelz- und Rekristallisationsprozesse während des Aufheizvorgangs hinweisen. Hierbei schmelzen zunächst die kristallinen Bereiche, welche Strukturdefekte aufweisen, und es beginnt die Rekristallisation der entstehenden Schmelze. Mit steigender Temperatur nimmt dann die Geschwindigkeit der Rekristallisation ab und die perfekt kristallisierten Bereiche beginnen zu schmelzen. Die Strukturdefekte sind auf die Verzweigungspunkte der Copolyester zurückzuführen, da diese eine geringere Kettenbeweglichkeit zur Folge haben und somit die intermolekulare Anordnung der Polymerketten bzw. der Kettensegmente zu kristallinen Bereichen erschwert wird. Bei der detaillierten Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der verzweigten Copolyester, welches in Kapitel 5. ausführlich diskutiert wird, zeigte sich, daß das Auftreten dieses Rekristallisationsprozesses durch tempern der Copolyester bei geeigneten Kristallisationstemperaturen minimiert werden konnte. Der Rückgang der ermittelten Schmelztemperaturen mit zunehmenden Verzweigungsgrad befindet sich in Übereinstimmung mit den eingangs formulierten Erwartungen für das thermische Verhalten der Copolyester sowie mit diversen Studien^[25,172] über den Einfluß der strukturellen Perfektion von Polyactidketten auf die Schmelztemperatur.

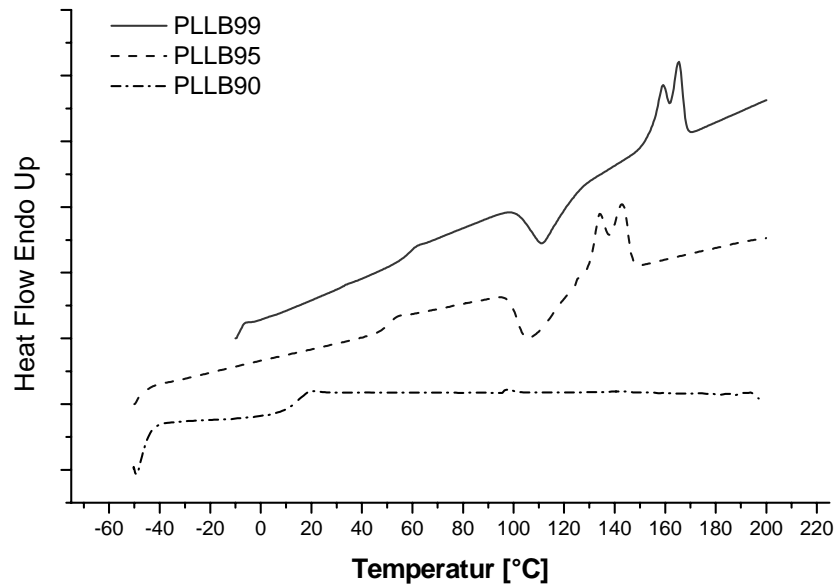


Abbildung 3.13: Aufheizkurven (25°C/min) von PLLB99, PLLB95 und PLLB90.

Tabelle 3.5: Übersicht über die mittels DSC-Messungen ermittelten thermischen Eigenschaften der Copolyester.

Polymer	DB	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH [J/g]	Bemerkung
PLLA	-	62,5	175,6	53,1	---
PLLB99	0,989	56,9	165,4	44,4	Doppelpeak
PLLB98	0,981	52,8	156,7	29,2	Doppelpeak
PLLB97	0,969	50,1	147,1	32,5	Doppelpeak
PLLB96	0,961	50,2	142,9	38,6	Doppelpeak
PLLB95	0,951	49,1	134,5	9,5	Doppelpeak
PLLB94	0,942	46,8	126,0	3,4	Doppelpeak
PLLB93	0,930	23,3	-	-	---
PLLB92	0,919	20,6	-	-	---
PLLB91	0,911	20,1	-	-	---
PLLB90	0,900	18,0	-	-	---
PLLB80	0,804	13,2	-	-	---
PLLB70	0,721	10,9	-	-	---
PLLB60	0,638	9,1	-	-	---
PLLB50	0,559	9,2	-	-	---

In der Abbildung 3.14 wird der Einfluß der Verzweigungseinheiten (BHB) auf die Schmelztemperaturen mit dem Einfluß von stereochemischen Störstellen aus der Literatur verglichen. Diese stereochemischen Störstellen werden durch Copolymerisation des L-Lactids

mit meso-Lactid eingebaut.^[25] Für das Poly(L-Lactid-co-meso-Lactid) findet man bis zu einem Comonomeranteil von 15 % kristalline Bereiche, bei höheren Comonomeranteilen liegt ein vollständig amorphes Material vor. Mit zunehmendem meso-Lactid-Anteil nimmt die Schmelztemperatur des Polymers von ca. 175°C auf ungefähr 135°C ab. Der Einbau von Verzweigungseinheiten in das Poly(L-Lactid) hat denselben Effekt zur Folge. Allerdings beobachtet man, daß bereits bei BHB-Anteilen von 7% nur noch vollständig amorphe Materialien erhalten werden. Des weiteren nimmt die Schmelztemperatur auf etwa 125°C ab. Dieser Vergleich zeigt, daß die Verzweigungseinheiten einen stärkeren Einfluß auf die Kristallisationsfähigkeit des Polymers haben als die stereochemischen Störstellen.

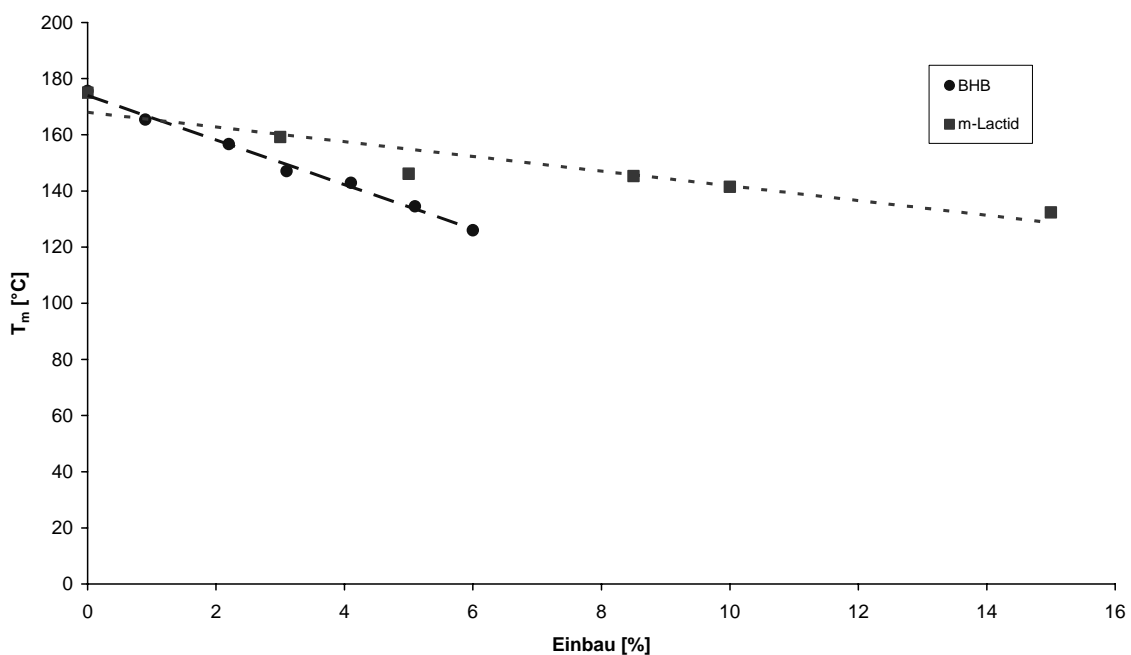


Abbildung 3.14: Vergleich des Einflusses der „Störstellen“ BHB und meso-Lactid^[25] auf die Schmelztemperatur von Poly(L-Lactid)

3.2.4. Resümee

Durch die Copolymerisation von L-Lactid mit BHB konnten dendritische aliphatische Copolyester in einem Einstufenprozeß synthetisiert werden. Mit Hilfe von detaillierten NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte belegt werden, daß bei der kombinierten ROP/AB₂-Polykondensation der Verzweigungsgrad über das Verhältnis der Monomere gezielt eingestellt werden kann. NMR-Messungen, welche in Abhängigkeit von der Reaktionszeit durchgeführt wurden, lassen auf den statistischen Einbau der Comonomere in das Polymer schließen. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung ließen bedingt

durch die verzweigte Molekülstruktur keine eindeutige Aussage zu. So beobachtete man bei den GPC-Messungen eine Abnahme der gemessenen Molekulargewichte mit zunehmendem Verzweigungsgrad. Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Copolyester zeigte sich mit zunehmendem DB die erwartete Abnahme der Kristallisationsfähigkeit der Copolyester. Der Einfluß der Verzweigungspunkte auf die Kristallisationsfähigkeit und die Morphologie der Copolyester wird in Kapitel 5. ausführlich diskutiert.

3.3. Copolymerisation von Lactid mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Propionsäure (BHP)

Um zu zeigen, daß das Konzept der kombinierten ROP/Polykondensation auf unterschiedliche AB₂-Monomere übertragen werden kann bietet sich zunächst die Verwendung der 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Propionsäure (BHP) an. Diese Wahl läßt sich sowohl durch die strukturelle Verwandtschaft zum BHB als auch durch die Tatsache, daß BHP bereits seit den 1990er Jahren als Monomer für die Synthese verzweigter aliphatischer Polyester verwendet wird, erklären. So hatten die Arbeiten von Hult et al. über die säurekatalysierten Polykondensation von BHP^[149-151] 1995 die kommerzielle Einführung hyperverzweigter Polyole unter dem Handelsnamen Boltorn[®] durch die Firma Perstop zur Folge. Hedrick et al. nutzten BHP sowohl für die Synthese von sternförmigen aliphatischen Polyestern als auch zur Herstellung von Makromonomeren, welche nach ihrer Polymerisation dendritische Strukturen ausbilden.^[113,114,173-178]

Für die Copolymerisation von L-Lactid mit BHP sollten die in Kapitel 3.2.1. beschriebenen Bedingungen genutzt werden. Allerdings liegt der Schmelzpunkt von BHP bei 189°C, so daß die Substanzcopolymerisation bei einer Reaktionstemperatur von 120°C zunächst nicht praktikabel erscheint, da keine homogene Schmelze zu erwarten ist. Beim langsamen Aufschmelzen der Monomere zeigte sich allerdings, daß das BHP in der Lactidschmelze löslich ist und somit die Reaktionsbedingungen gegenüber der Copolymerisation von L-Lactid mit BHB nicht verändert werden mußten. Als Reaktionsprodukte wurden farblose Pulver erhalten, welche in der Kälte in Chloroform löslich sind.

3.3.1. NMR-Charakterisierung

Durch die Verwendung von BHP anstatt BHB als AB₂-Monomer wird die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolyester mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie erleichtert, da im aliphatischen Bereich (1 -2 ppm) des Spektrums die Resonanzen der Comonomere nicht mehr

überlagern und somit der bei der Integration auftretende Fehler reduziert wird. Bei der Betrachtung des in Abbildung 3.15 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von PLLP96 beobachtet man bei 1,45 und 1,55 ppm zwei Dupletts für die Methylprotonen (**a**, **a'**) des Lactids, wobei das Duplett bei 1,45 ppm den terminalen Methylgruppen (**a'**) zuzuordnen ist. Für die Methinprotonen (**b**, **b'**) des Lactids findet sich erwartungsgemäß ein Quadruplett bei 5,13 ppm und aufgrund des Signalmusters im aliphatischen Bereich muß davon ausgegangen werden, daß für das terminale Methinproton (**b'**) ein Signal bei ca. 4,30 ppm zu beobachten sein wird. Allerdings liegen zwischen 4,20 und 4,40 ppm auch die Signale für die Methylenprotonen (**d**, **d'**) des BHP, so daß die hier auftretenden Überlagerungen eine eindeutige Integration verhindert. Für die Methylprotonen (**c**) des BHP beobachtet man ein Singulett bei 1,23 ppm.

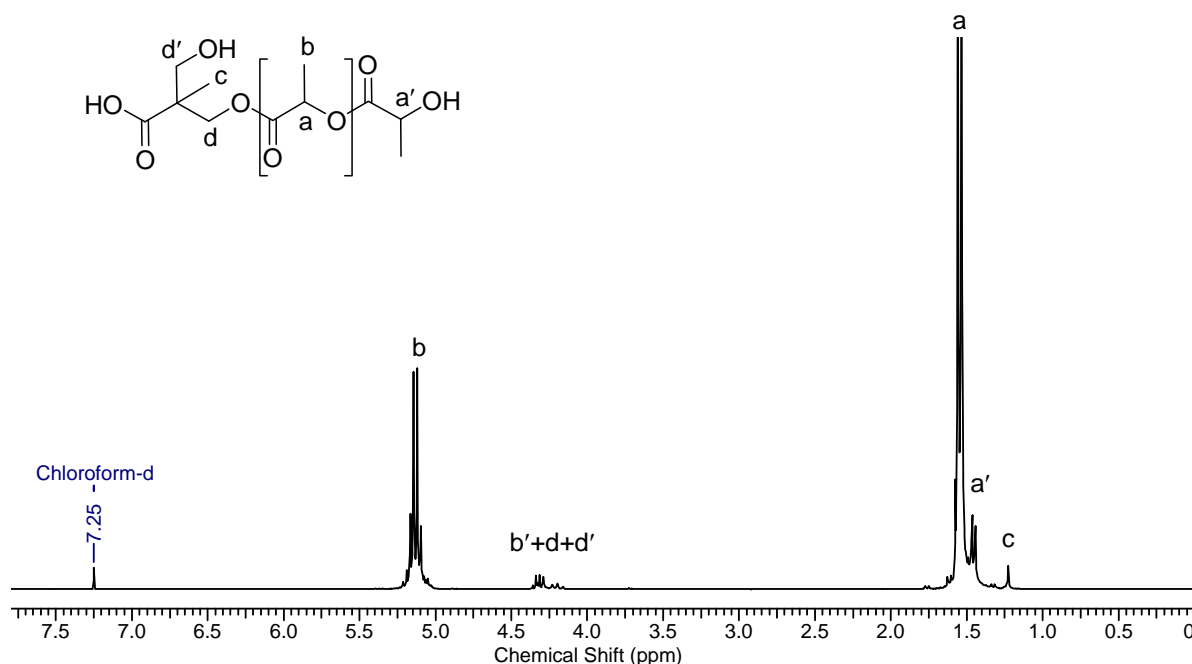


Abbildung 3.15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PLLP96 in CDCl_3 .

Somit läßt sich das Einbauverhältnis der Comonomere in den Copolyester durch Integration der Signale bei 1,23 ppm (H_{BHP}) und 1,45 sowie 1,55 ppm (H_{Lactid}) über das folgende Integralverhältnis bestimmen:

$$\frac{H_{\text{Lactid}}}{H_{\text{BHP}}} = \frac{6m}{3n} \quad (3.7)$$

Hierbei entspricht m dem Lactidanteil im Copolymer und n dem Anteil an BHP, so daß man mit $n = 1 - m$ die folgende Gleichung zur Berechnung des Lactidanteils erhält:

$$m = \frac{3H_{Lactid}}{6H_{BHP} + 3H_{Lactid}} \quad (3.8)$$

Die experimentell bestimmten sowie die anhand der Theorie erwarteten strukturellen Parameter sind in Tabelle 3.6 zusammengefaßt. In dem untersuchten Zusammensetzungsbereich der Copolyester stimmen in Analogie zu den bei der Diskussion der BHB basierenden Polymeren die experimentellen Daten mit den theoretisch berechneten Werten überein, so daß hier ebenfalls von einem statistischen Einbau der Comonomere in den Copolyester ausgegangen werden kann.

Tabelle 3.6: Theoretische und experimentelle Molenbrüche, Verzweigungsgrade sowie mittlere lineare Segmentlängen der Copolyester.

Polymer	x_{AB}		DB ^{a)}		\overline{DP}_s ^{b)}	
	theor.	exp. ^{c)}	theor.	exp. ^{c)}	theor.	exp. ^{c)}
PLL99	0,99	0,990	0,02	0,02	100	100
PLL98	0,98	0,982	0,038	0,035	50	55,6
PLL97	0,97	0,971	0,057	0,055	33,4	34,5
PLL96	0,96	0,963	0,074	0,069	25	27,1
PLL95	0,95	0,954	0,091	0,084	20,1	21,8

a) berechnet nach Gleichung 1.4; b) berechnet nach Gleichung 3.3; c) mittels ¹H-NMR bestimmt

3.3.2. Molekulargewichtsbestimmung

Wie aus den in Tabelle 3.7 zusammengefaßten Ergebnissen der mittels GPC und VPO durchgeführten Molekulargewichtsbestimmung ersichtlich wird, führt der zunehmende Einbau von BHP in den Copolyester in Analogie zu den in Kapitel 3.2.3. diskutierten Resultaten zu einer Abnahme der mittels GPC bestimmten Molekulargewichte, während die VPO-Messungen für alle Copolyester ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ca. 2300 g/mol ergeben. Die gemessenen Molekulargewichtsverteilungen liegen zwischen 2 und 2,5 und sind somit breiter als die Verteilungen der vergleichbaren auf BHB basierenden Copolyester, welche zwischen 1,2 und 1,6 liegen.

Tabelle 3.7: Molekulargewichte und Polydispersitäten der Copolyester.

Polymer	GPC ^{a)}			VPO ^{b)}
	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	M _n (g/mol)
PLLP99	9100	18000	1,98	2620
PLLP98	5200	12900	2,48	2400
PLLP97	2600	6000	2,31	2300
PLLP96	2100	4200	2,00	2070
PLLP95	1900	3700	1,95	2220

a) gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); b) gemessen in CHCl₃ bei 30°C gegen Benzil.

3.3.3. Resümee

Die Verwendung von BHP statt BHB als AB₂-Comonomer in der kombinierten ROP/AB₂-Polykondensation zeigte, wie aufgrund der strukturellen Verwandtschaft dieser Comonomere erwartet wurde, keinerlei Einfluß auf die Zusammensetzung der Copolyester. Die bei den GPC-Messungen zu beobachtende Tendenz der Molekulargewichtsabnahme mit zunehmendem Verzweigungsgrad tritt hier ebenfalls auf und ist somit unabhängig vom verwendeten AB₂-Monomer. Während die bestimmten Molekulargewichte im selben Größenordnungsbereich wie bei den BHB basierten Copolyestern waren, liegen die gemessenen Molekulargewichtsverteilungen zwischen 2 und 2,5. Somit führt die Verwendung von BHP statt BHB als Comonomer zu breiteren Verteilungen.

3.4. Copolymerisation von Lactid mit N,N-(Dihydroxyethyl)-Glycin (Bicin)

Bei N,N-(Dihydroxyethyl)-Glycin (Bicin) handelt es sich um ein symmetrisches AB₂-Monomer auf Aminosäurebasis. Eine erfolgreiche Übertragung der kombinierten ROP/AB₂-Polykondensation auf das Bicin ermöglicht den Zugang zu verzweigten Copolymeren, in welchen die Eigenschaften bioabbaubarer Polyester mit denen von Polyaminosäuren vereint sein können. Obwohl Bicin eine Schmelztemperatur von 190°C aufweist, wurde die Copolymerisation bei 120°C in Substanz durchgeführt. Jedoch konnte bei dieser Temperatur nur eine leicht trübe Schmelze erhalten werden. Somit scheint das Bicin im Gegensatz zum BHP nicht vollständig in der Lactidschmelze löslich zu sein, so daß eine heterogene Reaktionsmischung vorliegen könnte. Als Reaktionsprodukte wurden in allen

Zusammensetzungen farblose bis hellbraune Pulver erhalten, während die Produkte bei der Verwendung von BHB bereits ab einem Anteil von 8 mol% BHB wachsartig waren.

Die Benennung der hergestellten Polymere wurde folgendermaßen durchgeführt:

PLLGXX

LL steht hierbei für L-Lactid und G für das Glycin-Derivat Bicin. Bei XX handelt es sich um den L-Lactid-Anteil in mol%, welcher anhand der Ansatzberechnung im Copolyester enthalten sein sollte.

3.4.1. NMR-Charakterisierung

In Abbildung 3.16 ist exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von PLLG95 gezeigt. Die bereits bekannten Lactidsignale finden sich wieder bei 1,47 ppm (**a'**, terminale Methylprotonen), bei 1,56 ppm (**a**, Methylprotonen), 4,34 ppm (**b'**, terminale Methinprotonen) und 5,14 ppm (**b**, Methinprotonen). Die dem Bicin zuzuordnenden Resonanzen liegen alle zwischen 2,5 und 4,3 ppm (**c**, **d**, **e**; Methylenprotonen), so daß das Protonenspektrum dieser Copolyester eine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung der Copolymere ermöglicht.

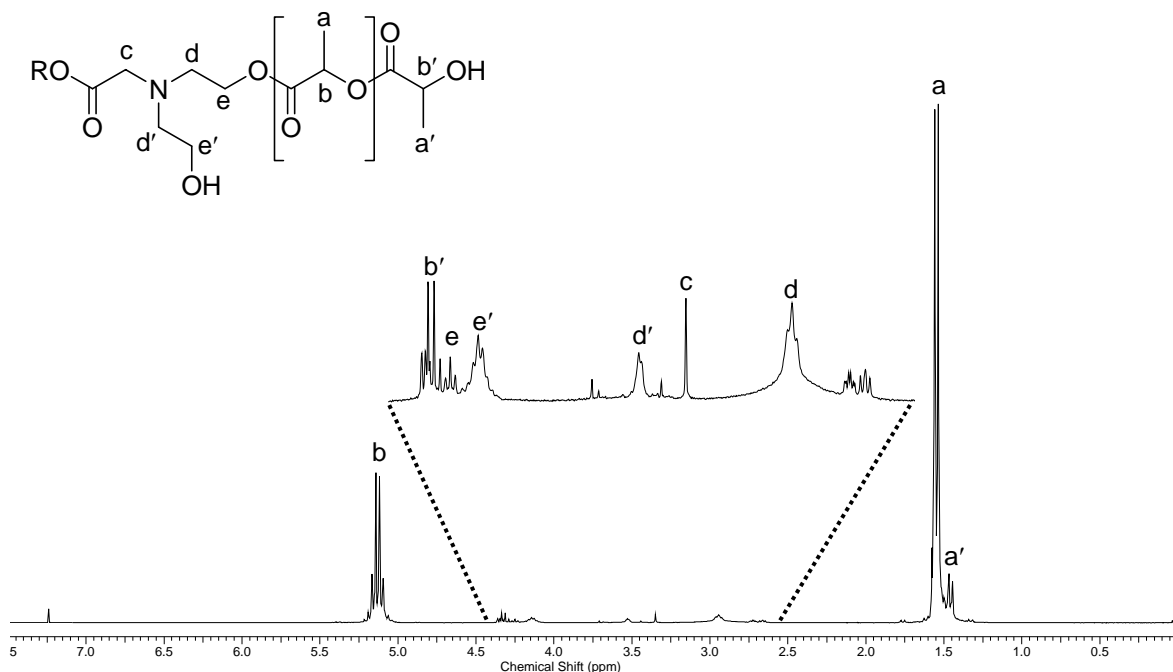


Abbildung 3.16: ^1H -NMR-Spektrum von PLLG95 in CDCl_3 .

Die Zusammensetzung der Copolymere durch die Integration der Signale bei 1,47 sowie 1,56 ppm (H_{Lactid}) und 2,95 sowie 3,54 ppm (H_{Bicin}) mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\frac{H_{Lactid}}{H_{Bicin}} = \frac{6m}{4n} \quad (3.9)$$

Hierbei entspricht m dem Lactidanteil im Copolymer und n dem Anteil an Bicin, so daß man mit $n = 1 - m$ die folgende Gleichung zur Berechnung des Lactidanteils erhält:

$$m = \frac{4H_{Lactid}}{6H_{Bicin} + 4H_{Lactid}} \quad (3.10)$$

Tabelle 3.8 faßt die theoretischen und experimentellen Copolymerzusammensetzungen sowie die hieraus resultierenden strukturellen Parameter zusammen.

Tabelle 3.8: Theoretische und experimentelle Molenbrüche, Verzweigungsgrade sowie mittlere lineare Segmentlängen der Copolyester.

Polymer	x_{AB}		DB ^{a)}		\overline{DP}_s ^{b)}	
	theor.	exp. ^{c)}	theor.	exp. ^{c)}	theor.	exp. ^{c)}
PLLG99	0,99	0,991	0,02	0,018	100	111,1
PLLG98	0,98	0,983	0,038	0,033	50	58,8
PLLG97	0,97	0,969	0,057	0,058	33,4	32,3
PLLG96	0,96	0,962	0,074	0,071	25	26,4
PLLG95	0,95	0,949	0,091	0,092	20,1	19,7
PLLG94	0,94	0,938	0,107	0,110	16,7	16,2
PLLG93	0,93	0,932	0,122	0,119	14,4	14,8
PLLG92	0,92	0,921	0,137	0,136	12,6	11,0
PLLG91	0,91	0,909	0,152	0,153	11,2	11,1
PLLG90	0,9	0,891	0,165	0,177	10,1	9,3

a) berechnet nach Gleichung 1.4; b) berechnet nach Gleichung 3.3; c) mittels ¹H-NMR bestimmt

In dem untersuchten Zusammensetzungsbereich der Copolyester stimmen in Analogie zu den bei der Diskussion der auf den Bis(hydroxy)-Carbonsäuren basierenden Polymeren die experimentellen Daten mit den theoretisch berechneten Werten überein, so daß hier ebenfalls

von einem statistischen Einbau der Comonomere in den Copolyester ausgegangen werden kann.

3.4.2. Molekulargewichtsbestimmung

Bei der mittels GPC durchgeführten Molekulargewichtsbestimmung der aus Lactid und Bicin bestehenden Copolyester lassen sich, wie Abbildung 3.18 am Beispiel des Elutionsdiagramm vom PLLG96 veranschaulicht, keine monomodalen Verteilungen beobachtet. Dieses Ergebnis läßt sich vermutlich auf die unvollständige Löslichkeit des Bicins in der Lactidschmelze zurückführen. Die Betrachtung der in Tabelle 3.9 zusammengefaßten Ergebnisse der GPC-Messungen liefert die von den anderen Systemen bereits bekannte Tatsache, daß die Molekulargewichte mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Copolyester abnehmen. Die gemessenen Polydispersitäten liegen zwischen 1,3 und 2,0 und befinden sich somit trotz der bimodalen Verteilung in derselben Größenordnung wie bei den auf BHB und BHP basierenden verzweigten Copolyestern.

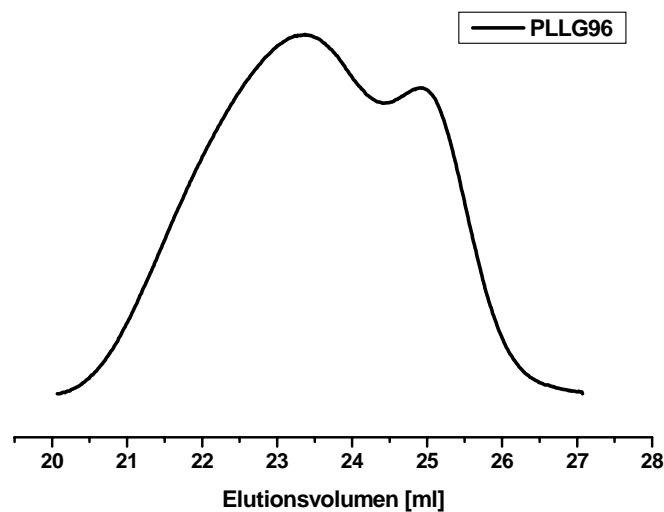


Abbildung 3.18: Elutionsdiagramm von PLLG96

Tabelle 3.9: Molekulargewichte und Polydispersitäten der Copolyester.

Polymer	GPC ^{a)}		
	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
PLLG99	14100	27400	1,94
PLLG98	7900	13000	1,65
PLLG97	5900	9500	1,61
PLLG96	5300	7700	1,45
PLLG95	5000	7400	1,48
PLLG94	5400	7300	1,35
PLLG93	6000	8000	1,33
PLLG92	5400	6900	1,28
PLLG91	5300	6800	1,28
PLLG90	4400	7100	1,61

a) gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

3.4.3. Resümee

Bei der Verwendung des Aminosäurederivats Bicin als AB₂-Monomer stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit den Beobachtungen, welche bei den auf Bis(hydroxy)-Carbonsäuren basierenden Copolyestern gemacht wurden, überein. Allerdings führen die gewählten Reaktionsbedingungen aufgrund der unvollständigen Löslichkeit des Bicins in der Lactidschmelze zu bimodalen Molekulargewichtsverteilungen, so daß hier entweder die Reaktionstemperatur variiert oder aber die Verwendung eines Lösungsmittels in Betracht gezogen werden muß. Die Ursache für die beobachtete Bimodalität konnte bislang nicht geklärt werden. Sie könnte entweder auf eine minimale Neigung zur Aggregation aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen oder auf den inhomogenen Einbau des Bicins in die Copolyester zurückzuführen sein.

3.5. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Teilbereich der Arbeit wurde die kombinierte ROP/AB₂-Polykondensation von L-Lactid mit verschiedenen AB₂-Monomeren zur Synthese dendritischer Copolymere genutzt. Es konnte gezeigt werden, daß der Verzweigungsgrad über das Verhältnis des zyklischen AB-Monomers zum verzweigenden AB₂-Monomer gezielt variiert werden kann. Allerdings zeigte

sich bei den anhand von GPC-Messungen bestimmten Molekulargewichten, daß diese mit zunehmendem Verzweigungsgrad abnehmen. Diese Tendenz läßt sich wahrscheinlich durch die verzweigte Molekülstruktur der Copolymere erklären, welche im Vergleich mit den linearen PS-Standards ein kleineres hydrodynamisches Volumen bedingt, so daß es somit zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Molekulargewichte kommt.

Verdeutlicht wird diese Tendenz durch die in Tabelle 3.10 zusammengefaßte Übersicht über Copolyester, bestehend aus L-Lactid mit jeweils 1 bis 5 mol% BHB, BHP bzw. Bicin. Auffallend ist hierbei, daß bei den auf Bicin basierenden Copolyestern die die Abnahme des Molekulargewichts mit zunehmendem Anteil an AB₂-Monomer deutlich geringer ausfällt als bei der Verwendung von BHB bzw. BHP. Allerdings muß in diesem Fall aufgrund der bimodalen Molekulargewichtsverteilung noch geklärt werden, inwiefern diese Beobachtung auf eine mögliche Aggregation der Copolyester oder sogar auf den heterogenen Einbau von Bicin in die Copolyester zurückzuführen ist.

Tabelle 3.10: Übersicht über die Lactidcopolyester mit 1 bis 5 mol% BHB, BHP bzw. Bicin.

Polymer	X _{AB}		GPC ^{a)}		
	theor.	exp. ^{b)}	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
PLLB99	0,99	0,989	19200	22600	1,18
PLLB98	0,98	0,981	7800	10400	1,33
PLLB97	0,97	0,969	4000	5800	1,45
PLLB96	0,96	0,961	2300	3600	1,57
PLLB95	0,95	0,951	1700	2600	1,53
PLLP99	0,99	0,990	9100	18000	1,98
PLLP98	0,98	0,982	5200	12900	2,48
PLLP97	0,97	0,971	2600	6000	2,31
PLLP96	0,96	0,963	2100	4200	2,00
PLLP95	0,95	0,954	1900	3700	1,95
PLLG99	0,99	0,991	14100	27400	1,94
PLLG98	0,98	0,983	7900	13000	1,65
PLLG97	0,97	0,969	5900	9500	1,61
PLLG96	0,96	0,962	5300	7700	1,45
PLLG95	0,95	0,949	5000	7400	1,48

a) gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); b) mittels ¹H-NMR bestimmt.

4. Neue Katalysatoren für die Lactidpolymerisation

Eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Synthese ist die Veresterung.^[179] Sie ist vielseitig verwendbar und wird sowohl in Laborsynthesen als auch in industriellen Prozessen häufig genutzt. Bei diesen Kondensationen handelt es sich um reversible Reaktionen, die ein Gleichgewicht zwischen den verwendeten Edukten und dem gewünschten Produkt ausbilden. Um möglichst hohe Ausbeuten zu erhalten, muß das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts verschoben werden. Dies gelingt, indem man entweder einen Reaktant im Überschuß verwendet, oder das bei der Reaktion entstehende Wasser kontinuierlich abdestilliert. Durch die Verwendung einer Überschußkomponente werden aufwendige Reinigungsschritte nötig und in der Polymersynthese kommt es zusätzlich nach Carothers zu einer starken Einschränkung des erreichbaren Polymerisationsgrades. Das quantitative Entfernen des Reaktionswassers ist keine leichte Aufgabe. Im allgemeinen wird es durch azeotrope Destillation aus dem Ansatz entfernt. Da man für den Ablauf der Veresterung Katalysatoren benötigt, ist man auf der Suche nach einem Katalysator, welcher mit einer hohen Aktivität die stöchiometrische Reaktion der Reaktanten ermöglicht und zudem den Verzicht auf Dehydratisierungsmethoden erlaubt. In einem 2001 erschienenen Highlight-Artikel^[180] faßte Otera die Arbeiten zweier japanischer Arbeitsgruppen zusammen, welche mit $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ ^[161] und Diphenylammoniumtriflat (DPAT)^[162] neue Katalysatoren für Veresterungen einführen, die einen großen Schritt zur Überwindung der geschilderten Schwierigkeiten bedeuten.

Da das in der industriellen Lactidpolymerisation verwendete Zinn-bis-(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) trotz seiner Zulassung als Nahrungsergänzungsmittel durch die FDA toxisch nicht unbedenklich ist sowie in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsparametern ebenfalls Umesterungen katalysiert (vgl. Kap. 3.1.), wurden wie bereits in Kapitel 1.3.2. kurz zusammengefaßt eine Vielzahl an alternativen Katalysatoren getestet. Allerdings konnte bislang unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit, der Handhabung, der Aktivität und des geringen Anteils an Racemisierung bislang kein Katalysator das $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ übertreffen, so daß weiterhin nach Alternativen gesucht wird. Im Rahmen dieses Teilbereichs der Arbeit sollten somit die neuen und vielversprechenden Veresterungskatalysatoren $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ und DPAT zunächst auf ihre mögliche Verwendung in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid untersucht werden. Weiterhin sollten sie bei erfolgreicher Lactidpolymerisation in der kombinierten ROP/AB₂-Polykondensation eingesetzt werden.

4.1. $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ -katalysierte Ringöffnungspolymerisation von Lactid

In einem 2000 von Yamamoto et al. durchgeführten Screening verschiedener Lewis-Säuren erwies sich das kommerziell erhältliche $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ als ein effektiver Veresterungskatalysator.^[161] Es wurden stöchiometrische Mischungen von Carbonsäuren und Alkoholen miteinander kondensiert, wobei nahezu quantitative Ausbeuten (91 - >99%) beobachtet wurden. Ebenfalls zeigten sie in dieser Arbeit, daß dieser Katalysator für die Synthese von Polyestern aus ω -Hydroxycarbonsäuren bzw. äquimolaren Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen geeignet ist. Während bei der Polykondensation das entstehende Wasser durch azeotrope Destillation aus der Reaktion entfernt wurde, ließen sich Carbonsäuren auch in Gegenwart des Reaktionswassers verestern. Weiterhin wurde beobachtet, daß der Katalysator gebildete lineare Ester nicht umestert. Aufgrund der hohen Aktivität, der einfachen Handhabung, der Stabilität und der kommerziellen Verfügbarkeit wurde dieser Katalysator in unserer Arbeitsgruppe von Mario Smet zunächst für die Synthese von Poly(ϵ -Caprolacton) (PCL) getestet. Nach der erfolgreichen Hf-katalysierten Synthese von linearem PCL wurden weiterhin verzweigte PCL-Copolyester synthetisiert, welche anschließend als Kernmoleküle zur Synthese von Multiarmsternpolymeren genutzt werden konnten.^[170] Bei diesen Synthesen zeigte sich im Gegensatz zur Arbeit von Yamamoto, daß der Katalysator in der Lage ist Umesterungen zu katalysieren, indem er den Lactonring öffnete. Allerdings wurden neben der Ringöffnung keine weiteren Umesterungen beobachtet, so daß die Ergebnisse von Yamamoto in Bezug auf azyklische Esterbindungen bestätigt werden konnten. Eine genaue Begründung für das unterschiedliche Verhalten des Katalysators in Bezug auf Umesterungen ist in Unkenntnis des Reaktionsablaufes noch nicht bekannt. Eventuell läßt sich das unterschiedliche Verhalten auf die Ringspannung im Lacton zurückführen.

4.1.1. Synthese

In ersten Testversuchen zur Hf-katalysierten Lactidpolymerisation wurde die von Yamamoto^[161] beschriebene und für die ROP von ϵ -Caprolacton erfolgreich eingesetzte Synthesemethode verwendet, bei der allerdings zu beachten ist, daß es sich um eine heterogene Reaktion handelt, da $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ in Toluol unlöslich ist. Die Reaktion wurde somit bei 120°C in Toluol durchgeführt und nach 24 h durch Abkühlen auf Raumtemperatur sowie langsames Eintropfen der Lösung in Methanol beendet. Da bei diesem Prozeß keine Polymerfällung zu beobachten war, ist dieser Syntheseweg in Bezug auf die

Lactidpolymerisation allerdings erfolglos geblieben, so daß alternativ die Substanzpolymerisation getestet wurde. In Anlehnung an die bei der Sn-katalysierten Polymerisation genutzten Reaktionsbedingungen wurde das Lactid zunächst bei 120°C aufgeschmolzen und der Hf-Katalysator (1 mol% bezogen auf das L-Lactid) als Dispersion in Toluol zu der klaren Schmelze zugegeben, wobei sich der Katalysator allerdings nicht quantitativ in das Reaktionsgefäß überführen ließ. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in Chloroform gelöst. Beim Eintropfen in Methanol zeigte sich allerdings aufgrund der ausbleibenden Polymerfällung, daß keine Umsetzung des Monomers erreicht werden konnte. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zur erfolgreichen Substanzpolymerisation von Lactid. Neben dem Einfluß der Temperatur galt es allerdings weiterhin den Einfluß der Reaktionszeit, der Katalysatorkonzentration sowie der Art der Katalysatorzugabe zur Schmelze zu untersuchen. Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Bei allen Produkten handelt es sich um farblose bis gelbbraune, pulverförmige Feststoffe, welche sich gut in Chloroform lösen lassen.

Tabelle 4.1: Reaktionsbedingungen bei der Hf-katalysierten Substanzpolymerisation von L-Lactid.

Ansatz	T [°C]	t [h]	[HfCl ₄ (THF) ₂] [mol%]	Katalysatorzugabe	Ausbeute [%]
1	120	24	1 ^{a)}	als Dispersion in Toluol	--- ^{b)}
2	150	24	1 ^{a)}	als Dispersion in Toluol	9,3
3	150	48	1 ^{a)}	als Dispersion in Toluol	53,2
4	150	24	0,5 ^{a)}	als Dispersion in THF	31,9
5	150	24	1 ^{a)}	als Dispersion in THF	42,2
6	150	48	1 ^{a)}	als Dispersion in THF	63,9
7	150	24	0,1	direkt zum Monomer	11,7
8	150	24	0,3	direkt zum Monomer	37,6
9	150	24	0,5	direkt zum Monomer	47,6
10	150	24	1	direkt zum Monomer	55,6
11	150	48	0,1	direkt zum Monomer	36,1
12	150	48	0,3	direkt zum Monomer	44,1
13	150	48	0,5	direkt zum Monomer	53,8
14	150	48	1	direkt zum Monomer	58,1

a) Katalysator konnte nicht quantitativ in die Monomerschmelze überführt werden; b) keine Polymerisation

Die Betrachtung der erzielten Ausbeuten zeigt, daß die Art der Katalysatorzugabe nur einen minimalen Einfluß auf den Monomerumsatz ausübt. Dagegen steigen die Ausbeuten sowohl mit zunehmender Katalysatorkonzentration als auch mit der Reaktionszeit an. Allerdings liegen die Ausbeuten nach 48 h bei einer $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ -Konzentration von 1 mol% bezogen auf das Monomer nur bei ca. 60%, während bei der Lactidpolymerisation in Gegenwart von 0,1 mol% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ bereits nach 2 – 6 h Ausbeuten von über 90% erreicht werden.

4.1.2. NMR-Charakterisierung

In Abbildung 4.1 ist das ^1H -NMR-Spektrum eines Hf-katalysierten Polylactids gezeigt. Analog zu dem bereits in Kapitel 3.2.2. diskutierten Protonenspektrum von PLLA (vgl. Abb. 3.5 a) beobachtet man bei 1,54 ppm ein Signal für die Methylprotonen und bei 5,18 ppm ein Signal für die Methinprotonen des Polymers. Das Fehlen gesonderter Signale für die terminalen Wiederholungseinheiten belegt, daß Polymerisationsgrade von deutlich über 20 erzielt werden konnten.

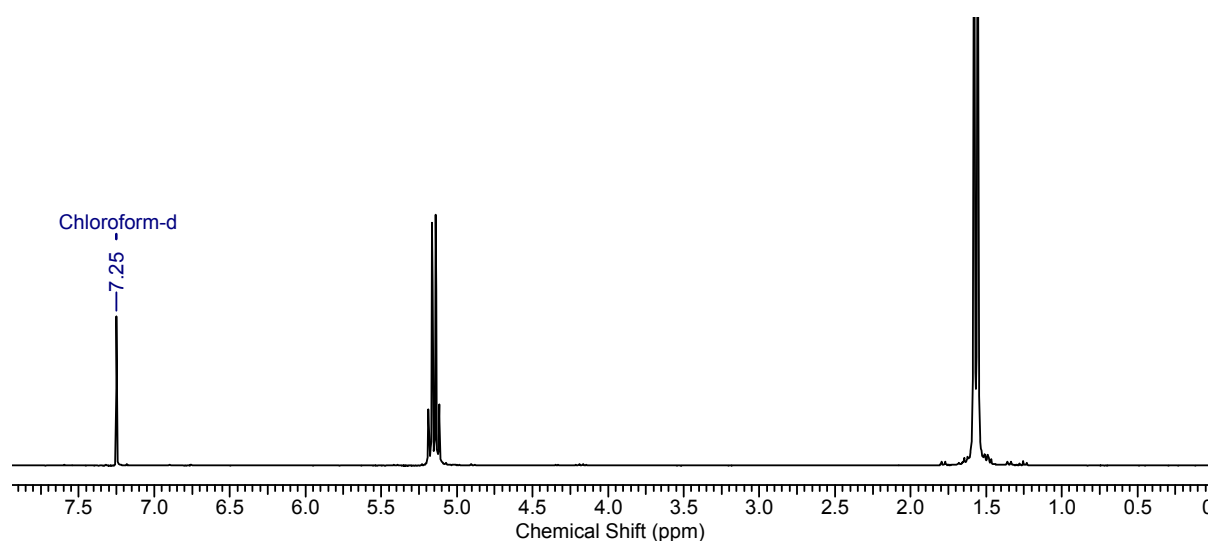


Abbildung 4.1: ^1H -NMR-Spektrum von Polylactid (Hf-katalysierte Synthese) in CDCl_3 .

Dieses Ergebnis wird durch das Signalmuster des ^{13}C -NMR-Spektrums, welches in Abbildung 4.2 gezeigt ist, bestätigt. In Übereinstimmung mit der in Kapitel 3.2.2. durchgeführten Diskussion der NMR-Charakterisierung hochmolekularen Polylactids lassen sich für den Carbonylkohlenstoff bei 169,6 ppm, den Methinkohlenstoff bei 69,0 ppm und den Methylkohlenstoff bei 16,6 ppm nur jeweils eine Resonanz erkennen, wodurch die erfolgreiche Hf-katalysierte Polymerisation bestätigt wird.

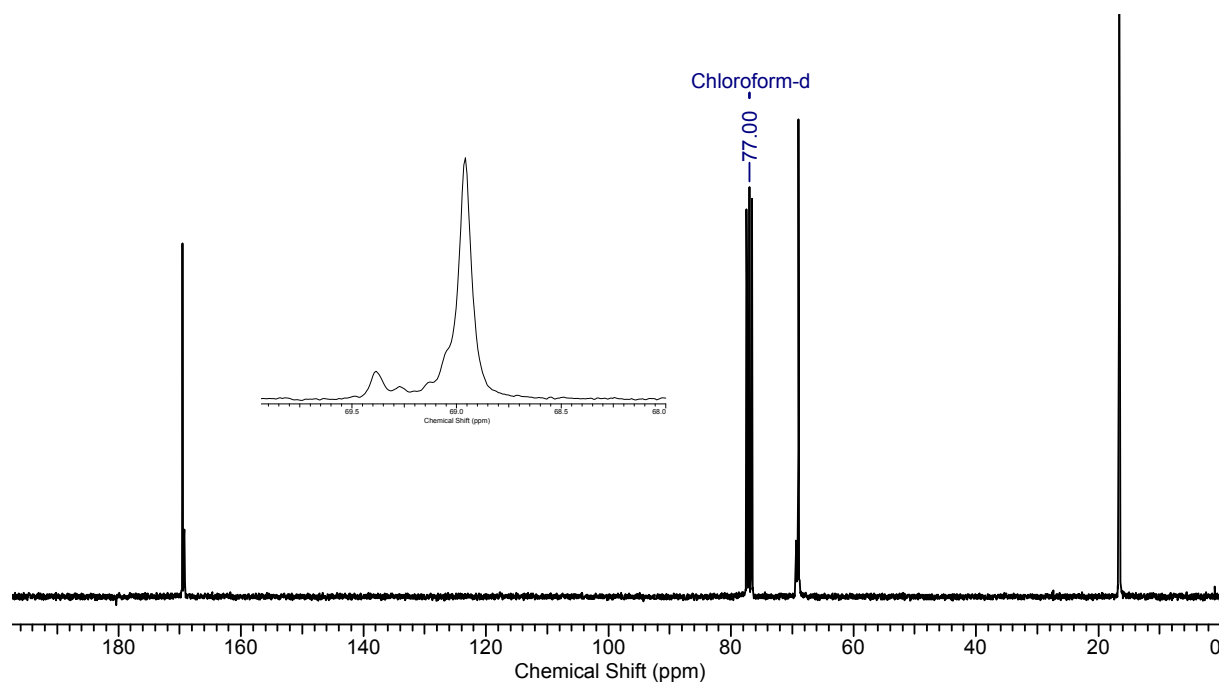


Abbildung 4.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von Polylactid (Hf-katalysierte Synthese) in CDCl_3 .

Wie die in Abbildung 4.2 eingefügte Vergrößerung des Bereichs von 68 bis 70 ppm verdeutlicht, findet sich hier bei genauerer Betrachtung ein zweites Signal für die Methinprotonen bei 69,3 ppm. Da sich dieses Signal nicht auf terminale Wiederholungseinheiten zurückführen läßt, bleibt zur Erklärung nur die Betrachtung der Stereosequenz des Polymers. Tatsächlich belegen von Hillmyer et al. durchgeführte NMR-Untersuchungen, daß sich durch die Copolymerisation von 95% D-Lactid mit 5% L-Lactid gezielt eingebaute Fehler in der Stereosequenz im ^{13}C -NMR-Spektrum detektieren lassen.^[181] Üblicherweise werden bei der Betrachtung der Stereosequenzen im PLA isotaktische Diaden – also die Verknüpfung von identischen Stereozentren (–RR– bzw. –SS–) – mit „i“ und syndiotaktische Diaden die Verknüpfung unterschiedlicher Stereozentren (–RS– bzw. –SR–) – mit „s“ bezeichnet. Hillmyer konzentrierte sich bei seinen Untersuchungen auf die Methinresonanzen und konnte zeigen, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der Sequenzen *iii*, *sii*, *iis* bzw. *ssi* überlappen, während die Sequenz *isi* eine geringe Tieffeldverschiebung induziert. Somit kann das Signal bei 69,3 ppm der Stereosequenz –SSRR– zugeordnet werden, so daß bei der Hf-katalysierten Lactidpolymerisation ein erkennbarer Anteil an Racemisierung auftritt.

4.1.3. Molekulargewichtsbestimmung

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie in CHCl_3 als Elutionsmittel gegen PS-Standards. In Tabelle 4.2 sind die gemessenen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der unterschiedlichen Hf-katalysierten Polymerisationsansätze zusammengefaßt.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung.

Ansatz	$M_n^{\text{a)}}$ [g/mol]	$M_w^{\text{a)}}$ [g/mol]	$M_w/M_n^{\text{a)}}$	Kurvenform
2	4100	4600	1,12	Schulter
3	5600	10400	1,86	Bimodal
4	6600	7800	1,18	Schulter
5	5200	7600	1,46	Schulter
6	5400	6400	1,19	Schulter
7	4500	5000	1,11	Monomodal
8	1000	4200	4,20	Bimodal
9	6500	7400	1,14	Schulter
10	3300	6800	2,06	Schulter
11	7700	10200	1,34	Monomodal
12	2300	7300	3,17	Bimodal
13	8300	12500	1,51	Schulter
14	8100	14300	1,77	Schulter

a) GPC in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen)

Wie die in Abbildung 4.3 exemplarisch gezeigten Elutionsdiagramme verdeutlichen, wurden zumeist bimodale Verteilungen beobachtet, welche zumeist eine Schulter zeigen. Diese Unterverteilungen lassen sich möglicherweise auf die saure Natur des Katalysators zurückführen. Hierdurch ist denkbar, daß die Lactidpolymerisation sowohl nach dem gewünschten Koordinations-Insertions Mechanismus als auch kationisch abläuft, so daß unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten zu den gefundenen Unterverteilungen führen. Einen Hinweis auf den kationischen Ablauf der Polymerisation gibt die beobachtete Racemisierung, welche bei der kationischen Lactidpolymerisation bei Reaktionstemperaturen von oberhalb 50°C mechanistisch bedingt auftritt.

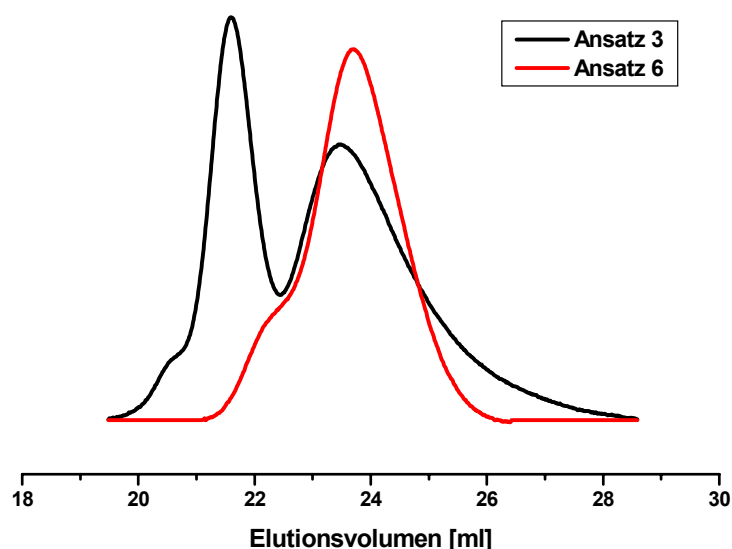


Abbildung 4.3: Elutionsdiagramme von Polylactid (Hf-katalysierte Synthese).

Im Vergleich zu den über die $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Lactidpolymerisation problemlos zugänglichen zahlenmittlere Molmassen von 50.000 bis 100.000 g/mol liegen die ermittelten Molekulargewichte der Hf-katalysierten Polymerisationen lediglich zwischen 3000 und 9000 g/mol. Allerdings läßt sich in Bezug auf die Reaktionsparameter – wie z.B. die Katalysatorkonzentration – kein Trend in der Molekulargewichtsentwicklung ausmachen. Wie bereits die niedrigen Ausbeuten weisen somit die Molekulargewichte eindeutig darauf hin, daß die Aktivität von $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ in Bezug auf die ROP von Lactid deutlich geringer ist als die Aktivität von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Bemerkenswert sind aber noch die verhältnismäßig engen Molekulargewichtsverteilungen, welche zumindest teilweise beobachtet werden konnten und welche darauf hinweisen, daß keine inter- bzw. intramolekularen Umesterungen der linearen Polyesterketten stattfinden.

4.1.4. Thermische Eigenschaften

Um den im ^{13}C -NMR-Spektrum entdeckten Hinweis auf die Racemisierung der Stereozentren zu belegen, wurden DSC-Messungen im Temperaturbereich von -50 bis 200°C durchgeführt. Während stereoreguläres PLLA ein hochkristallines Polymer mit einer Schmelztemperatur von ca. 175°C ist, behindert der zufällige Einbau von D-Einheiten in PLLA die Ausbildung kristalliner Bereiche, so daß die Schmelztemperatur des Polylactids mit zunehmendem Anteil an D-Einheiten abnimmt oder sogar vollständig amorphe Materialien erhalten werden. Somit führt das Auftreten von Racemisierung während der Polymerisation zum Einbau stereochemischer Störstellen in die Polymerkette, wodurch folglich die

Kristallisationsfähigkeit des Polymers und somit die Schmelztemperatur herabgesetzt sein muß. Die Aufheizkurve eines Hf-katalysiert hergestellten Polylactids, wie sie in Abbildung 4.4 gezeigt ist, weist die für PLLA erwarteten Übergänge auf. Allerdings ist die gemessene Schmelztemperatur mit 154°C gegenüber dem erwarteten Wert für PLLA um gut 20°C abgesenkt, wodurch das Auftreten von Racemisierung während der Polymerisation bestätigt wird.

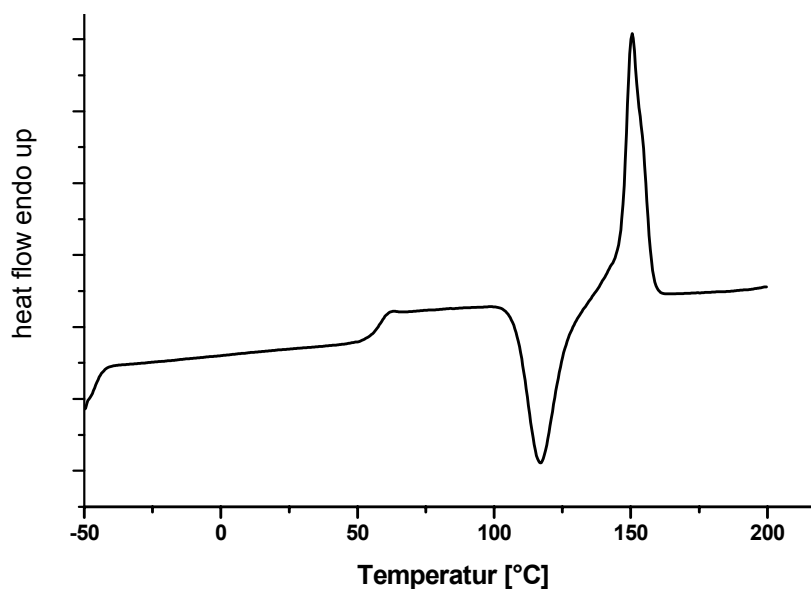


Abbildung 4.4: Aufheizkurve (25 K/min) von Polylactid (Hf-katalysierte Synthese).

4.1.5. Resümee

In den durchgeführten Testsynthesen konnte gezeigt werden, daß $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ die ringöffnende Polymerisation von Lactid katalysiert, ohne daß Umesterungen an linearen Estern beobachtet wurden. Obwohl das Ausbleiben dieser Nebenreaktion im Vergleich zur industriell durchgeführten $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Polymerisation eine Verbesserung darstellt, ist überwiegen bei der Verwendung von $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ die Nachteile. So konnten selbst bei verhältnismäßig langen Reaktionszeiten von 48 h lediglich zahlenmittlere Molmassen von ca. 9000 g/mol erreicht werden. Weiterhin zeigt die beobachtete Racemisierung, daß die Polymerisation nicht stereoselektiv abläuft, wodurch die Kontrolle der Materialeigenschaften erschwert wird.

4.2. Diphenylammoniumtriflat-katalysierte Ringöffnungspolymerisation von Lactid

Diphenylammoniumtriflat (DPAT) erwies sich in einem 2000 von Tanabe et al. durchgeführten Screening verschiedener Ammoniumtriflate als ein effizienter Katalysator für die Kondensation äquimolarer Mengen Carbonsäuren und Alkoholen.^[162] Die Veresterung läuft bei milden Reaktionsbedingungen ab, wobei die Produkte in Ausbeuten von über 90% isoliert werden konnten. Bemerkenswert ist beim Einsatz von DPAT weiterhin, daß diese verhältnismäßig hohen Ausbeuten trotz des vollständigen Verzichts auf Dehydratisierungsmethoden erzielt werden konnten. Neben der unkomplizierten Reaktionsführung weist DPAT noch weitere Vorteile auf, welche ihn als Katalysator für die ROP von Lactid geeignet scheinen lassen. DPAT ist preisgünstig und ohne großen apparativen sowie zeitlichen Aufwand aus Diphenylamin und Trifluorsulfonsäure nahezu quantitativ zugänglich. Weiterhin ist DPAT an der Luft stabil und weist nur eine niedrige Toxizität auf. Nachteilig für die Lactidpolymerisation kann sich allerdings die ebenfalls von Tanabe beschriebene Verwendung als Katalysator in Umesterungen erweisen, welche während des Polymerisationsprozesses als Nebenreaktionen zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führen.

4.2.1. Synthese

Die Eignung von DPAT als Katalysator in der ROP von Lactid wurde direkt in der Substanzpolymerisation bei den in Tabelle 4.3 zusammengefaßten Reaktionsbedingungen getestet.

Tabelle 4.3: Reaktionsbedingungen bei der DPAT-katalysierten Substanzpolymerisation von L-Lactid.

Ansatz	t [h]	[DPAT] [mol%]	Ausbeute [%]
1	24	0,1	70,2
2	24	0,5	78,3
3	24	1	85,0
4	48	1	71,8
5	24	3	90,5
6	48	3	80,7

Hierbei wurde das L-Lactid zusammen mit dem Katalysator auf 120°C aufgeheizt, wobei sich eine klare, gelbe Schmelze ausbildete. Während des Reaktionsverlaufs ließen sich ein deutlicher Viskositätsanstieg der Schmelze sowie eine Farbänderung über Grün nach Braun beobachten. Die Reaktion wurde beendet, indem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Chloroform gelöst wurde. Die Polymere konnten durch Fällung in Methanol als farblose bis hellbraune, faserförmige Feststoffe isoliert werden.

Im Vergleich zum $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ zeigt das DPAT in der Lactidpolymerisation eine deutlich höhere Aktivität. Bereits bei einer Katalysatorkonzentration von 0,1 mol% werden nach 24 h Ausbeuten von 70% erzielt ($\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$: 11%). Durch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration lassen sich diese Ausbeuten noch auf gut 90% steigern. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß die erhaltenen Polymere eine zunehmende Verfärbung aufweisen. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Verlängerung der Reaktionszeit niedrigere Ausbeuten an Polymer zur Folge hat, während vermehrt in Methanol lösliche oligomere Produkte erhalten werden. Diese Beobachtung läßt sich vermutlich auf das zunehmende Auftreten von Umesterungen zurückführen, bei denen es zur Abspaltung oligomerer Ketten kommt.

4.2.2. NMR-Charakterisierung

Bei der NMR-Charakterisierung lassen sich, wie das gezeigte ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4.5) bzw. das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 4.6) belegen, die für hochmolekulares PLLA charakteristischen Signalmuster erkennen. Wie die in Abbildung 4.6 eingefügte Vergrößerung des Bereichs um den Methinkohlenstoff verdeutlicht, läßt sich bei der DPAT-katalysierten Polymerisation kein Hinweis auf das Auftreten von Racemisierungen während der Polymerisation finden.

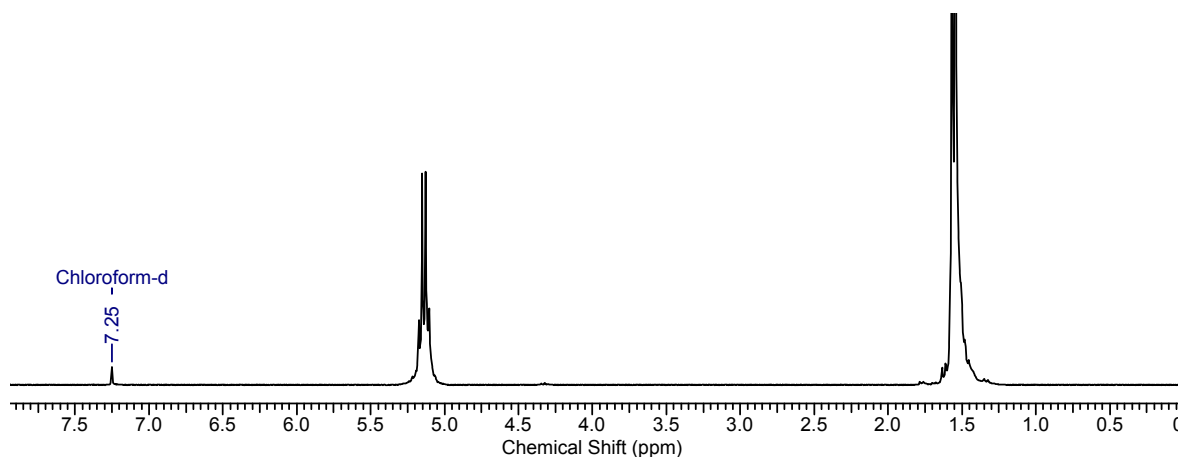
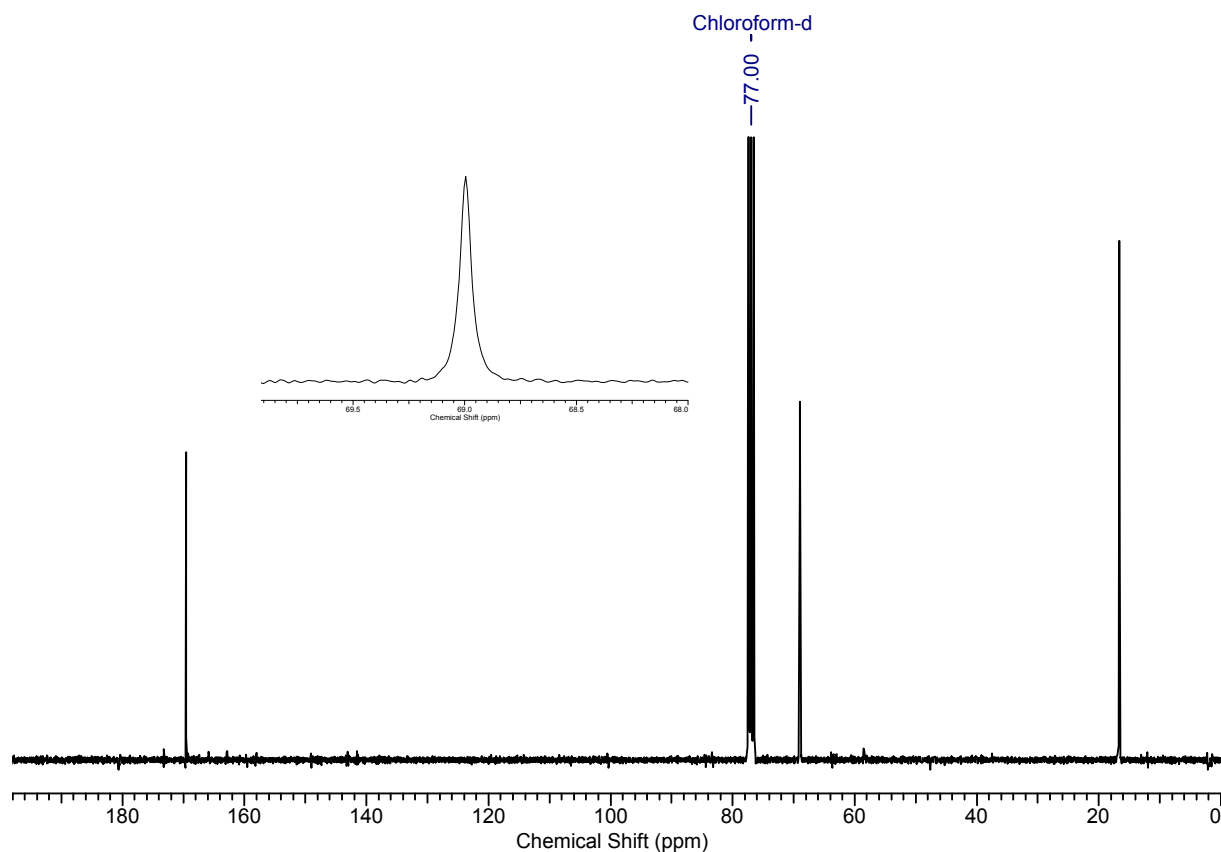


Abbildung 4.5: ^1H -NMR-Spektrum von Poly(lactid) (DPAT-katalysierte Synthese) in CDCl_3 .


 Abbildung 4.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von Polylactid (DPAT-katalysierte Synthese) in CDCl_3 .

4.2.3. Molekulargewichtsbestimmung

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie in CHCl_3 als Elutionsmittel gegen PS-Standards. In Tabelle 4.4 sind die gemessenen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der unterschiedlichen DPAT-katalysierten Polymerisationsansätze zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung.

Ansatz	$M_n^{\text{a)}}$ [g/mol]	$M_w^{\text{a)}}$ [g/mol]	$M_w/M_n^{\text{a)}}$	Bemerkung
1	9200	22800	2,48	Schulter
2	14600	29600	2,03	Monomodal
3	9400	21500	2,29	Multimodal
4	10600	24900	2,35	Multimodal
5	6700	15700	2,34	Multimodal
6	7500	21900	2,92	Multimodal

a) GPC in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen)

Wie die in Abbildung 4.7 exemplarisch gezeigten Elutionsdiagramme verdeutlichen, wurden zumeist bimodale Verteilungen beobachtet, welche zumeist nur als Schulter zu erkennen sind. Diese Unterverteilungen lassen sich vermutlich auch in diesem Fall auf das Auftreten verschiedener Mechanismen zurückführen, wobei DPAT als ionischer und/oder nukleophiler Katalysator an der Lactidpolymerisation beteiligt ist.

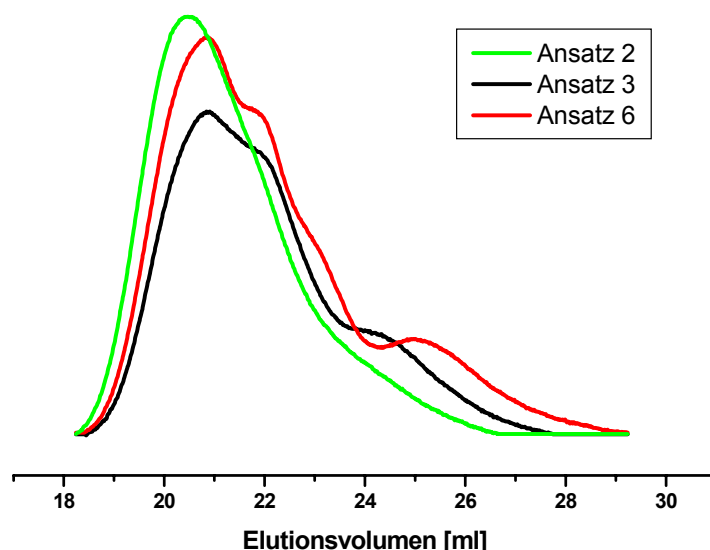


Abbildung 4.7: Elutionsdiagramme von Polylactid (DPAT-katalysierte Synthese).

Bei der Betrachtung der gemessenen Molekulargewichte zeigt sich, daß sich bei der Verwendung von DPAT als Katalysator nur zahlenmittlere Molmassen von 9000 bis 15000 g/mol erreichen lassen, während es durch Umesterungen zu Molekulargewichtsverteilungen zwischen 2 und 3 kommt. Somit zeigt die Charakterisierung der Molekulargewichte, daß DPAT bei den bislang verwendeten Reaktionsbedingungen nicht in der Lage ist, das in der industriellen Lactidpolymerisation verwendete $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ zu verdrängen.

4.2.4. Resümee

Es konnte gezeigt werden, daß sich DPAT als Katalysator für die stereoselektive Lactidpolymerisation eignet. Allerdings erreicht es analog zum $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ nicht die Aktivität von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. So konnten bislang nur Molmassen von maximal 15000 g/mol erzielt werden, welche für eine Vielzahl an Anwendungen zu niedrig liegen. Nachteilig wirken sich auch die ebenfalls katalysierten Umesterungen aus, da hierdurch die Molekulargewichtsverteilung deutlich verbreitert wird.

4.3. Copolymerisation von Lactid mit BHB

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sowohl $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ als auch DPAT die ROP von Lactid katalysieren, sollten sie in der kombinierte ROP/ AB_2 -Polykondensation von L-Lactid mit BHB getestet werden. Hierzu wurden die Monomere zusammen mit 1 mol% des Katalysators (bezogen auf L-Lactid) auf 150°C ($\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$) bzw. 120°C (DPAT) aufgeheizt. Die Polymerisationsansätze wurden nach 48 h ($\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$) bzw. 24 h (DPAT) auf Raumtemperatur abgekühlt und in Chloroform gelöst. Die Ausfällung der Polymere in Methanol ergab farblose bis hellbraune Feststoffe.

Die NMR-Spektren stimmen mit den bereits diskutierten Ergebnissen (vgl. Kap. 3.2.2.) der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Copolymerisation überein, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll. In Tabelle 4.5 sind die strukturellen Parameter der synthetisierten Copolyester zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die Copolymerzusammensetzung und somit der Verzweigungsgrad sowie die mittlere lineare Segmentlänge der Copolyester über das Verhältnis der Comonomere in Analogie zu den Ergebnissen der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Copolymerisation gezielt gesteuert werden kann.

Tabelle 4.5: Theoretische und experimentelle Molenbrüche, Verzweigungsgrade sowie mittlere lineare Segmentlängen der Copolyester.

Polymer	x_{AB} ^{a)}		DB ^{b)}		\overline{DP}_s ^{c)}	
	theor.	exp. ^{d)}	theor.	exp. ^{d)}	theor.	exp. ^{d)}
PLLB99 _(Hf)	0,99	0,992	0,02	0,016	100	125,0
PLLB98 _(Hf)	0,98	0,979	0,038	0,040	50	47,6
PLLB97 _(Hf)	0,97	0,972	0,057	0,053	33,4	35,7
PLLB96 _(Hf)	0,96	0,961	0,074	0,072	25	25,7
PLLB95 _(Hf)	0,95	0,953	0,091	0,086	20,1	21,3
PLLB99 _(DPAT)	0,99	0,989	0,02	0,021	100	90,9
PLLB98 _(DPAT)	0,98	0,979	0,038	0,040	50	47,6
PLLB97 _(DPAT)	0,97	0,971	0,057	0,055	33,4	34,5
PLLB96 _(DPAT)	0,96	0,959	0,074	0,076	25	24,4
PLLB95 _(DPAT)	0,95	0,948	0,091	0,094	20,1	19,3

a) berechnet nach Gleichung 3.6; b) berechnet nach Gleichung 1.4; c) berechnet nach Gleichung 3.3; d) mittels ¹H-NMR bestimmt

Die Molekulargewichtsbestimmung, deren Ergebnisse in Tabelle 4.6 zusammengefaßt sind, erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Chloroform als Elutionsmittel. Zur Eichung wurden lineare Polystyrolstandards verwendet.

Bei der Verwendung von DPAT als Katalysator beobachtet man den bereits aus der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Copolymerisation bekannten Trend, daß die Molekulargewichte mit zunehmendem Verzweigungsgrad abnehmen (vgl. Kap. 3.2.3.). Analog zur DPAT-katalysierten Homopolymerisation kommt es zu Umesterungen, welche verhältnismäßig breite Molekulargewichtsverteilungen zur Folge haben.

Erstaunlicherweise liegen die gemessenen Molekulargewichte der Hf-katalysierten Copolyester alle zwischen 3000 und 4000 g/mol, so daß die erwartete Molekulargewichtsabnahme mit zunehmendem DB nicht zu beobachten ist.

Tabelle 4.6: Molekulargewichte und Polydispersitäten der Copolyester.

Polymer	GPC ^{a)}		
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
PLLB99 _(Hf)	3300	8100	2,45
PLLB98 _(Hf)	3000	6500	2,17
PLLB97 _(Hf)	3700	6600	1,78
PLLB96 _(Hf)	3300	6600	2,00
PLLB95 _(Hf)	3200	6700	2,09
PLLB99 _(DPAT)	6200	16100	2,60
PLLB98 _(DPAT)	4600	11700	2,54
PLLB97 _(DPAT)	3100	8600	2,77
PLLB96 _(DPAT)	2600	7200	2,77
PLLB95 _(DPAT)	2100	5900	2,81

a) gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

Sowohl $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ als auch DPAT können als Katalysatoren in der kombinierten ROP/ AB_2 -Polykondensation eingesetzt werden. Allerdings konnten bei den beobachteten Resultaten keine Verbesserungen gegenüber der Verwendung von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ festgestellt werden.

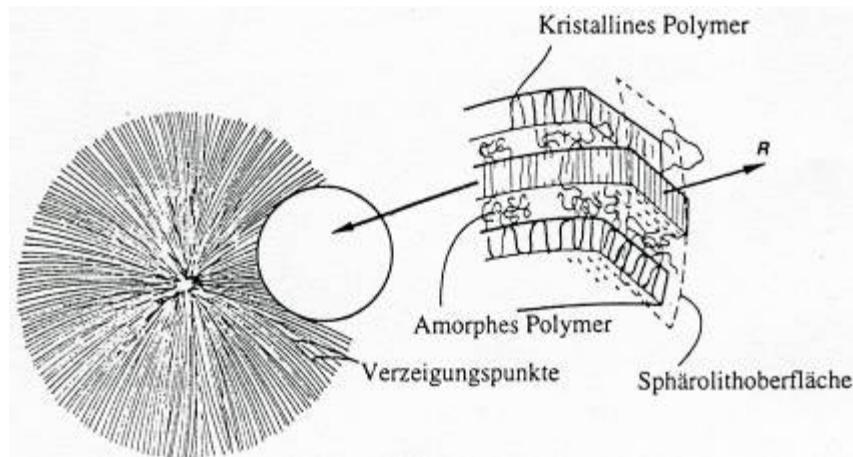
4.4. Zusammenfassende Diskussion

Mit $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ und DPAT konnten in diesem Teilbereich der Arbeit zwei erst seit kurzem bekannte Veresterungskatalysatoren erstmals erfolgreich in der ROP von Lactid sowie in der kombinierten ROP/AB₂-Polykondensation von Lactid mit BHB eingesetzt werden. Allerdings ergab die Charakterisierung der synthetisierten Polymere, daß bei den bislang genutzten Reaktionsbedingungen keiner dieser beiden Katalysatoren das industriell verwendete $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ in Bezug auf die Katalysatoraktivität und Nebenreaktionen erreichen oder sogar übertreffen konnte. Bei der Hf-katalysierten ROP von Lactid konnten zwar enge Molekulargewichtsverteilungen zwischen 1,1 und 1,2 erreichen, allerdings lagen die erzielten Molmassen (M_n) bei maximal 9000 g/mol. Weiterhin kommt es bei der Hf-katalysierten Polymerisation zur Racemisierung des Stereozentrums, so daß sich die Materialeigenschaften nicht kontrollieren lassen.

5. Kristallisation und Morphologie verzweigter Polyactidcopolyester

5.1. Grundlagen der Polymerkristallisation^[182]

Bestimmend für die Kristallisationstendenz von Polymeren ist deren Makrokonformation. So bilden Kugeln (z.B. Enzyme, Latices) sogenannte Supergitter aus, während sich starre, langgestreckte Moleküle zu Stäbchen zusammenlagern. Bei der Kristallisation flexibler Polymerketten beobachtet man bei geeigneten Mikrokonformationen die Faltung zu Lamellen, welche in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen unterschiedliche Morphologien (Überstrukturen) ausbilden. Ob und welche Überstrukturen entstehen, hängt von der Konzentration, der Molmasse, der Molmassenverteilung sowie von der Unterkühlung der Polymerschmelze bzw. -lösung ab. So bilden beispielsweise ungestreckt kristallisierte Polyester, Polyamide und Polyolefine durch regelmäßige Faltung der Ketten sogenannte Faltungskristallite. Aus diesen bauen sich wie im Folgenden beschrieben, reguläre, doppelbrechende Strukturen auf, welche wegen ihrer kreisförmigen Symmetrie als Sphärolithe bezeichnet werden. Bei der Kristallisation aus ruhenden Schmelzen lagern sich die aus den gefalteten Ketten gebildeten Lamellen zunächst zu Lamellenstapeln zusammen. Aus diesen bilden sich letztendlich die Sphärolithe. Beim Sphärolithwachstum handelt es sich um eine fraktionierende Kristallisation. Diese ist bedingt durch die in der Polymerprobe enthaltenen Moleküle mit Verzweigungen und/oder niedriger Molmasse, welche geringere Schmelztemperaturen aufweisen, als die unverzweigten bzw. hochmolekularen Moleküle und somit niedrigere Kristallisationstemperaturen erfordern. Die Verdrängung dieser schlecht kristallisierenden Anteile aus den Wachstumszonen führt zu einer kristallisationsbedingten Phasenseparation und somit zu einer fibrillären Struktur. Das Auftreten von Sphärolithen wird beobachtet, wenn die Brutto-Kristallisationsgeschwindigkeit in allen Raumrichtungen gleich groß ist, im Innern der Sphärolithe jedoch in den verschiedenen Raumrichtungen unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeiten herrschen. Aufgrund der im Inneren der Sphärolithen vorliegenden ungeordneten fibrillären Struktur kann die Kristallisation durchaus noch weitergehen, obwohl bereits der gesamte Raum mit Sphärolithen angefüllt ist. In Abbildung 5.1 ist ein Sphärolith schematisch dargestellt.


 Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines Sphärolithen.^[183]

Eine Grundvoraussetzung für die Kristallisation eines Materials ist die Anwesenheit von Kristallkeimen. Hierbei unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Nukleierung. Bei der homogenen bzw. thermischen Keimbildung lagern sich Moleküle oder Molekülsegmente durch thermische Bewegung spontan zu instabilen Embryonen zusammen. Erst wenn durch die Anlagerung weiterer Molekülsegmente eine kritische Keimgröße (2 – 10 nm) überschritten wird, erhält man stabile Keime, so daß die homogene Keimbildung sehr selten beobachtet wird. Thermodynamisch läßt sich die thermische Nukleierung mit Hilfe der Gibbs-Energie ΔG_i der Keimbildung beschreiben, welche sich aus der Gibbs-Oberflächenenergie ΔG_σ und der Gibbs-Kristallisationsenergie ΔG_{cryst} zusammensetzt (Gl. 5.1).

$$\Delta G_i = \Delta G_\sigma - \Delta G_{cryst} \quad (5.1)$$

Unterhalb der kritischen Keimgröße ist die Oberflächenenergie größer als die Kristallisationsenergie, so daß der Zerfall der Embryonen begünstigt ist. Das Anlagern weiterer Molekülsegmente läßt die Oberflächenenergie jedoch nur im Quadrat ansteigen, während die Kristallisationsenergie in dritter Potenz zunimmt und somit die Keimbildungsenergie oberhalb der kritischen Keimgröße negativ wird und das Kristallwachstum thermodynamisch begünstigt.

Eine heterogene (athermische) Keimbildung liegt vor, wenn fremde Grenzflächen (z.B. Staub, Gefäßwände, Nukleierungsmittel) als Keime dienen. Polymere weisen im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen relativ breite Schmelzbereiche auf. Unter Umständen kann dieses Phänomen dazu führen, daß einige der höherschmelzenden Kristallite nicht vollständig aufgeschmolzen wurden und diese somit als heterogene Kristallkeime dienen. Diese

athermischen Kristallisationskeime lösen beim anschließenden Abkühlen der Schmelze die Kristallisation aus.

Neben der Keimbildung wird die Kristallisationsgeschwindigkeit auch vom Keimwachstum beeinflusst, wobei diese beiden Größen wiederum von der Temperatur abhängig sind. Hierbei ist zu beachten, daß die optimale Temperatur für das Kristallwachstum oberhalb der Temperatur für die Keimbildung liegt. Das Keimwachstum hängt ebenfalls noch von der Molmasse, der Molmassenverteilung sowie der Konstitution und Konfiguration des Polymers ab.

Der Einfluß der Kristallisationstemperatur (T_c) auf das Kristallwachstum soll hier näher erläutert werden. Bei der Wahl der Temperatur sind zwei gegenläufige Effekte zu beachten. Zum einen nimmt die thermodynamisch treibende Keimbildungsenergie mit abnehmender Temperatur zu, da die gebildeten Keime nicht direkt wieder aufgeschmolzen werden. Zum anderen nimmt mit sinkender Temperatur auch die Viskosität der Polymerschmelze zu, so daß die Diffusion der Polymerketten bzw. einzelner Kettensegmente zu den Wachstumszentren abnimmt. Die Beweglichkeit der Polymerketten sinkt für Kristallisationstemperaturen, welche ca. 30°C unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen nahezu auf Null, so daß keine weitere Kristallisation stattfinden kann.^[184] Diese gegenläufigen Effekte bewirken, daß am Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m° ($T_c = T_m$) alle gebildeten Keime direkt wieder aufschmelzen und bei einer Kristallisationstemperatur von ca. $T_g - 30^\circ\text{C}$ die Kettenbeweglichkeit vollständig eingefroren ist. Somit ist die Wachstumsgeschwindigkeit an diesen beiden Punkten gleich Null und durchläuft dazwischen ein Maximum.

5.1.1. Kristallisation von Polylactid

Wie bereits in Kapitel 1.3. erwähnt, handelt es sich beim enantiomerenreinen Poly(L-Lactid) (PLLA) bzw. Poly(D-Lactid) (PDLA) um optisch aktive, teilkristalline Polymere mit einem Kristallisationsgrad von bis zu 70%. Bislang sind drei Kristallstrukturen des Polylactids bekannt, welche in Abhängigkeit von den jeweiligen Kristallisationsbedingungen, z.B. der Kristallisationsgeschwindigkeit, ausgebildet werden. Bei der in der Praxis durchgeführten schnellen, streßfreien Abkühlung erhält man die von De Santis et al.^[185] beschriebene pseudo-orthorhombische α -Form ($a = 10,6 \text{ \AA}$; $b = 6,1 \text{ \AA}$; $c = 28,8 \text{ \AA}$), welche pro Einheitszelle beim PLLA zwei linkshändige $(-)$ 10_7 Helices und beim PDLA zwei rechtshändige $(+)$ 10_3 Helices beinhaltet. Dagegen ist die Einheitszelle der von Eling et al.^[186] ermittelten orthorhombischen β -Form ($a = 10,31 \text{ \AA}$; $b = 18,21 \text{ \AA}$; $c = 9,00 \text{ \AA}$), welche bei langsamen

Abkühlgeschwindigkeiten (<1 K/min) oder durch verformungsinduzierte Kristallisation erhalten wird, aus sechs -3_1 Helices aufgebaut. Untersuchungen von Hoogsteen et al.^[187] bestätigten diese Strukturen und zeigten, daß die Energieniveaus der beiden Kristallstrukturen nahezu identisch sind. Basierend auf diesen experimentellen Daten wurden von Brizzolara et al.^[188] die Kristallstrukturen berechnet. Als Ergebnis dieser Berechnungen wurde die β -Struktur als eine deformierte, aus zwei parallelen 3_1 -Helices aufgebaute, α -Struktur beschrieben. Lotz et al.^[189,190] konnten allerdings zeigen, daß die strukturellen Zusammenhänge komplexer sind und beschrieben die β -Form als eine trigonale Struktur ($a = b = 10,52$ Å; $c = 8,80$ Å und $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$), welche drei Ketten pro Einheitszelle aufweist. In Anlehnung an die Modellrechnungen von Brizzolara beschreiben sie zudem eine γ -Form ($a = 9,95$ Å; $b = 6,25$ Å; $c = 8,80$ Å), deren orthorhombische Einheitszelle aus zwei antiparallelen 3_1 Helices gebildet wird, welche wiederum auf eine trigonale Einheitszelle ($a = b = 6,21$ Å; $c = 8,80$ Å und $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) bestehend aus einer Kette minimiert werden kann. Modelle dieser Kristallstrukturen werden in Abbildung 5.2 gezeigt.

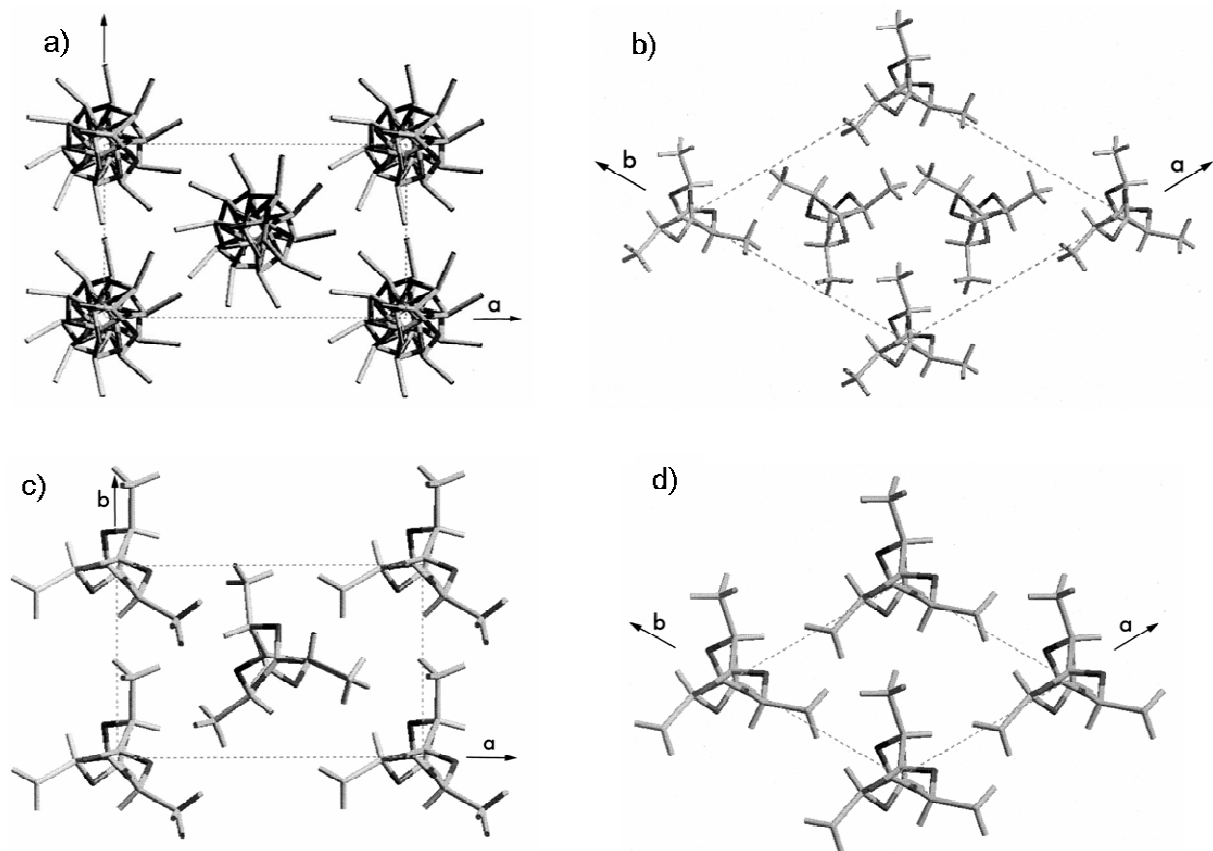


Abbildung 5.2: Kristallstrukturen des PLLA a) vereinfachte Darstellung der α -Struktur mit zwei parallelen Helices, b) Darstellung der β -Struktur bestehend aus drei parallelen Helices; c) Darstellung der γ -Struktur mit zwei antiparallelen Helices; d) Darstellung der minimierten γ -Struktur bestehend aus einer Helix.^[189,190]

Neben der Bestimmung der Kristallstruktur wurden auch umfangreiche Arbeiten zur Kristallisation von PLLA durchgeführt. 1983 beschrieben Pennings et al.^[191] den Einfluß des Molekulargewichts sowie der Kristallisationstemperatur auf die Kristallisationskinetik. Weiterhin bestimmten sie mit Hilfe des Lichtmikroskops den Einfluß von T_c auf die Morphologie und fanden, daß mit zunehmendem T_c ein Übergang von definierten Sphärolithen über grobkörnige Sphärolithe bis hin zu axialen Strukturen stattfindet. Von Masuko et al.^[192] wurde 1998 die nicht-isotherme Kristallisation untersucht, indem sie eine isotrope Schmelze bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten kristallisierten. Di Lorenzo^[193] ermittelte schließlich die Wachstumsraten durch eine Kombination aus isothermer und nicht-isothermer Kristallisation. Scandola et al.^[194] beschreiben in ihren Kristallisationsstudien an PLLA/PHB-Blends Sphärolithe, welche aus konzentrischen Ringen aufgebaut sind. Die Ausbildung dieser Ringstrukturen ist bei Polymeren seit über 40 Jahren bekannt und wird normalerweise auf eine helikale Torsion bandartiger, lamellarer Strukturen zurückgeführt.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Morphologie von PLLA-Kristalliten wurden von Doi et al.^[195,196] durchgeführt. Durch in-situ Messungen während der Kristallisation waren sie in der Lage das Lamellenwachstum sowie die Zusammenlagerung einzelner Lamellen zu visualisieren.^[195] Ihre Aufnahmen an getemperten PLLA-Einkristallen, welche sich aus verdünnten Lösungen in *p*-Xylol oder Acetonitril züchten lassen, bestätigten die bereits von Brizzolaro^[197] gefundenen orthorhombischen Schraubenstrukturen.

Aufnahmen isotherm kristallisierter Proben ermöglichen Aussagen über die Anordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe. In dem von Runt et al.^[198] durchgeführten Vergleich zwischen PLLA und P(L-LA-*co*-*meso*-LA) konnte gezeigt werden, daß die Lamellendicke mit zunehmendem Gehalt an *meso*-Lactid in den Stereocopolymeren abnimmt und daß für alle untersuchten Proben die Erhöhung von T_c zu aufgeweiteten Morphologien führt. Diese Untersuchungen zeigten weiterhin, daß die Lamellen innerhalb der Sphärolithe wahllos verteilt vorliegen und keine Vorzugsrichtung aufweisen. Die von Doi et al.^[199] durchgeführten Studien an diesen Stereocopolymeren konnten zeigen, daß sich die Morphologie mit zunehmendem T_c vom Sphärolithen zu den bereits von den Einkristallen bekannten hexagonalen Strukturen ändert.

5.2. Charakterisierungsmethoden

Das Kristallisationsverhalten und die Stereokomplexbildung der verzweigten Polylactidcopolyester wurden mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden untersucht. Informationen über das thermische Verhalten wurden mittels Wärmeflußkalorimetrie (DSC: **Differential Scanning Calorimetry**) erhalten und werden im Rahmen dieses Kapitels für isotherm kristallisierte Proben diskutiert. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte konnte es hierbei zu Abweichungen von den in Kapitel 3. ermittelten Daten kommen. Mit Hilfe eines mit einer Heizbank ausgestatteten Lichtmikroskops konnten Nukleierungs- und Wachstumsraten sowie der strukturelle Aufbau der Sphärolithe in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur bestimmt werden. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen, welche im Folgenden ausführlicher beschrieben werden, ermöglichten detailliertere Aussagen über den Einfluß des Verzweigungsgrades auf die Morphologie der Proben. Der Einfluß der Verzweigungspunkte auf die Kristallstruktur konnte mittels Weitwinkelröntgenbeugung bestimmt werden.

5.2.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[200]

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM: **A**tomic **F**orce **M**icroscopy) ermöglicht die direkte Visualisierung von Oberflächenstrukturen vom mikroskopischen bis zum atomaren Bereich. Hierbei wird die zu untersuchende Oberfläche mit einer feinen Spitze, welche sich am Ende eines Federbalkens (Cantilever) befindet, abgerastert. Ein auf die Rückseite des Cantilevers gerichteter Laserstrahl wird von dieser reflektiert und auf eine Vierfeldphotodiode geleitet. Die während der Messung auftretende Biegung des Cantilevers führt zu einer Veränderung des Reflektionswinkels, welche von der Photodiode registriert wird. Durch Integration des Signals der Photodiode wird über ein Piezoelement die Auslenkung des Cantilevers geregelt. Das Spannungsdifferenzsignal des Photodetektors wird als Meßsignal und empfindlicher Nachweis der Cantileverauslenkung genutzt. In Abbildung 5.3 ist dieses Meßprinzip schematisch dargestellt.

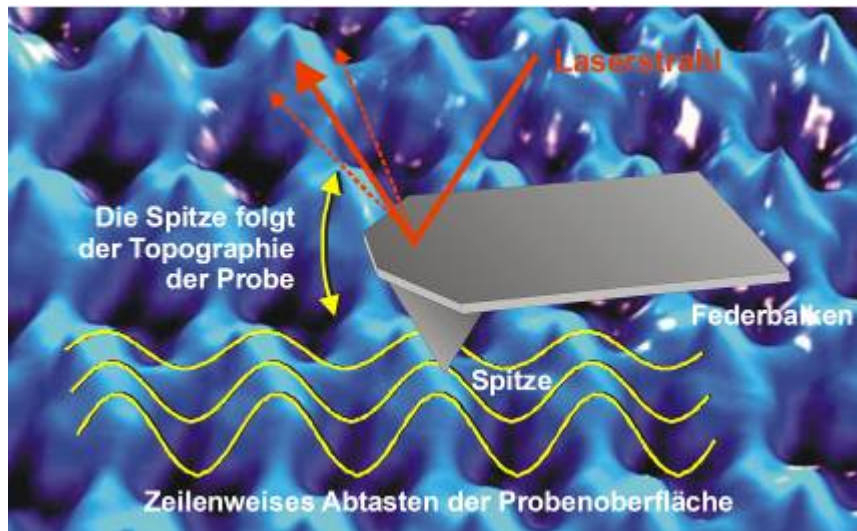


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des AFM-Meßprinzips.

Für die Durchführung von AFM-Messungen stehen unterschiedliche Methoden zur Auswahl:

- *contact mode*

AFM-Messungen im *contact mode* sind vergleichbar mit dem Abspielen einer Schallplatte. Die Spitze des Cantilevers befindet sich hierbei in direktem physikalischem Kontakt zur Probenoberfläche. Dies ermöglicht die Messung der repulsiven und der lateralen (z.B. Torsion des Cantilevers) Kräfte der Probe und liefert bei hohen Meßgeschwindigkeiten eine sehr gute vertikale Auflösung, so daß ein genaues Abbild des Höhenprofils der Probe erhalten wird. Allerdings eignet sich der *contact mode* nur für feste Oberflächen, weil die Probenoberfläche durch den Kontakt mit der Meßspitze zerstört werden kann.

- *non-contact mode*

Beim *non-contact mode* wird die Cantileverspitze in einem Abstand von 10-150 nm über die Probe geführt, und es werden die attraktiven (z.B. van-der-Waals-) Kräfte gemessen. Der *non-contact mode* ermöglicht die zerstörungsfreie Messung von weichen und sogar flüssigen Proben. Da die in diesem Modus registrierten Kräfte verhältnismäßig schwach sind wird der Cantilever nur geringfügig ausgelenkt und folglich ist die Auflösung geringer als beim *contact mode*. Weiterhin kann es durch Meniskusbildung bei Flüssigkeiten oder auf der Oberfläche adsorbierter Gase zur Abschirmung der van-der-Waals-Kräfte kommen.

- *tapping mode*

Eine Kombination der oben besprochenen Meßmethoden ist der *tapping mode*. Hierbei wird der Cantilever durch einen Piezokristall in eine Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz (50-500 kHz) versetzt. Somit nähert sich die Spitze der Probenoberfläche senkrecht von oben bis es zum Kontakt mit ihr kommt. Das Aufsetzen der Spitze führt zur Dämpfung der Schwingungsamplitude und ermöglicht somit die Abbildung der Oberflächentopographie. Da die Cantileverspitze im Gegensatz zum *contact mode* nicht über die Oberfläche gezogen wird, sondern diese nur kurz antippt, wirken beim *tapping mode* keine lateralen Reibungskräfte. Somit ermöglicht dieser Modus die zerstörungsfreie Messung weicher und empfindlicher Oberflächen mit einer hohen vertikalen Auflösung. Des Weiteren kommt es zur Phasenverschiebung durch inelastische Schwingungsdämpfung, wodurch zusätzliche Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit, wie z.B. eine Aussage über ihre relative Härte, erhalten werden.

5.3. Kristallisation verzweigter PLLA-Copolyester

Das Kristallisationsverhalten verzweigter Poly lactide wurde bislang nur am Beispiel von Sternpolymeren untersucht. Tsuji et al.^[201] verglichen hierbei lineares PLLA mit 3-armigen Poly lactiden, welche sie ausgehend von Glycerol als Kernmolekül synthetisiert hatten. Molekulargewichtseffekte auf das Kristallwachstum bzw. auf die untersuchten Eigenschaften schlossen sie durch die Bestimmung absoluter Molekulargewichte aus. Für die Sternpolymere fanden sie eine geringere Kettenbeweglichkeit als bei den linearen Proben, welche zu niedrigeren Nukleierungs- und Wachstumsraten sowie geringeren Schmelztemperaturen und Kristallisationsgraden führten. Ebenfalls beschreiben sie für die Sternpolymere eine Abnahme der Ordnung innerhalb der Sphärolithe und führen das auf durch die Verzweigungen bedingte makroskopische Effekte zurück. Allerdings vermuten die Autoren unter Bezugnahme auf multiarm-Poly lactide (16–21 Arme), daß in höherverzweigten Proben die Kettenbeweglichkeit wegen der zunehmenden Dichte an Endgruppen nicht abnimmt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Variation des Verzweigungsgrads, welche in Kapitel 3. beschrieben wurde, ermöglichte somit zum ersten Mal die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Poly lactiden in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad. In Tabelle 5.1 sind die für die Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens verwendeten Proben zusammengefaßt. Bei den Molekulargewichten ist zu beachten, daß es sich nicht um Absolutwerte handelt. Sie wurden in GPC-Messungen gegen lineare PS-Standards ermittelt.

Somit kann es bedingt durch die strukturellen Unterschiede, wie in Kapitel 3. bereits diskutiert, zu deutlichen Abweichungen der erhaltenen Werte von den tatsächlichen Molekulargewichten kommen. Da der Kristallisationsprozeß und die resultierende Morphologie sowohl von der Konformation der Polymere als auch von ihrer Molmasse abhängen, wurde zum Vergleich mit den verzweigten Copolyestern neben PLLA ebenfalls ein Oligo-L-Lactid (OLLA) herangezogen. Dieses Oligomer wurde durch Erhitzen von L(+)-Milchsäure unter Vakuum hergestellt. Mit Hilfe dieser Vergleichsprobe läßt sich eventuell klären, ob sich die erhaltenen Beobachtungen nur auf den Verzweigungsgrad oder auch auf Molekulargewichtseffekte zurückführen lassen.

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Polylactidcopolyester.

Probe	DB _{theo}	DB _{NMR}	M _n ^{a)} [g/mol]
PLLA	0	0	58700
OLLA	0	0	1200
PLLB99	0,020	0,022	19200
PLLB98	0,038	0,037	7800
PLLB97	0,057	0,058	4000
PLLB96	0,074	0,072	2300
PLLB95	0,091	0,089	1700
PLLB94	0,107	0,104	1500
PLLB93	0,122	0,122	530
PLLB92	0,137	0,139	430
PLLB91	0,152	0,150	330
PLLB90	0,165	0,165	310
PDLA	0	0	61200

^{a)} GPC (CHCl₃; lineare PS-Standards)

5.3.1. Nukleierung und Kristallwachstum

Die lichtmikroskopische Charakterisierung des Kristallwachstums ermöglicht Aussagen über die makroskopische Struktur der Kristallite. In Analogie zum linearen PLLA handelt es sich bei den makroskopischen Strukturen der verzweigten Polylactidcopolyester um Sphärolithe. Die Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens in Abhängigkeit von der

Kristallisationstemperatur liefert durch die Auswertung der Kristallisationsgeschwindigkeit sowie der Anzahl der Nukleierungspunkte Hinweise auf die Verarbeitbarkeit der verzweigten Polylactide in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad.

Betrachtet man die Nukleierungsraten der Copolyester bei $T_c = 90^\circ\text{C}$ beobachtet man, daß die Bildung stabiler Kristallisationskeime mit zunehmendem Verzweigungsgrad des Polymers kontinuierlich abnimmt. Bei einem DB von 0,137 (PLL92; 8 mol% BHB) findet bei dieser Temperatur dann so gut wie keine Keimbildung mehr statt. Somit kann davon ausgegangen werden, daß eine zunehmende Anzahl an Verzweigungspunkten die Beweglichkeit der Polymerketten absenkt sowie die Zusammenlagerung der Kettensegmente stört und dementsprechend eine Abnahme der Nukleierungsrate zu beobachten ist.

Allerdings müssen hierbei auch die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der untersuchten Proben berücksichtigt werden, da diese die Wahl der geeigneten Kristallisationstemperatur stark beeinflussen. Für alle untersuchten Proben nehmen die Nukleierungsraten mit zunehmender Kristallisationstemperatur deutlich ab. Obwohl bei höheren Temperaturen die thermische Bewegung der Polymerketten bzw. der Kettensegmente zunimmt und somit die Bildung der Embryonen begünstigt sein sollte, kommt es ebenfalls zu einem Anstieg der Zerfallsgeschwindigkeit dieser instabilen Gebilde. Dieses Verhalten ist auf die Annäherung an den Schmelzbereich der Probe zurückzuführen, wodurch die Auflösung der Embryonen bzw. bereits gebildeter Keime thermodynamisch begünstigt wird. So finden sich für das lineare PLLA noch Kristallisationskeime bei Temperaturen von 165°C , während bei PLL92 bereits bei 90°C nahezu keine homogene Keimbildung mehr auftritt. Allgemein kann festgestellt werden, daß die Anzahl der gebildeten Kristallisationskeime mit steigendem Verzweigungsgrad sowie mit zunehmender Kristallisationstemperatur abnimmt. Abbildung 5.4 faßt die ermittelten Nukleierungsraten in Abhängigkeit von T_c zusammen.

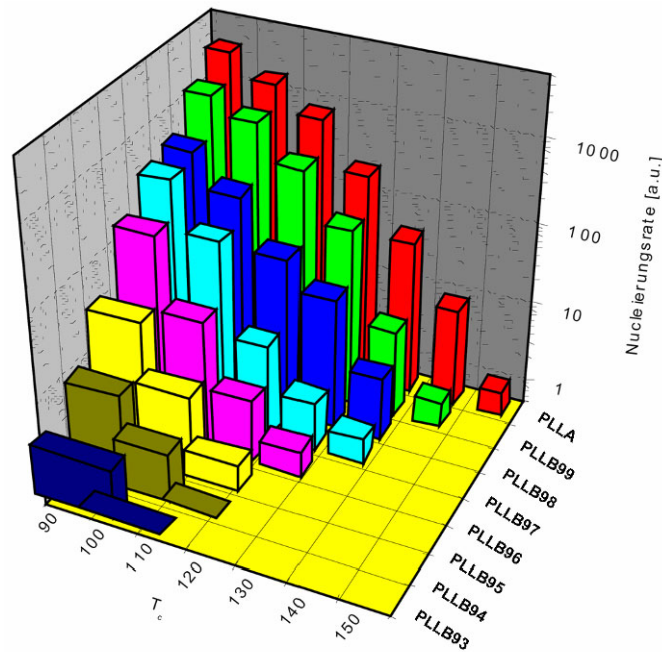


Abbildung 5.4: Nucleierungsraten der untersuchten Copolyester und von PLLA in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur.

Die durch die Verzweigungen bedingte sterische Hinderung der Kettenbeweglichkeit beeinflusst neben der Keimbildung auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite. Aufgrund der bei der Untersuchung der Nucleierung gemachten Beobachtungen ist eine Abnahme der Wachstumsraten mit zunehmendem DB zu erwarten. Allerdings zeigte sich, daß die Wachstumsraten der Copolyester im Vergleich zum PLLA zunächst ansteigen und PLLB99 das schnellste Kristallwachstum aufweist. Ausgehend vom PLLB99 kommt es dann zu einer kontinuierlichen Abnahme der Wachstumsraten mit zunehmendem DB und bereits ab einem BHB-Gehalt von 3 mol% (PLLB97) liegen sie auch unterhalb der für PLLA bestimmten Werte. Zurückführen lassen sich diese Beobachtungen wahrscheinlich auf die gegenläufigen Effekte der durch die Verzweigungspunkte bedingten sterischen Hinderung sowie der durch die kompaktere Molekülgestalt erniedrigten Viskosität innerhalb der Schmelze. Zunächst scheint die Viskositätserniedrigung das Kristallwachstum zu begünstigen bevor die zunehmende sterische Hinderung die Kristallisationsgeschwindigkeit wieder verlangsamt. Die ermittelten Wachstumsraten werden in Abbildung 5.5 gezeigt. Hierbei läßt sich weiterhin erkennen, daß die Wachstumsmaxima bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen auftreten. So führt eine Abnahme der Wachstumsrate zu einer Verschiebung der optimalen Kristallisationsbedingungen zu niedrigeren Temperaturen.

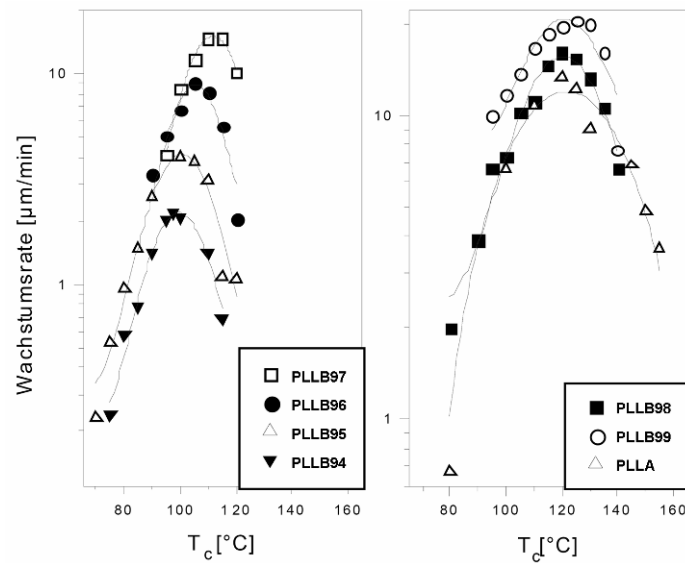


Abbildung 5.5: Wachstumsraten der untersuchten Copolyester und von PLLA in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur.

5.3.2. Wärmeflußkalorimetrie (DSC)

Der Einfluß der isothermen Kristallisation auf das thermische Verhalten der Copolyester wurde mittels DSC-Messungen untersucht. Im Gegensatz zu den in Kapitel 3. diskutierten Messungen fällt auf, daß die Verbreiterung des Schmelzpeaks, welcher dort sogar zum Auftreten von Doppelpeaks führte, deutlich abnimmt. Somit läßt sich diese Peakaufspaltung anscheinend auf eine unvollständige Kristallisation der Proben zurückführen. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte und der Schmelzenthalpien wurden die hier untersuchten Copolyester zunächst isotherm kristallisiert und dann bei einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von -40°C bis 200°C gemessen. Die in Abbildung 5.6 gezeigte Auftragung der erhaltenen Schmelzpunkte gegen den BHB-Gehalt der Copolyester verdeutlicht, daß die Schmelztemperaturen mit zunehmendem Verzweigungsgrad nahezu linear abnehmen. Dabei fällt weiterhin auf, daß die gewählte Kristallisationstemperatur die Schmelztemperaturen der Proben nicht beeinflusst.

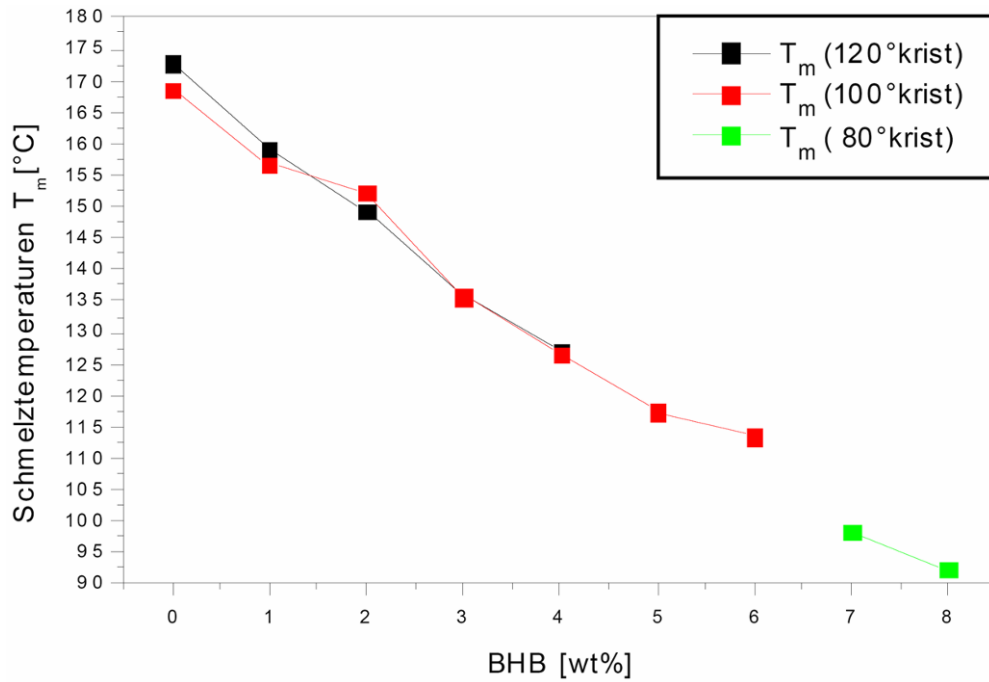


Abbildung 5.6: Auftragung der Schmelztemperaturen gegen den BHB-Gehalt der isotherm kristallisierten Copolyester.

Aus den gemessenen Schmelzenthalpien lassen sich nach Gleichung 5.2 die Kristallisationsgrade der Polymere berechnen.

$$X_c = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (5.2)$$

Hierbei ist X_c der Kristallisationsgrad, ΔH_m die Schmelzenthalpie der Probe und ΔH_m^0 die theoretische Schmelzenthalpie für 100% kristallines PLLA. Der von Fischer et al.^[202] berechnete Wert für die theoretische Schmelzenthalpie beträgt $\Delta H_m^0 = 93$ [J/g]. In Tabelle 5.2 sind die berechneten Kristallisationsgrade der isotherm kristallisierten Proben zusammengefaßt.

Tabelle 5.2: Kristallisationsgrade der isotherm kristallisierten Copolyester.

Probe	X_c [%] (bei $T_c = 80^\circ\text{C}$)	X_c [%] (bei $T_c = 100^\circ\text{C}$)	X_c [%] (bei $T_c = 120^\circ\text{C}$)
PLLA	n.b.	n.b.	82,7
PLLB99	n.b.	n.b.	70,3
PLLB98	n.b.	55,3	61,9
PLLB97	n.b.	49,7	42,6
PLLB96	n.b.	40,9	16,7
PLLB95	n.b.	28,3	7,2
PLLB94	n.b.	5,6	-
PLLB93	2,8	-	-
PLLB92	0,1	-	-

n.b.: nicht bestimmt

Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte zeigen, daß der Kristallisationsgrad erwartungsgemäß mit zunehmendem DB abnimmt. Hieraus ist zu erkennen, daß die durch die Verzweigungen bedingte sterische Hinderung die Beweglichkeit der Polymerketten absenkt sowie die Zusammenlagerung der Kettensegmente zu stabilen Kristallisationskeimen stört, wodurch die Kristallisationsfähigkeit der Copolyester deutlich vermindert bzw. sogar vollständig unterbunden wird. Diese Beobachtung bedeutet, daß sich über den Verzweigungsgrad des Polylactids Materialeigenschaften, welche wie beispielsweise die Bioabbaubarkeit vom Kristallisationsgrad des Polymers abhängen, gezielt einstellen lassen.

Weiterhin lassen die Werte erkennen, daß der erzielbare Kristallisationsgrad von der Kristallisationstemperatur abhängig ist, was sich auf das Wachstumsverhalten der Kristallite zurückführen läßt. Das Kristallwachstum kann als Gleichgewicht zwischen der Anlagerung von Kettensegmenten an die Kristallisationskeime und dem Aufschmelzen bereits gebildeter Kristallite beschrieben werden. Je näher die gewählte Kristallisationstemperatur an der Schmelztemperatur der Probe liegt, desto mehr verschiebt sich dieses Gleichgewicht in Richtung Schmelze bis schließlich für $T_c = T_m$ kein Wachstum mehr beobachtet werden kann.

5.3.3. Resümee

Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf das Kristallisationsverhalten konnte mittels lichtmikroskopischer Beobachtungen und DSC-Messungen untersucht werden.

Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Copolyester die Nukleierungsrate deutlich abnimmt und folglich die Sphärolithgröße zunimmt. Bei der Betrachtung der Wachstumsraten findet sich zunächst eine Beschleunigung durch den Einbau von Verzweigungen, welcher wohl auf die Abnahme der Schmelzviskosität zurückzuführen ist. Mit zunehmendem DB kommt es dann allerdings zu der erwarteten Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit. An den isotherm kristallisierten Proben durchgeführte DSC-Messungen zeigten den Einfluß der Verzweigungen auf das thermische Verhalten der Polymere. Es kommt zu einer linearen Abnahme der Schmelztemperaturen mit zunehmendem Verzweigungsgrad. Die Schmelzenthalpien und somit auch der Kristallisationsgrad der Proben nehmen ebenfalls ab.

5.4. Morphologie verzweigter PLLA-Copolyester

Die Morphologie der in Tabelle 5.1 aufgeführten Proben (vgl. Kap. 5.3.) wurde mittels lichtmikroskopischer und rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen charakterisiert. Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Struktur konnte über WAXS-Messungen qualitativ ermittelt werden.

5.4.1. Lichtmikroskopische Charakterisierung

Wie eingangs bereits erwähnt, ermöglicht die lichtmikroskopische Charakterisierung der Kristallisation neben der Bestimmung der kinetischen Größen, wie Nukleierungs- und Wachstumsraten, auch eine Aussage über die ausgebildeten makroskopischen Strukturen im Mikrometerbereich.

Abbildung 5.7 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiertem PLLA, welche die von Pennings^[191] gemachten Beobachtungen bestätigen. Die Anordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe führt beim PLLA mit zunehmender Kristallisationstemperatur zu einem Übergang von definierten Sphärolithen, welche das charakteristische Malteserkreuz zeigen, über grobkörnige Sphärolithe bis zu axialen Strukturen. Das Malteserkreuz läßt sich auf die Verwendung polarisierten Lichts zurückführen, da senkrecht zur Durchlaßrichtung des Polarisators kein Licht durch die Probe dringt.

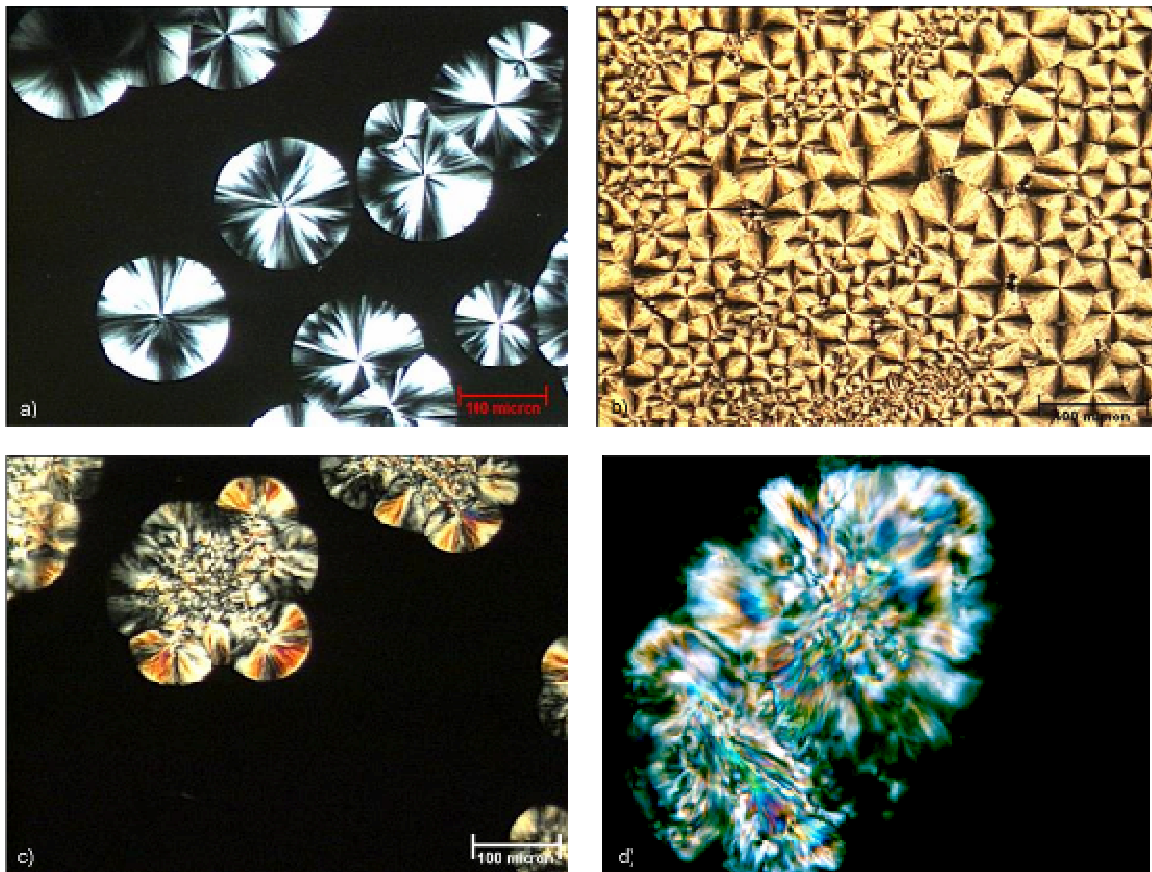


Abbildung 5.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen von PLLA-Sphärolithen bei $T_c =$ a) 130°C ; b) 140°C ; c) 155°C ; d) 165°C .

Betrachtet man dagegen die in Abbildung 5.8 gezeigten Aufnahmen der OLLA-Sphärolithe beobachtet man bei einer Kristallisationstemperatur von 100°C ebenfalls wohldefinierte Sphärolithe mit Malteserkreuz. Erhöht man die Kristallisationstemperatur auf 110°C , finden sich jedoch Ringstrukturen, welche auf eine höhere Ordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe hindeuten.

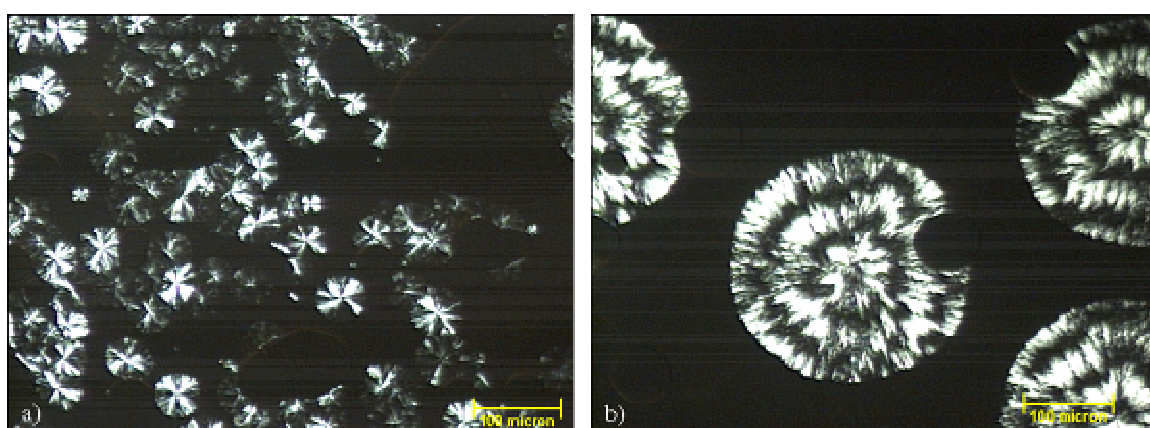


Abbildung 5.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen von OLLA-Sphärolithen bei $T_c =$ a) 100°C ; b) 110°C .

Allgemein finden sich auch für die kristallisationsfähigen verzweigten Copolyester analog zum linearem PLLA Sphärolithstrukturen. Bei den Copolyestern PLLB99 (1 mol% BHB) und PLLB98 (2 mol% BHB), welche ein schnelleres Kristallwachstum zeigten, fanden sich im untersuchten Temperaturbereich in Analogie zum PLLA definierte Sphärolithe mit dem charakteristischen Malteserkreuz. In dieser Struktur wachsen die Lamellen radial vom Kristallisationskeim weg, wobei die Lamellen keine Vorzugsrichtung aufweisen. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Lamellengröße erscheinen diese Sphärolithe sehr homogen.

Ab einem Verzweigungsgrad von 0,057 (PLL97) lassen sich die hier am Beispiel von PLLB95 erklärten Phänomene beobachten, welche in Abbildung 5.9 gezeigt werden. Bei $T_c = 75^\circ\text{C}$ bilden sich erwartungsgemäß dichtgepackte Sphärolithe, in denen die Lamellen keiner Vorzugsrichtung folgen. Ein Anstieg der Kristallisationstemperatur führt nun allerdings neben der verringerten Anzahl an Kristallkeimen zu einer zunehmenden Ordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe. So bilden sich bei 85°C Sphärolithe, welche aus konzentrischen Ringen aufgebaut sind (Abb. 5.9 b). Hierbei bilden sich Domänen aus, in welchen sich die Lamellen senkrecht (dunkel) bzw. waagrecht (hell) anordnen. Ein weiterer Anstieg von T_c führt zunächst zu einer Verbreiterung der Bandbreite der Ringe, bevor sich ein Übergang in eine stark verzweigte, an der Kristallfront ausfransende Struktur (Abb. 5.9 d und f) beobachten läßt, in welcher die Ordnung der Lamellen, wie die später diskutierten AFM-Aufnahmen zeigten, weiter zunimmt. Ein weiterer Temperaturanstieg führt dann letztendlich zu axialen Strukturen (Abb. 5.9 e), da es durch die Annäherung an den Schmelzbereich der Probe zu unterschiedlichen Brutto-Kristallisationsgeschwindigkeiten in die verschiedenen Raumrichtungen kommt.

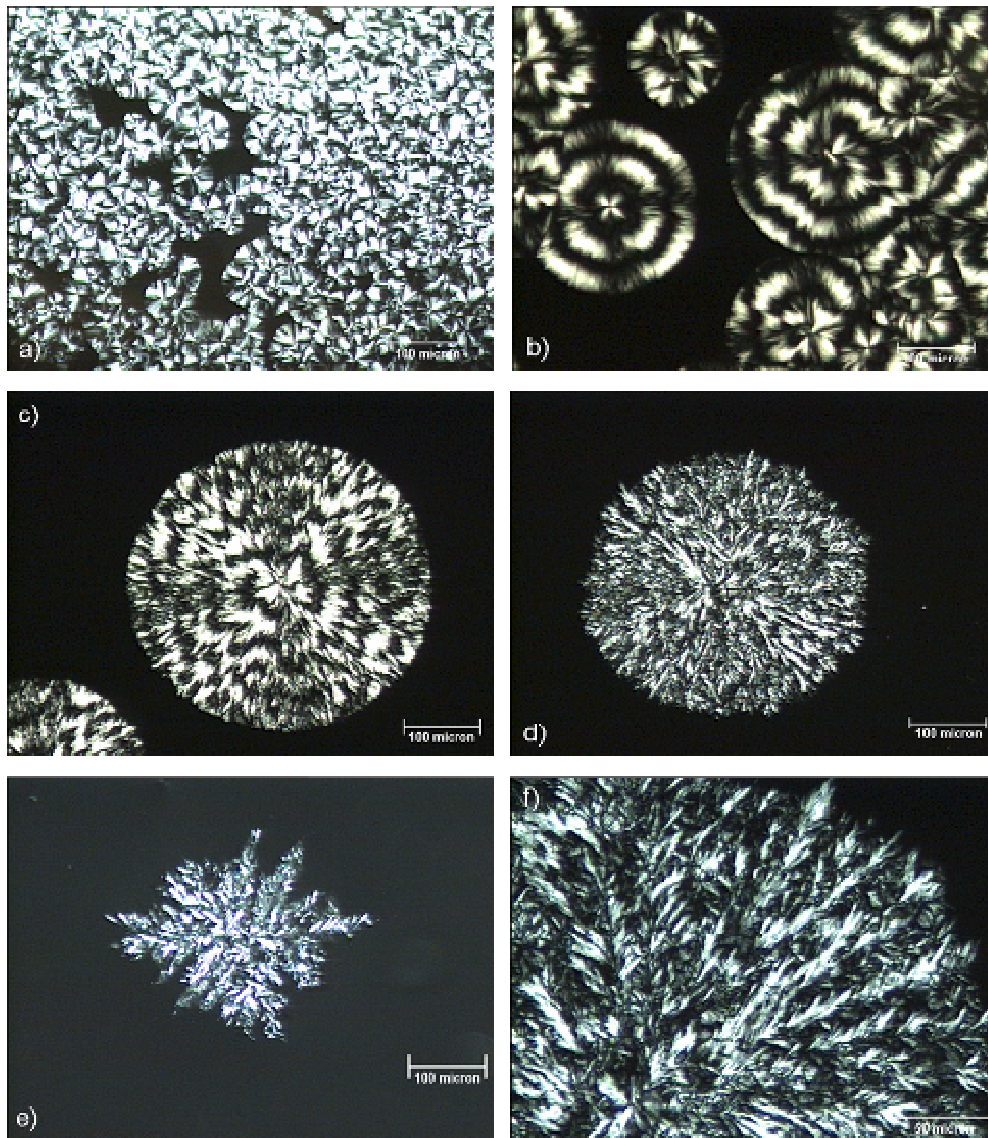


Abbildung 5.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen von PLLB95 kristallisiert bei a) 75°C; b) 85°C; c) 95°C; d) 105°C; e) 125°C und f) Vergrößerung von d.

Das in Abbildung 5.10 gezeigte Diagramm faßt die in Abhängigkeit von der Verzweigung und der Kristallisationstemperatur ausgebildeten Morphologien zusammen. Die Ausbildung geordneter Strukturen läßt sich durch die Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Verzweigungsgrad erklären, da die Polymerketten bzw. die Kettensegmente somit mehr Zeit haben, sich zu orientieren. Die Betrachtung der Schmelzviskositäten der Copolyester liefert ebenfalls eine Erklärung für dieses Verhalten, da die Viskositäten der Copolyester mit zunehmendem Verzweigungsgrad abnehmen.^[203] Da es sich bei der Viskosität um eine temperaturabhängige Größe handelt, kommt es zusätzlich zum Einfluß, den der Verzweigungsgrad ausübt, noch zu einer Viskositätsabnahme mit steigender Temperatur. Die Viskositätserniedrigung führt zu einer höheren Beweglichkeit der Kettensegmente in der Schmelze.

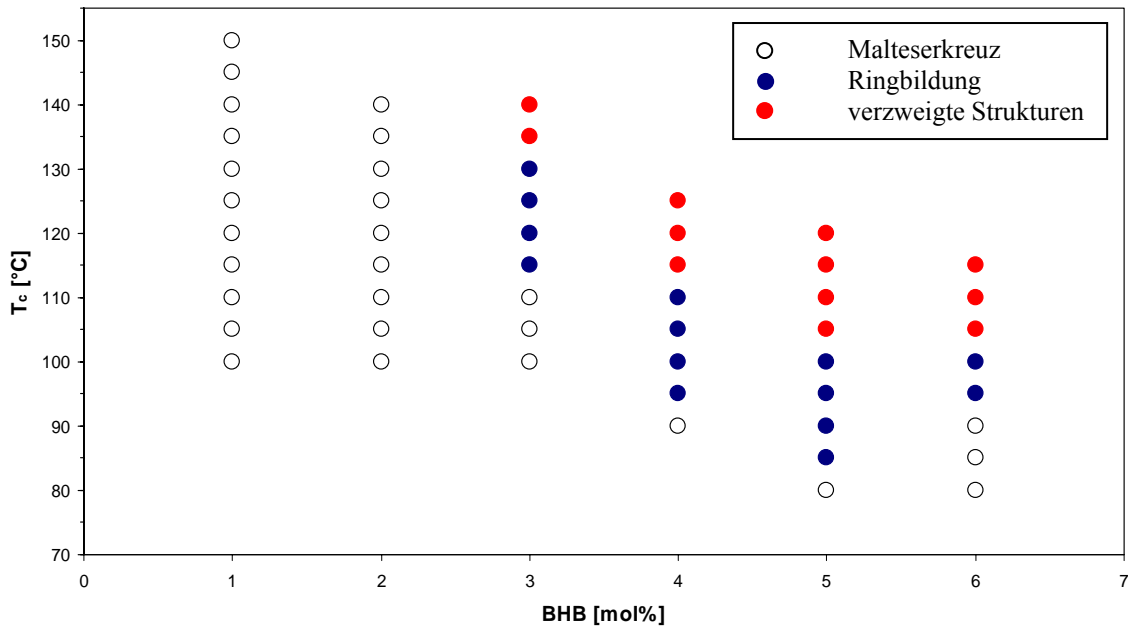


Abbildung 5.10: Ausgebildete Morphologien in Abhängigkeit vom BHB-Gehalt und von T_c.

5.4.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Durchführung der AFM-Messungen an den linearen und den verzweigten Proben wurde der *tapping-mode* (vgl. Kap. 5.2.1.) verwendet. Abbildung 5.11 zeigt AFM-Aufnahmen von PLLA, in denen raumfüllende Sphärolithe (Abb. 5.11 a) sowie in einer Vergrößerung der ungeordnete lamellare Aufbau der Struktur (Abb 5.11 b) zu erkennen ist.

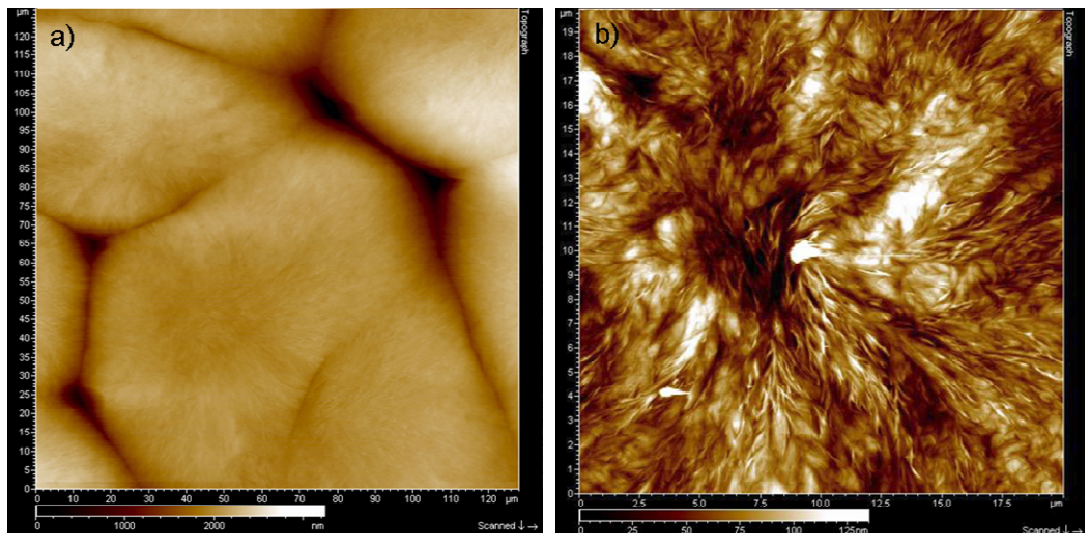


Abbildung 5.11: AFM-Aufnahmen von PLLA a) Höhenbild der Sphärolithe; b) Höhenbild der Lamellenanordnung.

In Abbildung 5.12 werden Höhenbilder der verzweigten PLLA-Copolyester gezeigt. Es läßt sich erkennen, daß sich die Lamellen mit zunehmendem Verzweigungsgrad verbreitern. Dieses Verhalten ist auf die abnehmende Nukleierungsrate zurückzuführen, da die geringere Anzahl an Wachstumszentren den Sphärolithen ein größeres Wachstum ermöglicht. Durch die Ausbildung von Domänen kommt es, wie bereits unter dem Lichtmikroskop beobachtet, zu einer zunehmenden Orientierung der Lamellen. Weiterhin zeigen die Höhenbilder, daß die Lamellendicke mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Probe abnimmt.

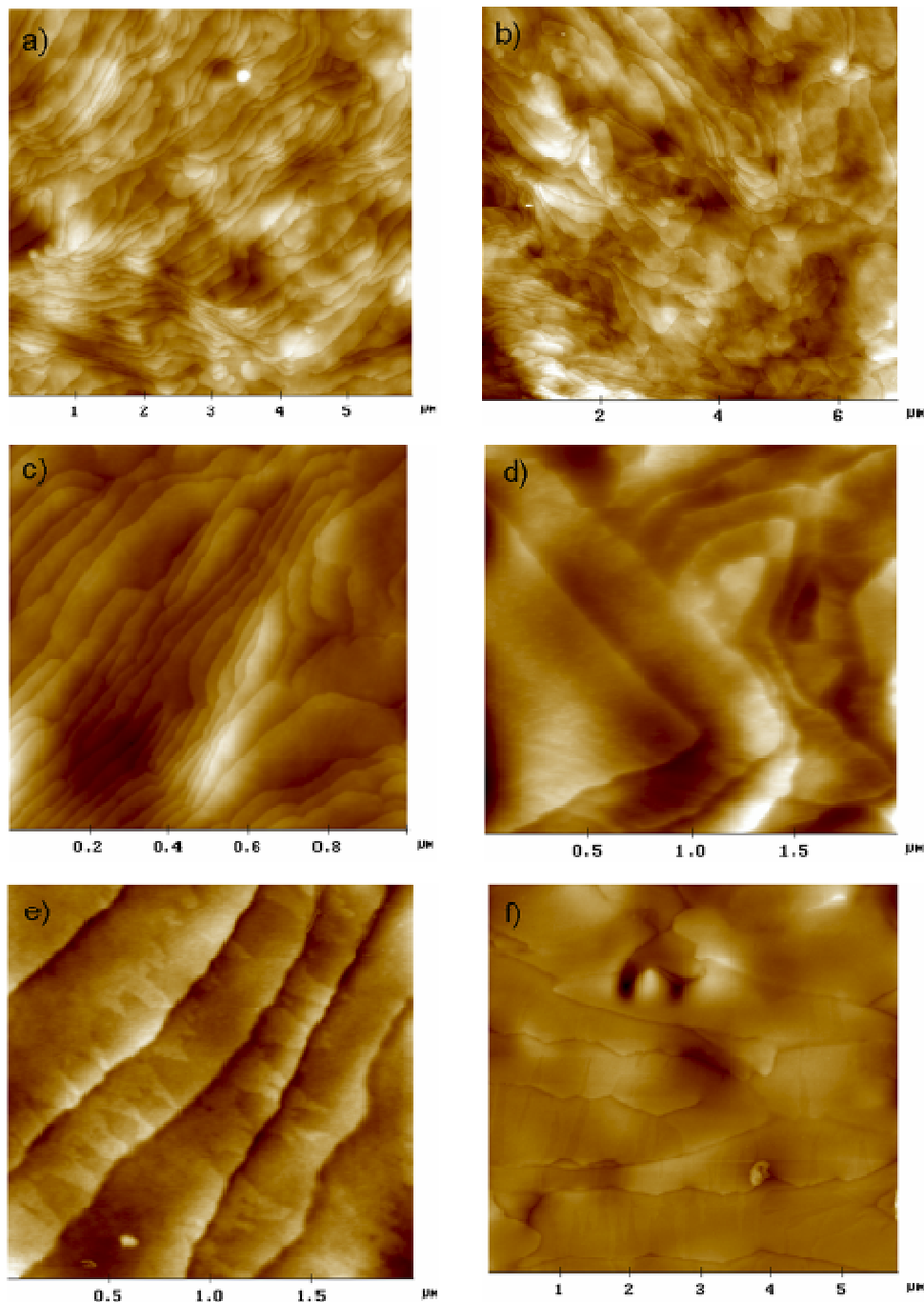


Abbildung 5.12: AFM-Aufnahmen (Höhenbilder) von a) PLLB99; b) PLLB97; c) PLLB96; d) PLLB93; e) PLLB92 und f) PLLB91.

Die in Abbildung 5.13 gezeigte Auftragung verdeutlicht die Abnahme der Lamellendicke mit zunehmendem BHB-Anteil in den Copolyestern, welche nahezu linear verläuft. Die aus den Beugungsmustern der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) berechneten Lamellendicken bestätigen die aus den AFM-Untersuchungen ermittelten Werte.

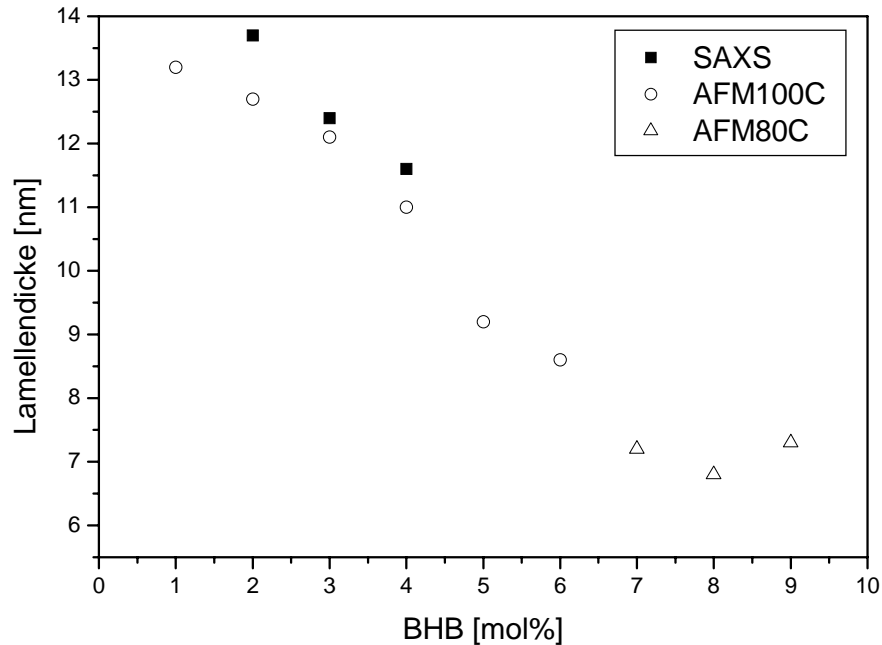


Abbildung 5.13: Mittels AFM und SAXS ermittelte Lamellendicken in Abhängigkeit vom BHB-Gehalt der Copolyester.

Die zunehmende Ordnung der Lamellenstapel hat zur Folge, daß es bei den höher verzweigten Proben zur Ausbildung orthorhombischer Schraubenstrukturen kommt, welche auf einen zunehmenden einkristallinen Charakter schließen lassen. Abbildung 5.14 zeigt diese orthorhombische Anordnung für PLLB94 und PLLB93. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die für die Ausbildung dieser Strukturen benötigten Kristallisationszeiten mit dem Verzweigungsgrad deutlich zunehmen. Um die noch verhältnismäßig schwach ausgeprägte orthorhombische Anordnung beim PLLB93 zu erhalten, mußte die Probe bereits für 4 Tage bei 80°C getempert werden.

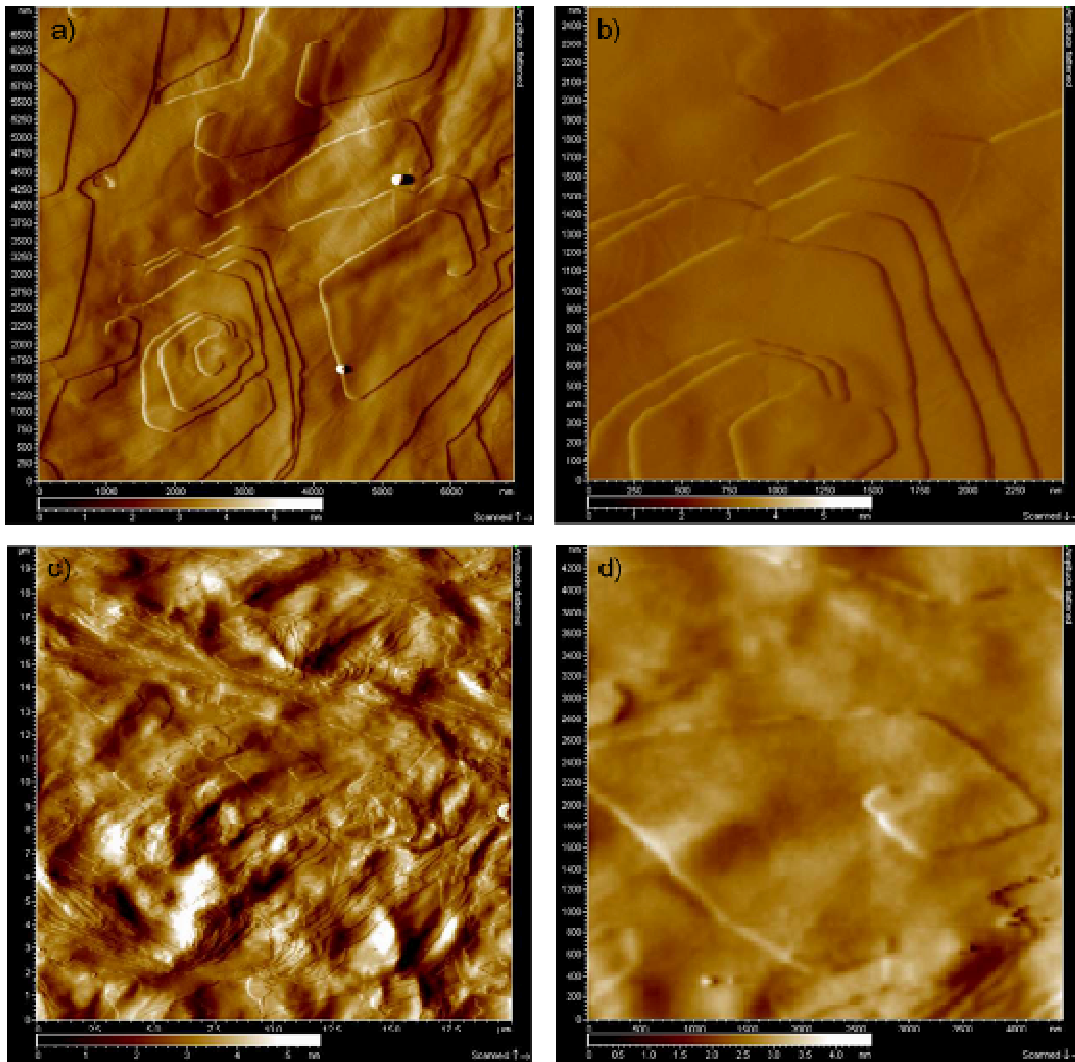


Abbildung 5.14: AFM-Aufnahmen (Phasenbilder) der orthorhombischen Schraubenstrukturen bei a) und b) PLLB94 ($T_c = 108^\circ\text{C}$); c) und d) PLLB93 ($T_c = 80^\circ\text{C}$, $t_c = 4$ Tage).

Das AFM ermöglichte durch in-situ Messungen während der Kristallisation zudem eine Visualisierung der Wachstumsfront der Sphärolithe. Die AFM-Messungen verdeutlichen hierbei die bereits unter dem Lichtmikroskop gefundenen, geraden Wachstumsfronten der Sphärolithe für geringe BHB-Anteile. Allerdings ist ebenfalls zu erkennen, daß bei zunehmendem BHB-Gehalt die Wachstumsfronten ausgefranst wirken (Abb. 5.15 a). Begründen läßt sich diese Beobachtung durch das Vorliegen von sogenannten Führungslamellen (Abb. 5.15 b). Hierbei findet das Sphärolithwachstum nicht mehr entlang der geraden Wachstumsfront sondern an den Führungslamellen statt. Diese Führungslamellen weisen ein geringfügig schnelleres Wachstum auf als die von ihnen wegstrebbenden Lamellen, so daß es zu der ausgefranst Wachstumsfront kommt. Bedingt durch die Führungslamellen entstehen so deutlich verzweigte Strukturen im Inneren des Sphäroliths. Zusammen mit der

abnehmenden Sekundärnukleierung führt dieses Wachstumsverhalten zu breiten, hoch geordneten Lamellen.

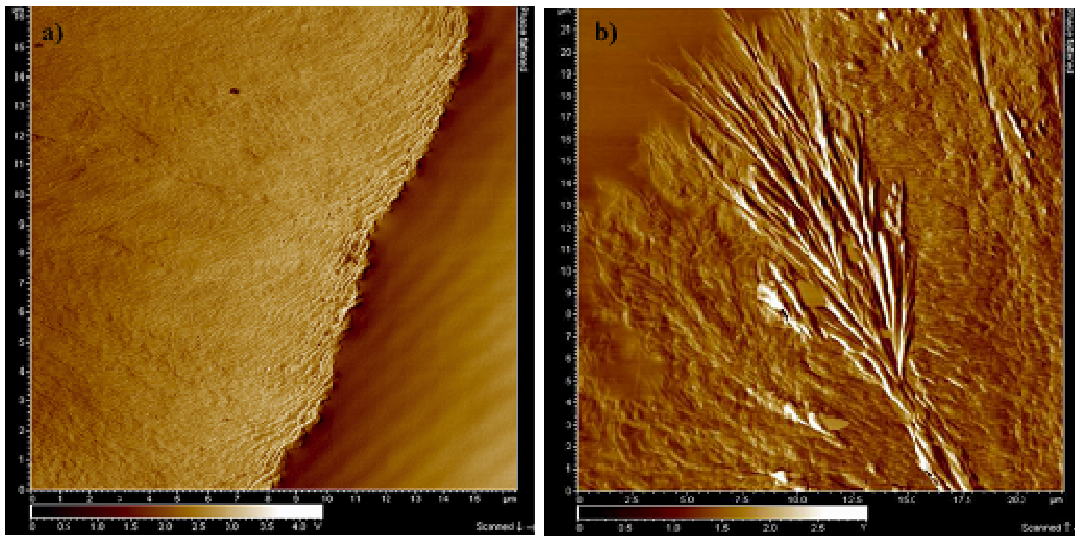


Abbildung 5.15: AFM-Aufnahmen (Phasenbilder) von PLLB95 während der Kristallisation bei T_c 120°C a) Wachstumsfront und b) Führungslamelle innerhalb des Sphärolithen.

5.4.3. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Röntgenweitwinkelstreuung wurde durchgeführt um eine qualitative Aussage über den Einfluß des Verzweigungsgrades auf die Kristallstruktur des Polylactids zu erhalten. Aus den in Abbildung 5.16 gezeigten Beugungsmustern ist zu erkennen, daß die erhaltenen Signalmuster mit denen von PLLA übereinstimmen. Allerdings ergibt sich eine minimale Verschiebung zu niedrigeren Winkeln, wodurch von einer Aufweitung des Kristallgitters ausgegangen werden kann. Diese Aufweitung ist bedingt durch die Verzweigungspunkte, welche im Kristallgitter zu Störstellen und somit zu Kristalldefekten führen. Weiterhin läßt sich aus den Messungen noch erkennen, daß ab einem BHB-Gehalt von 9 mol% keine Reflexe mehr zu sehen sind und somit vollständig amorphe Proben vorliegen.

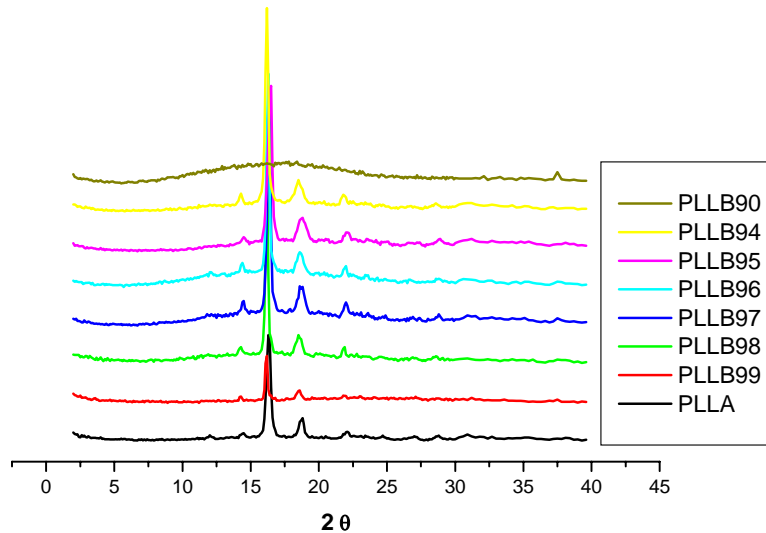


Abbildung 5.16: Beugungsmuster (WAXS) der Copolyester.

5.4.4. Resümee

Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Morphologie von verzweigten Polylactiden konnte durch Beobachtung im Lichtmikroskop und durch AFM-Messungen untersucht werden. Die aus der mikroskopischen Charakterisierung erhaltenen Ergebnisse konnten mittels SAXS- und WAXS-Messungen bestätigt werden. Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Copolyester die Ordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe zunimmt. Dieses Verhalten läßt sich auf den Rückgang der Sekundärnukleierung an bereits bestehenden Lamellen zurückführen, wodurch es zur Verbreiterung der einzelnen Lamellen mit zunehmendem DB kommt. Als Folge der zunehmenden Lamellenbreite kommt es bei geeigneten Kristallisationstemperaturen zur Ausbildung geordneter Strukturen. Die Zunahme der lamellaren Ordnung kann bis zur Ausbildung einkristalliner Strukturen führen. Im Gegensatz zur Lamellenbreite nimmt die aus den AFM- und zusätzlichen SAXS-Messungen ermittelte Lamellendicke mit zunehmendem DB linear ab. WAXS-Messungen zeigten, daß durch den Einbau von Verzweigungen keine Änderung in der Kristallstruktur auftritt, sondern diese durch Gitterdefekte nur aufgeweitet wird.

5.5. Stereokomplexbildung

Bei Stereokomplexen handelt es sich um achirale (racemische) Kristalle, welche sich bilden, wenn bei der Nukleierung zu gleichen Anteilen links- und rechtshändige Helices entstehen.

Ein racemischer Kristall besitzt eine andere Packung, Morphologie und Stabilität als die chirale Kristallmodifikation. Ikada et al.^[204] veröffentlichten 1987 erstmals die Stereokomplexbildung aus PLLA und PDLA, wobei eine Erhöhung des Schmelzpunkts von 180°C auf 230°C beobachtet wurde. In den folgenden Jahren wurden zunächst die Eigenschaften dieser Stereokomplexe untersucht,^[205-210] bevor Brizzolara et al.^[188] den Mechanismus der Stereokomplexbildung beschrieben, indem sie mittels Kraftfeldrechnung die strukturellen und energetischen Unterschiede zwischen den chiralen und der racemischen Kristallstruktur berechneten. Demzufolge kommt es durch die Stereokomplexbildung zu einer Stabilisierung der Helices. Die modellierte Kristallstruktur stimmt mit der 1991 von Ikada et al.^[211] gefundenen triklinischen Einheitszelle ($a = b = 9,16 \text{ \AA}$; $c = 8,70 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 109,2^\circ$; $\gamma = 109,8^\circ$) überein, wobei Ikada die Miller-Ebenen den Kristallflächen jedoch falsch zugeordnet hatte. Beide Autoren finden für die Stereokomplexe eine ungewöhnliche Dreiecksmorphologie. Das von Brizzolara^[188] beschriebene Modell der Stereokomplexbildung, welches in Abbildung 5.17 gezeigt wird, geht vereinfachend von einem dreieckigen Kristallkeim aus, welcher sich ausbildet indem beispielsweise PLLA von PDLA umschlossen wird (1). Auf den Außenflächen des Kristalls wächst dann erneut PLLA auf (2). Das erneute Aufwachsen von PDLA auf das PLLA führt dann erneut zur Entstehung eines gleichseitigen Dreiecks (3). Setzt sich die Kristallisation so fort, entsteht in gleichmäßigen, fraktalen Dimensionen ein dreieckiger Stereokomplex-Kristall.

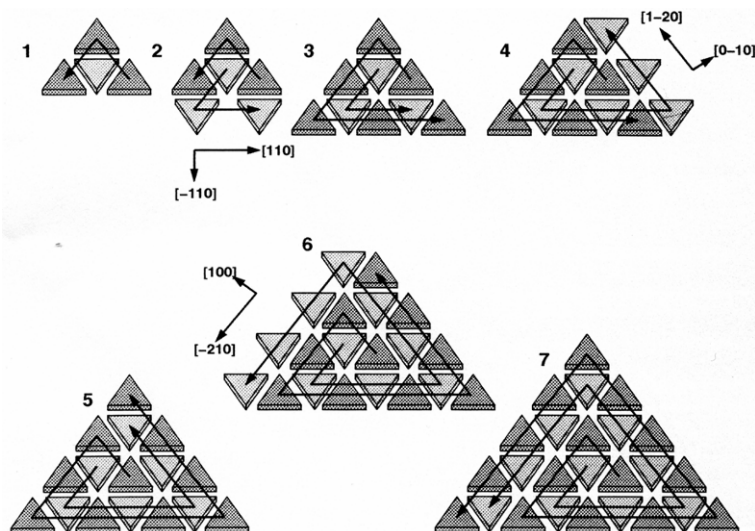


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung des Kristallwachstums lamellarer, dreieckiger Stereokomplex-Kristalle.

Lotz et al.^[212] beschreiben ebenfalls die dreieckige Morphologie der Stereokomplexeinkristalle, allerdings handelt es sich für sie bei der triklinen Einheitszellen nur um

eine Subzelle einer größeren trigonalen Einheitszelle ($a = b = 14,98 \text{ \AA}$; $c = 8,70 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$). In Abbildung 5.18 wird ein Modell dieser trigonalen Einheitszelle sowie eine TEM-Aufnahme eines Einkristalls gezeigt.

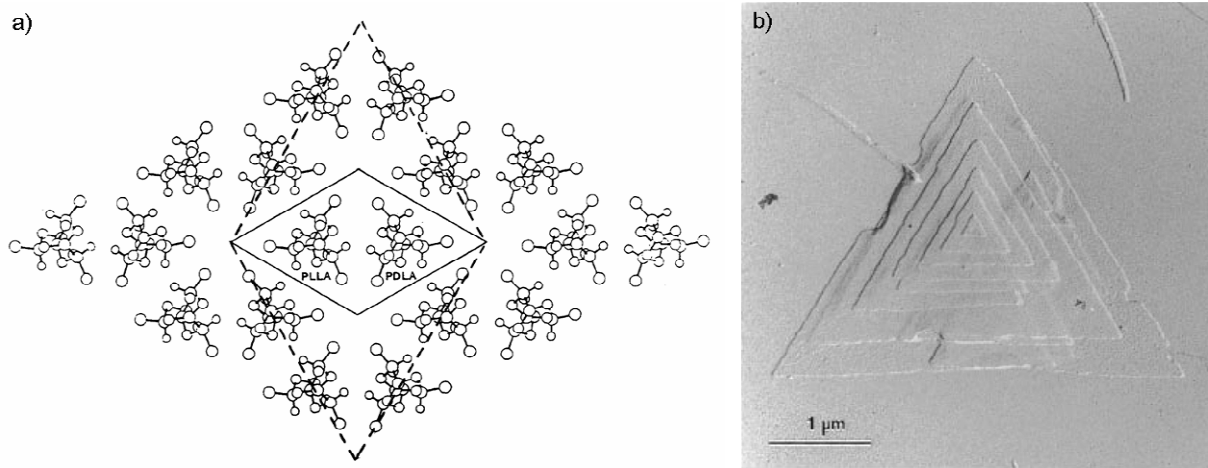


Abbildung 5.18: a) Von Lotz et al. aufgestellte trigonale Einheitszelle, welche aus triklinen Subzellen aufgebaut ist und b) TEM-Aufnahme von einem Einkristall des PLLA/PDLA-Stereokomplexes.^[212]

In den letzten 5 Jahren wurde die medizinische Anwendung der PLLA/PDLA-Stereokomplexe diskutiert.^[213-217] Es wurden bioabbaubare Hydrogele hergestellt, welche beispielsweise für die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen eingesetzt werden können. Der Vorteil dieser Systeme liegt vor allem im Herstellungsprozeß. So werden die hydrophilen Komponenten des Hydrogels mit kurzen Lactidketten funktionalisiert. Wenn die Länge der Oligolactide richtig eingestellt wurde, sind diese Verbindungen noch wasserlöslich. Somit lassen sich durch Zusammenmischen von wäßrigen Lösungen, welche zum einen PLLA- und zum anderen PDLA-Anteile aufweisen, durch physikalische Vernetzung unter milden Bedingungen Hydrogele erhalten, wobei vollständig auf organische Lösungsmittel und chemische Vernetzer, welche in der Regel toxisch sind, verzichtet werden kann.

Von Feijen et al.^[218] durchgeführte Untersuchungen zur Stereokomplexbildung innerhalb von P(L-Lactid-*b*-D-Lactid) Diblockcopolymeren in Abhängigkeit von den Blocklängen ließen die Frage aufkommen, inwiefern der Verzweigungsgrad die Stereokomplexbildung beeinflusst. Weiterhin sollte geklärt werden, ob beide Komponenten kristallisierbar sein müssen oder ob es auch zwischen einer teilkristallinen und einer vollständig amorphen Probe zur racemischen Kristallisation kommt. Hierzu wurden die verzweigten PLLB-Copolyester im Verhältnis 1 zu 1 mit linearem PDLA parallel aufgeschmolzen. Nachdem man die Schmelzen zusammenlaufen ließ, wurden die Proben bei 145°C kristallisiert.

5.5.1. Stereokomplexbildung zwischen Polylactid und verzweigten PLA-Copolyestern

Erste Aussagen über die Bildung der Stereokomplexe wurden durch lichtmikroskopische Untersuchungen ermöglicht, indem die bei 145°C kristallisierten Proben unter dem Lichtmikroskop mit 1 K/min aufgeschmolzen werden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 5.19 exemplarisch am Beispiel einer Mischung aus PLLB93 und PDLA gezeigt. In Abb. 5.19 a) lassen sich das bei 145°C kristallisationsfähige PDLA und das vollständig aufgeschmolzene PLLA93 gut voneinander unterscheiden. Weiterhin fällt auf, daß sich an der Grenzfläche der Proben Größe und Morphologie der entstandenen Sphärolithe von denen des reinen PDLA unterscheiden. Bei einem langsamem Temperaturanstieg beobachtet man zunächst, daß PDLA anfängt zu schmelzen, während an der Grenzfläche weiterhin Kristallite zu erkennen sind, welche erst bei Temperaturen von über 190°C komplett aufschmelzen.

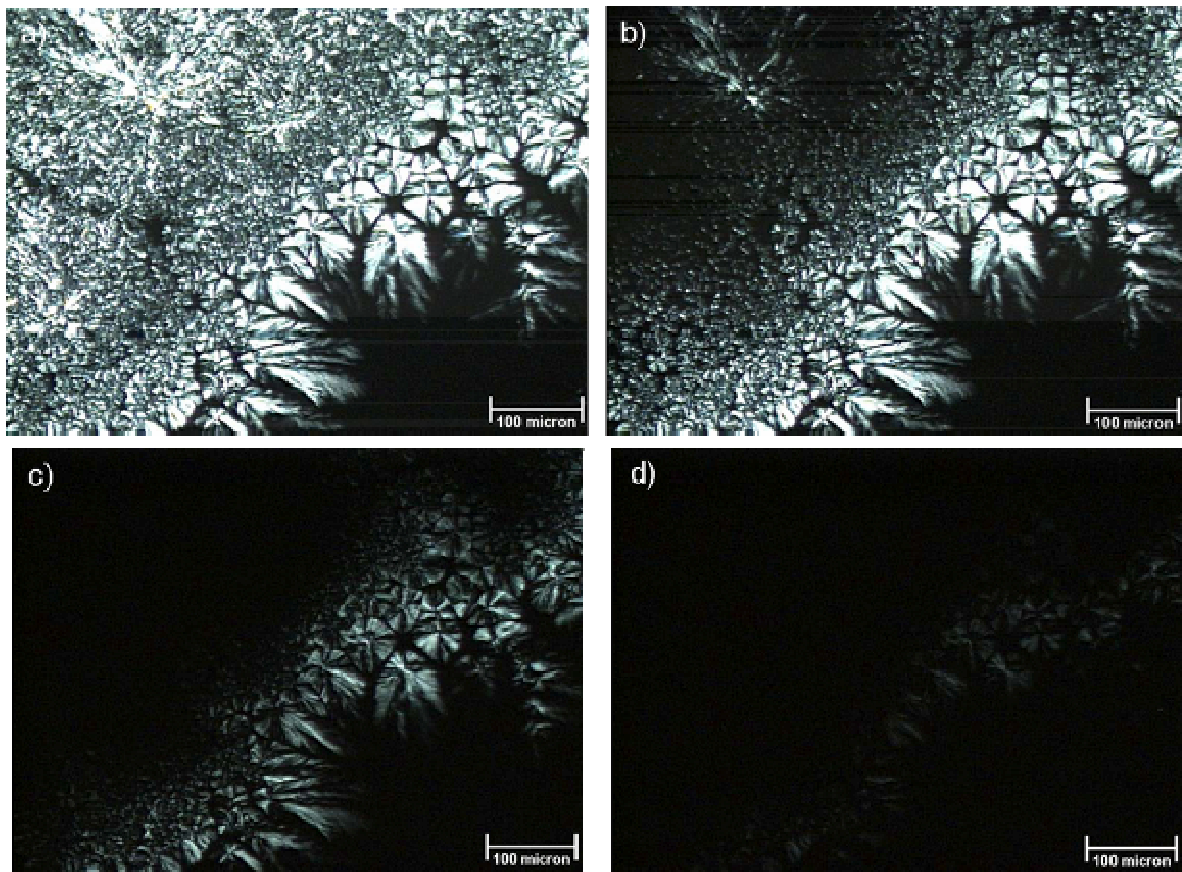


Abbildung 5.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Stereokomplexes aus PLLB93 und PDLA bei a) 145°C; b) 171°C; c) 187°C und d) 193°C.

Dieses Verhalten läßt sich an den Grenzflächen aller untersuchten Proben, welche durch Cokristallisation von PDLA mit unterschiedlich verzweigten PLLB-Copolyestern bzw. von PLLA mit entsprechenden PDLB-Copolyestern hergestellt wurden, beobachten. Da die Ausbildung eines Stereokomplexes immer mit einer Erhöhung des Schmelzpunkts einhergeht,

beweisen diese Beobachtungen somit die erfolgreiche Cokristallisation der verzweigten Copolyester mit dem entsprechenden linearen PLA.

Um die lichtmikroskopisch gemachten Beobachtungen zu bestätigen, wurden von den bei 145°C isotherm kristallisierten Stereokomplexen DSC-Messungen durchgeführt. Diese zeigten, daß in allen Fällen ein Anstieg der Schmelztemperaturen gegenüber dem enantiomerenreinen, linearen PLA zu finden ist. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad des Copolyesters fällt diese Temperaturerhöhung jedoch geringer aus, so daß es zu dem in Abbildung 5.20 gezeigten linearen Verlauf der Schmelztemperaturen der Stereokomplexe in Abhängigkeit vom BHB-Anteil im Copolyester kommt.

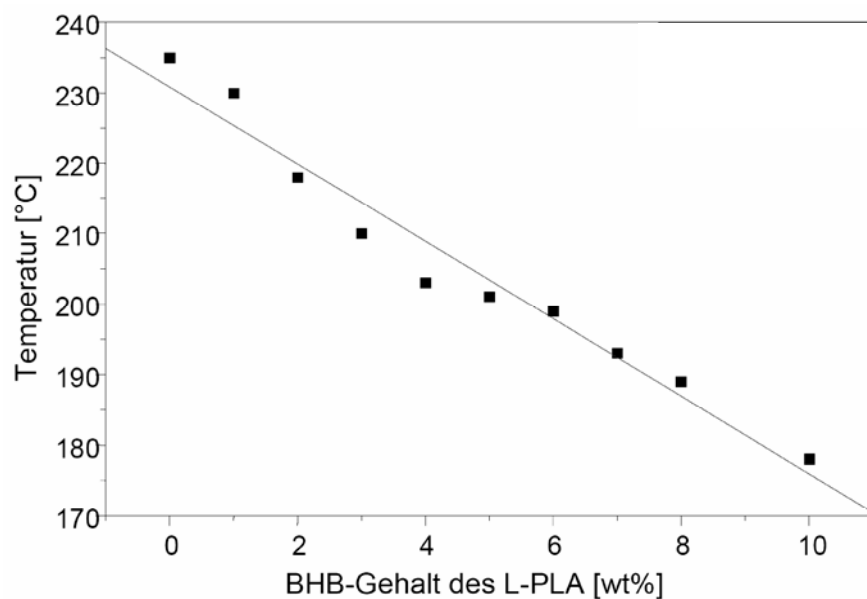


Abbildung 5.20: Auftragung der Schmelztemperaturen der Stereokomplexe gegen den BHB-Gehalt der PLLB-Copolyester.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der racemischen Kristallisation von PLLA und PDLA ist das Auftreten von dreieckigen Einkristallstrukturen (vgl. Abb. 5.18 b). Wie in Abbildung 5.21 exemplarisch am Beispiel des Stereokomplexes aus PLLB94 und PDLA gezeigt wird, bilden sich diese Dreiecksstrukturen ebenfalls bei der Verwendung verzweigter Materialien aus. Hierbei ist vor allem zu beachten, daß diese Strukturen im Gegensatz zu den PLLA/PDLA-Stereokomplexen bislang nicht durch Lösungskristallisation, sondern nur durch Kristallisation aus der Schmelze erhalten wurden.

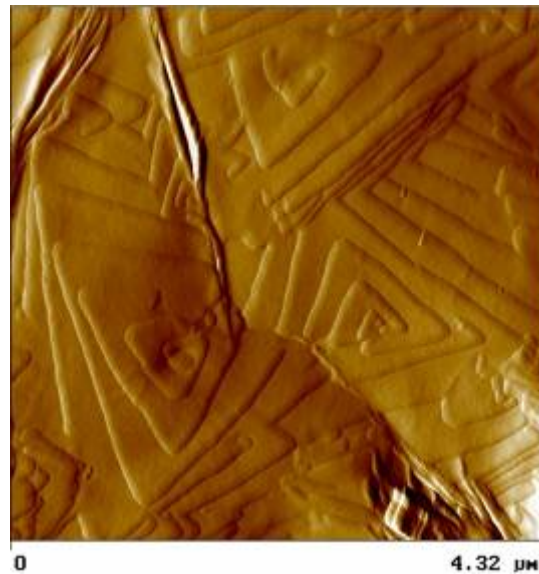


Abbildung 5.21: Dreieckige Einkristallform eines PLLB93/PDLA-Stereokomplexes.

Die mittels WAXS erhaltenen Beugungsmuster bestätigen ebenfalls die Bildung der Stereokomplexe. Wie bereits von Ikada et al.^[204] berichtet wurde, weist das Beugungsmuster von PLLA bzw. PDLA Reflexe bei 15° , 16° , $18,5^\circ$ und $22,5^\circ$ auf, während die Peakmaxima für den Stereokomplex bei 12° , 21° und 24° liegen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Stereokomplexe weisen in ihrem Beugungsmuster in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten Beugungsreflexe bei $11,3^\circ$, $20,2^\circ$ und $23,4^\circ$ auf. Die Beugungsmuster von bei 175°C kristallisierten und anschließend abgeschreckten Stereokomplexen finden sich in Abbildung 5.22.

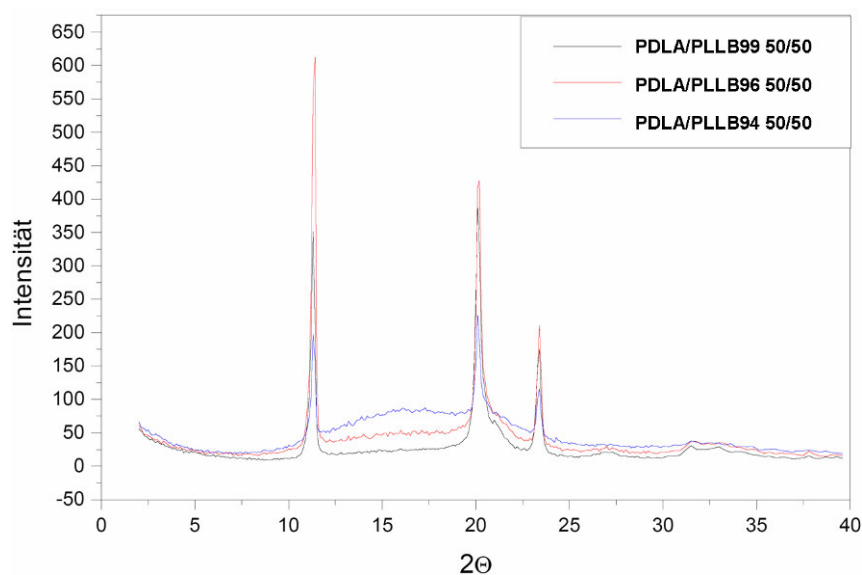


Abbildung 5.22: Beugungsmuster einiger Stereokomplexe aus PLLB/PDLA kristallisiert bei 175°C .

Wie in Abbildung 5.22 weiterhin zu erkennen ist, findet sich im Beugungsmuster von PLLB94/PDLA ein deutliches „Halo“ zwischen 10° und 20° , welches auf amorphe Anteile im Stereokomplex hinweist. Da bei einer Kristallisationstemperatur von 175°C nur der Stereokomplex auskristallisiert, kann das anschließende Abschrecken der Probe dazu führen, daß nicht in den Stereokomplex einkristallisiertes PDLA bzw. PLLB glasartig eingefroren wurden. Abbildung 5.23 zeigt die Beugungsmuster nachdem die Proben bei 100°C getempert wurden. Die Beugungsmuster der getemperten Proben zeigen neben den Reflexen des Stereokomplexes nun ebenfalls Peaks, welche auf das Vorliegen von PDLA bzw. PLLB hindeuten. Aufgrund dieser Beugungsmuster muß davon ausgegangen werden, daß die Cokristallisation nicht vollständig abläuft. Da diese Reflexe um so deutlicher werden, je höher der Verzweigungsgrad des Copolyesters ist, kann dieses Verhalten vermutlich auf die Kristallisationstemperatur von 175°C zurückgeführt werden, da die Schmelztemperaturen der Stereokomplexe mit zunehmendem DB abnehmen. Die Annäherung von T_c und T_m führt zur Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit, so daß die Kristallisationsdauer eventuell nicht für eine vollständige Kristallisation ausreicht.

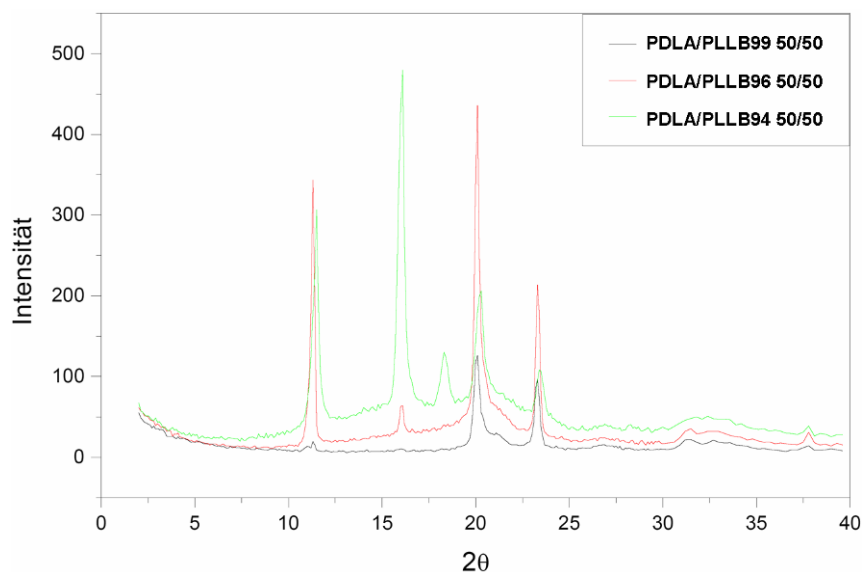


Abbildung 5.23: Beugungsmuster einiger Stereokomplexe aus PLLB/PDLA kristallisiert bei 175°C und anschließend bei 100°C getempert.

Die in Abbildung 5.24 gezeigten Beugungsmuster eines Stereokomplexes aus PLLB90 und PDLA verdeutlichen, daß sich Stereokomplexe selbst dann ausbilden, wenn eine Komponente vollständig amorph ist. Somit läßt sich erstaunlicherweise bei amorphen und – aufgrund der verzweigten Struktur – kristallisationsunfähigen Polylactiden über die Stereokomplexierung ein Kristallisationsprozeß induzieren.

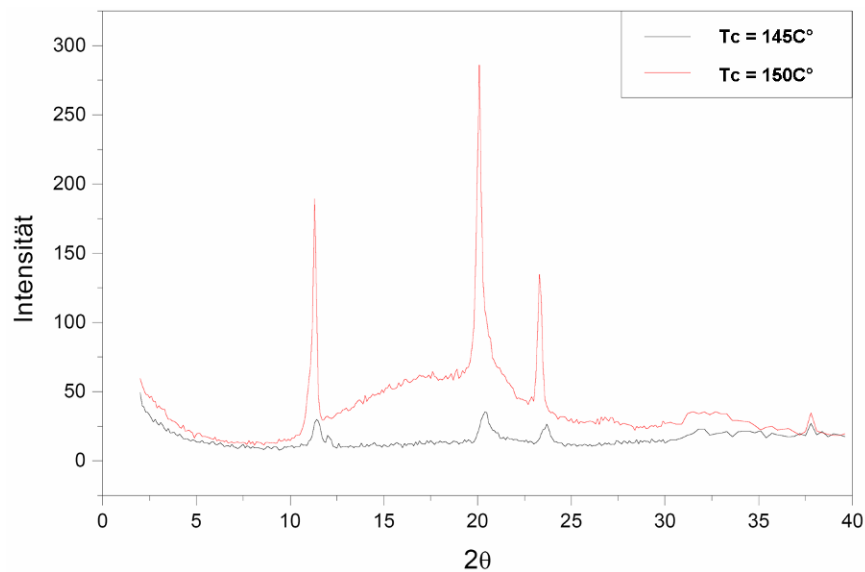


Abbildung 5.24: Beugungsmuster des Stereokomplexes aus PLLB90/PDLA.

5.5.2. Resümee

Analog zur racemischen Kristallisation von PLLA mit PDLA wurde die Bildung von Stereokomplexen zwischen PLLB und PDLA bzw. PDLB und PLLA beobachtet. Es konnte gezeigt werden, daß die Schmelzpunktserhöhung in Bezug auf das lineare Polylactid durch den Verzweigungsgrad des Copolyesters eingestellt werden kann. Sowohl die im AFM gefundenen Dreiecksstrukturen als auch die Beugungsmuster der Röntgenweitwinkelstreuung weisen die Stereokomplexe eindeutig nach. Ein bemerkenswertes Ergebnis ist hierbei der Einbau des amorphen PLLB90 in den Stereokomplex mit PDLA.

Weitere Charakterisierungen der Cokristallisation in Bezug auf die Nukleierungs- und Wachstumsraten stehen noch aus um den Einfluß der Kristallisationstemperatur bzw. -dauer auf den Kristallisationsgrad der Stereokomplexe zu untersuchen.

5.6. Zusammenfassende Diskussion

Im Rahmen dieses Kapitels wurde der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Kristallisationsfähigkeit und die Morphologie Polylactidcopolyester untersucht. Zunächst führt die Abnahme der Schmelzviskosität zu einer Beschleunigung des Kristallwachstums bevor mit weiter steigendem Verzweigungsgrad die Wachstumsgeschwindigkeit erwartungsgemäß abnimmt. DSC-Messungen an isotherm kristallisierten Proben zeigen eine lineare Abnahme der Schmelztemperaturen in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad. Die

durch die Verzweigungspunkte induzierten Kristallfehler führen zu einer deutlichen Abnahme des Kristallisationsgrads der Copolyester.

Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Morphologie der Copolyester äußert sich in der Verbreiterung der Lamellen aufgrund abnehmender Sekundärnukleierung, wodurch bei geeigneten Kristallisationstemperaturen eine Zunahme der lamellaren Ordnung zu beobachten ist. Röntgenographische Untersuchungen belegen, daß die Verzweigungen zu Gitterdefekten führen und somit die Kristallstruktur aufweiten.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die verzweigten Copolyester zur racemischen Kristallisation fähig sind und somit Stereokomplexe ausbilden. Bemerkenswert ist hierbei vor allem die Tatsache, daß selbst das vollkommen amorphe PLLB90 mit dem linearen PDLA als Stereokomplexe kristallisiert.

6. Blends aus Poly(L-Lactid) und verzweigten Polyactidcopolyestern

Als Polymerblends bezeichnet man ein- oder mehrphasige Werkstoffe, welche durch die Kombination bekannter Thermoplasten entstehen. Es handelt sich um thermoplastische Formmassen, die aus mindestens zwei Polymeren mit einem jeweiligen Anteil von wenigstens 10 Gew.-% bestehen und unter definierten Temperatur- und Scherbedingungen kompondiert werden. Durch die Entwicklung von Blendsystemen sollen Eigenschaftsynergien erzeugt werden, wobei die positiven Eigenschaften beider Komponenten vereint oder im Idealfall darüber hinausgehende Effekte erzielt werden sollen.^[219] Beispielsweise versucht man durch die Herstellung von Polymerblends die Schlagzähigkeit und die Verarbeitbarkeit von Standardkunststoffen auf wirtschaftliche Weise zu verbessern. Die Blendeigenschaften werden außer durch die Anteile und Eigenschaften der Komponenten auch durch den Aufbau des Blends beeinflusst. Bei mehrphasigen Blends spielen somit die Größe, die Struktur und die Anbindung der einzelnen Phasen, also die Morphologie eine entscheidende Rolle.

Welcher Morphologietyp bei der Blendherstellung erhalten wird, ist abhängig von den Volumenanteilen der verwendeten Komponenten, strukturellen Parametern (z.B. Grenzflächenspannung, Viskosität und Elastizität) sowie von den Verarbeitungsbedingungen (z.B. effektive Scherraten, Scherdauer). Durch das Schmelzmischen in Extrudern oder Knetern lassen sich unterschiedliche Strukturen, wie z.B. Kugelmorphologie, fibrilläre, lamellare oder kokontinuierliche Morphologien, erhalten. Der Einfluß der Volumenanteile der Komponenten auf die Überstruktur eines mehrphasigen Blends soll hier kurz am Beispiel eines PMMA-PS-Blends erläutert werden (Abb. 6.1).^[220] Bei einem Gewichtsanteil von 80% PMMA beobachtet man die Ausbildung einer Kugelmorphologie. Hierbei ist das PS kugelförmig in der PMMA-Matrix dispergiert. Mischt man je 50 Gew% PMMA und PS erhält man kokontinuierliche Strukturen. In diesem Zusammensetzungsbereich liegen beide Phasen kontinuierlich vor, d.h. es existiert keine eigenschaftsdominierende Matrix.^[221] Wird der PS-Anteil weiter erhöht, bilden sich wieder Kugeln aus, wobei diesmal das PS die Matrix und das PMMA die dispergierte Phase bildet.

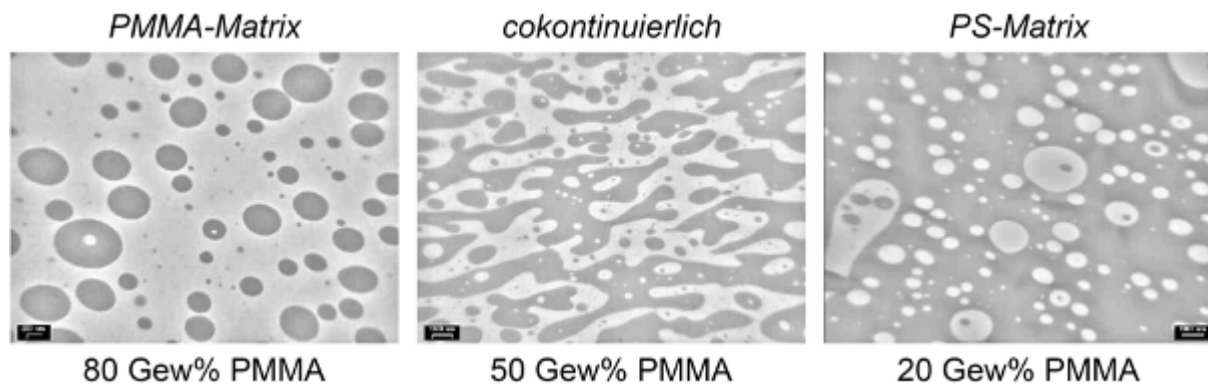


Abbildung 6.1: TEM-Bilder von PMMA-PS-Blends zur Veranschaulichung der Phaseninversion.^[220]

Homogene, einphasige Blends werden erhalten, wenn die verwendeten Blendkomponenten unabhängig von der Temperatur, der Schereinwirkung und der Zusammensetzung vollständig mischbar sind. Der große Vorteil homogener Polymermischungen ist die leichte Reproduzierbarkeit der gewünschten Eigenschaften, da diese nur von den verwendeten Materialien abhängen.

6.1. Polyactidblends

Neben den bereits in Kapitel 1.3.3. beschriebenen Möglichkeiten die physikalischen Eigenschaften von PLLA durch die Synthese linearer Copolymere bzw. den Aufbau verzweigter Polymerarchitekturen zu variieren, wurden auch eine Reihe von Polyactidblends hergestellt. Darunter finden sich Blends mit anderen bioabbaubaren Polymeren, wie z.B. Polyglykolid,^[222,223] Poly(3-hydroxyalkanoate),^[224-228] Poly(ϵ -caprolacton)^[229-232] und Stärke,^[32,233] sowie mit Standardkunststoffen, wie z.B. Polystyrol,^[234] Polyethylen,^[235] Polyvinylalkohol,^[236] Polyvinylacetat,^[237] Polyvinylchlorid,^[238] Polyethylenglykol^[239-241] und Polyacrylaten.^[242]

Wie bereits kurz angesprochen wurde, sind die erzielbaren Eigenschaftssynergien der Polymerblends stark von der Mischbarkeit der verwendeten Polymere abhängig. Eine Aussage über das Mischungsverhalten in einem Polymerblend wird normalerweise mittels DSC- oder DMTA- (Dynamisch-mechanische Thermoanalyse) Messungen getroffen. Hierbei gilt eine einzige – gegebenenfalls zusammensetzungsabhängige – Glasstemperatur als eindeutiger Hinweis für einen thermodynamisch homogenen, einphasigen Blend. Ein Großteil der untersuchten Polyactidblends ist nur teilweise mischbar oder sogar unmischbar. Allerdings finden sich für PHB,^[224-227] PVAc,^[237] PEO^[239] und PMMA^[242] auch Beispiele von homogenen Blends mit PLA. Untersuchungen von Blümm und Owen^[224] an PHB/PLLA-

Blends lieferten interessante Ergebnisse zur Verträglichkeit der beiden Polymere. Bei Verwendung eines niedermolekularen PLLA ($M_n = 1.759 \text{ g/mol}$) wurde für alle Zusammensetzungen des Blends vollständige Mischbarkeit der Komponenten beobachtet. Wurde allerdings ein hochmolekulares PLLA ($M_n = 159.400 \text{ g/mol}$) verwendet, kam es in der Schmelze zur Phasenseparation und beim Kristallwachstum konnten zwei unterschiedliche Sphärolithmorphologien beobachtet werden.

Neben den in Kapitel 5.4. diskutierten Stereokomplexen, bei denen es sich um Mischungen von PLLA und PDLA handelt, wurden vor allem von Tsuji et al. Polylactidblends aus den Stereoisomeren (PLLA, PDLA und PDLLA) hergestellt und charakterisiert.^[209,243,244] Kimura et al. variierten den L-Lactid-Anteil in den für die Mischungen verwendeten Polylactiden und untersuchten den Einfluß der „optischen Reinheit“ auf die Eigenschaften der erhaltenen Blends.^[245] In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die Stereoisomere des Polylactids in allen Fällen mischbar sind und daß der Anteil an ataktischem PDLLA sowohl die thermischen als auch die mechanischen Eigenschaften der Blends beeinflusst.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sowohl das Molekulargewicht als auch die Stereochemie des verwendeten Polylactids die Mischbarkeit der Komponenten im Blend entscheidend beeinflusst.

6.2. Herstellung der PLLA/PLLB-Blends

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polylactidblends wurden aus PLLA (Resomer[®], zur Verfügung gestellt von Boehringer Ingelheim) und P(LLA-co-BHB) (PLLB) hergestellt. In Tabelle 6.1 sind die verwendeten Polymere mit ihren charakteristischen Daten aufgelistet. Die Copolyester wurden, wie in Kapitel 3.2. beschrieben, mittels $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse synthetisiert.

Tabelle 6.1: Übersicht über die für die Blendherstellung verwendeten Polymere.

Polymer	GPC ^{a)}			DSC ^{b)}		
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔC_p [J/g]
PLLA	84.600	110.000	1,30	65,1	184,6	0,563
PLLB98	7800	10400	1,33	52,8	147,1	0,708
PLLB95	1700	2600	1,53	45,0	132,4	0,614
PLLB90	310	490	1,58	18,0	-	0,624

a) gemessen in CHCl_3 gegen PS-Standards; b) bei einer Heizrate von 25°C gemessen.

Zur Herstellung der Blends (vgl. Tabelle 6.2) wurden die Polymere bei 50°C im Vakuum für 24 h getrocknet. Die Mischung der Polymere erfolgte bei 190°C durch Extrusion. Die Verweildauer im Extruder lag in allen Fällen bei 7 min und die Schneckendrehzahl betrug 60 U/min. Die erhaltenen Blends wurden an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 6.2: Übersicht über die hergestellten Polylactidblends

Blend	PLLA [Gew.%]	PLLB98 [Gew.%]	PLLB95 [Gew.%]	PLLB90 [Gew.%]
PLLA/PLLB98-90/10	90	10	-	-
PLLA/PLLB98-70/30	70	30	-	-
PLLA/PLLB98-50/50	50	50	-	-
PLLA/PLLB95-90/10	90	-	10	-
PLLA/PLLB95-70/30	70	-	30	-
PLLA/PLLB95-50/50	50	-	50	-
PLLA/PLLB90-90/10	90	-	-	10
PLLA/PLLB90-70/30	70	-	-	30
PLLA/PLLB90-50/50	50	-	-	50
PLLB95/ PLLB90-50/50	-	-	50	50

Die Nomenklatur der Blends wurde folgendermaßen durchgeführt:



Bei XX handelt es sich um den Anteil an L-Lactid im Copolymer PLLB und YY/ZZ steht für das Verhältnis von PLLA zum verwendeten Copolymer.

6.3. Mischungsverhalten der PLLA/PLLB-Blends

Das Mischungsverhalten der Blends aus linearem PLLA und den verzweigten P(LLA-co-BHB)-Copolyestern wurde mit Hilfe thermischer (DSC, DMTA) und mikroskopischer (AFM) Methoden charakterisiert. Im Vorfeld der Messungen wurden alle Blends mehrmals bei 170 bis 190°C aufgeschmolzen, um Änderungen in der Morphologie durch den möglicherweise auftretenden thermischen Abbau der Polymere auszuschließen. Die erhaltenen Schmelzen waren transparent, wodurch ein erster Hinweis auf homogene Blends erhalten wurde, da

innerhalb der Schmelzen keine Phasenseparation zu erkennen war. Ebenfalls konnte durch diese Vorversuche gezeigt werden, daß die thermische Stabilität der Materialien ausreichend ist und daß somit die Charakterisierung der Mischbarkeit nicht durch thermische Abbauprodukte beeinflusst wird.

6.3.1. Thermische Charakterisierung

Die DSC-Messungen der Blends wurden mit Heizraten von 36, 25, 16 und 9 K/min im Temperaturbereich von -50 bis 200°C durchgeführt und gegen den Schmelzpunkt von Indium (156°C) kalibriert. Die in Tabelle 6.3 angegebenen Glasübergangstemperaturen wurden im zweiten Heizprozeß durch Bestimmung des Wendepunktes der Wärmekapazitätsänderung ermittelt. Die in der Tabelle 6.3 aufgelisteten Schmelzpunkte wurden bei einer Heizrate von 25 k/min bestimmt.

Tabelle 6.3: Thermische Eigenschaften der Polylactidblends.

Blend	$T_{g(\text{DMTA})}$ [°C]	$T_{g(\text{DSC})}$ [°C]	T_m [°C]	ΔC_p [J/g]
PLLA/PLLB98-90/10	62,3	62,0	180,4	0,575
PLLA/PLLB98-70/30	59,7	59,2	174,5	0,514
PLLA/PLLB98-50/50	62,0	60,8	176,6	0,581
PLLA/PLLB95-90/10	62,3	61,9	181,2	0,586
PLLA/PLLB95-70/30	57,6	57,6	173,7	0,585
PLLA/PLLB95-50/50	47,7	51,0	168,4	0,639
PLLA/PLLB90-90/10	66,4	56,1	174,6	0,587
PLLA/PLLB90-70/30	51,2	51,4	171,6	0,688
PLLA/PLLB90-50/50	39,5	28,2	154,5	0,629

Abbildung 6.2 zeigt exemplarisch die Aufheizkurven für zwei Zusammensetzungen der Polymereblends. Alle Blends zeigen nur einen Glasübergang, welcher mit zunehmendem Anteil an verzweigtem Copolyester abnimmt. Diese Ergebnisse können als eindeutiger Hinweis auf die Mischbarkeit der Blends über den untersuchten Zusammensetzungsbereich gewertet werden.

Bei der Betrachtung der Schmelzpeaks beobachtet man wie schon bei der thermischen Charakterisierung der Copolyester (vgl. Kapitel 3.) die Ausbildung von Schultern unterhalb

der Schmelztemperatur bzw. das Auftreten von zwei Schmelzpunkten. Wie bereits in Kapitel 3. erwähnt, findet sich dieses Phänomen bei vielen Polymeren und läßt sich auf Kristallisationsprozesse während der DSC-Messung zurückführen. So wird die Probe beim Aufheizen getempert, woraufhin weniger perfekt ausgebildete Kristalle die Zeit finden um zu rekristallisieren bevor sie erneut aufschmelzen. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß mit zunehmender Heizrate die Intensität des ersten Schmelzpeaks geringer wird und sich bei einer Heizrate von 36 K/min für die meisten Proben nur noch ein breiter Schmelzpeak beobachten läßt.

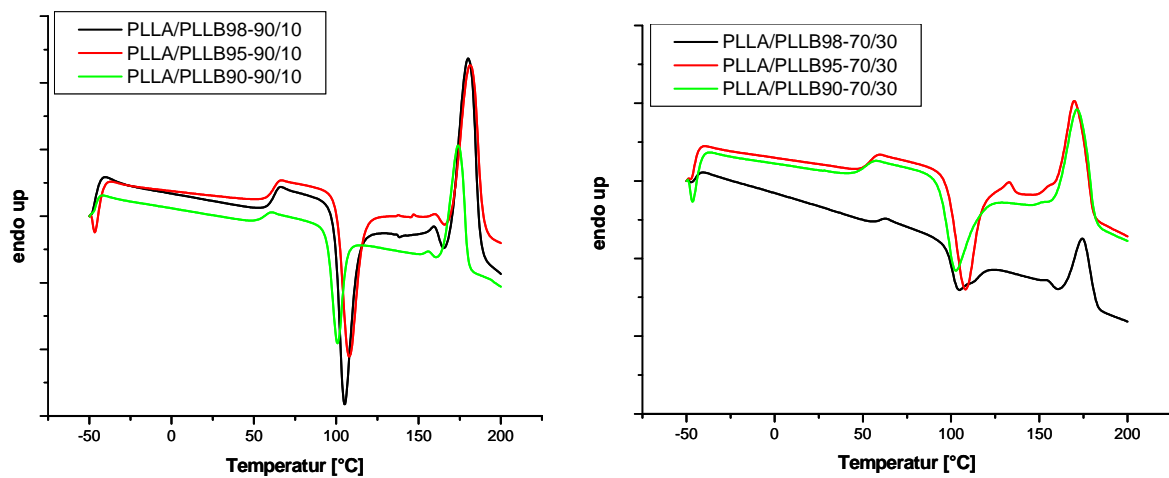


Abbildung 6.2: DSC-Aufheizkurven (25 K/min) der Polylactidblends.

Aus den in Kapitel 6.5.2. im Detail beschriebenen DMTA-Messungen zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens der Blends lassen sich, wie in Abbildung 6.3 exemplarisch gezeigt, aus der Auftragung von $\tan\delta$ gegen die Temperatur durch Bestimmung der Kurvenmaxima die Glastemperaturen der untersuchten Materialien erhalten. Hierbei ist darauf zu achten, daß eine Übereinstimmung mit den kalorimetrisch bestimmten Daten nur dann gegeben ist, wenn die DMTA-Messungen unter standardisierten Bedingungen durchgeführt werden (Relaxationszeit von 10 s und Spannung von $0,33 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2$).^[246]

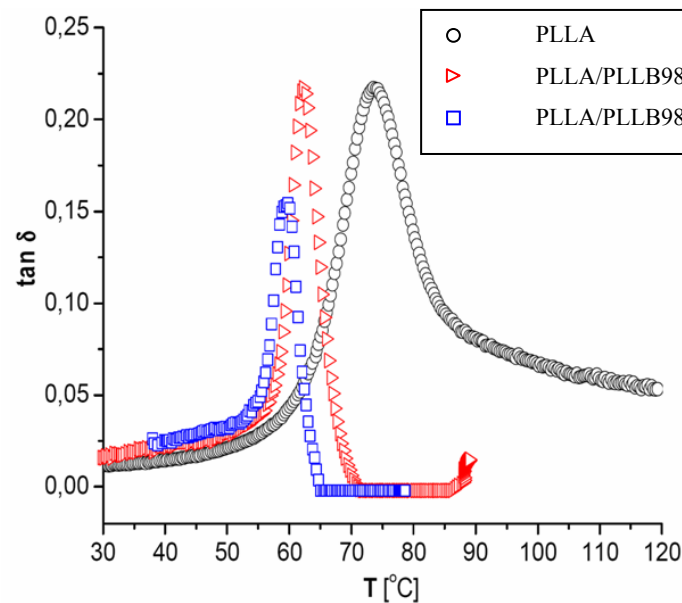


Abbildung 6.3: Auftragung von $\tan \delta$ gegen die Temperatur.

Tabelle 6.3 zeigt die ermittelten T_g 's im Vergleich zu den kalorimetrisch bestimmten Werten. In allen Fällen wurde wie schon bei den DSC-Messungen ein einzelner T_g gefunden, so daß die DMTA ebenfalls die Homogenität der Blends bestätigt. Es ist außerdem zu erkennen, daß die mit den beiden Methoden ermittelten Glasübergangstemperaturen für die Blendsysteme PLLA/PLLB98 und PLLA/PLLB95 im Rahmen der Meßgenauigkeiten übereinstimmen. Beim System PLLA/PLLB90 kommt es allerdings für die 90/10- und die 50/50-Mischung zu abweichenden Ergebnissen, welche eventuell darauf zurückzuführen sind, daß es während der Messung zu Abweichungen von den Standardbedingungen gekommen ist.

Zur weiteren Bestätigung des Mischungsverhaltens wurden die experimentellen Daten mit den theoretischen Glasübergangstemperaturen der Blends verglichen. Wood stellte 1958 die folgende Gleichung (6.1) für den Zusammenhang zwischen dem T_g und der Zusammensetzung einer Polymermischung auf:^[247]

$$T_g = \frac{(w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2})}{(w_1 + k w_2)} \quad (6.1)$$

Hierbei stehen w_i bzw. T_{gi} für den Gewichtsanteil bzw. die Glasübergangstemperatur der jeweiligen Komponente. Bei k handelt es sich um einen empirischen Parameter, welcher sich aus dem Verhältnis der Änderung der Wärmekapazität ΔC_p am Glasübergang ermitteln läßt:

$$k = \frac{\Delta C p_2}{\Delta C p_1} \quad (6.2)$$

Somit ergeben sich für die einzelnen Blendsysteme die in Tabelle 6.4 zusammengefaßten Werte für den Parameter k .

Tabelle 6.4: Berechnete k -Werte für die Blendsysteme.

Blend	$\Delta C p_1$ [J/g °C]	$\Delta C p_2$ [J/g °C]	k
PLLA/PLLB98	0,563	0,708	1,26
PLLA/PLLB95	0,563	0,614	1,09
PPLA/PLLB90	0,563	0,624	1,11

Die Abbildungen 6.4 – 6.6 zeigen die mittels DSC-Messungen ermittelten experimentellen Glasktemperaturen im Vergleich zu den nach Gleichung (6.1) berechneten Werten. Hierbei ist zu erkennen, daß die experimentellen Werte für die Blendsysteme PLLA/PLLA98 und PLLA/PLLB95 sehr gut mit den theoretischen Glasktemperaturen übereinstimmen. Im Falle der PLLA/PLLB90-Blends weicht die kalorimetrisch bestimmte Glasktemperatur für die 50/50 Mischung allerdings deutlich von dem berechneten Wert ab. Der mittels DMTA erhaltene T_g für den Blend PLLA/PLLB90-50/50 liegt bei 39,5°C und befindet sich somit in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen T_g von 40,3°C, so daß in diesem Fall davon ausgegangen werden kann, daß die DSC einen zu niedrigen T_g anzeigt, während bei der DMTA die Standardbedingungen eingehalten wurden. Die deutliche Abweichung in der DSC läßt sich eventuell auf eine fehlerhafte Kalibrierung zurückführen. Für PLLA/PLLB90-90/10 belegt der Vergleich mit der berechneten Glasktemperatur, daß es in diesem Fall wahrscheinlich bei der Durchführung der DMTA-Messung zu Abweichungen von den Standardbedingungen gekommen ist.

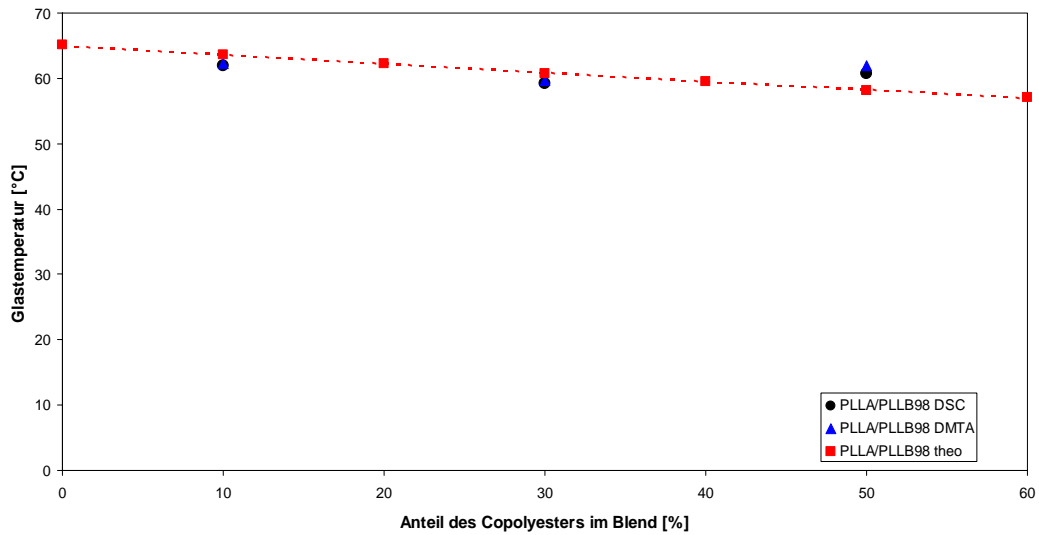


Abbildung 6.4: Berechnete und experimentelle Glastemperaturen der PLLA/PLLB98-Blends.

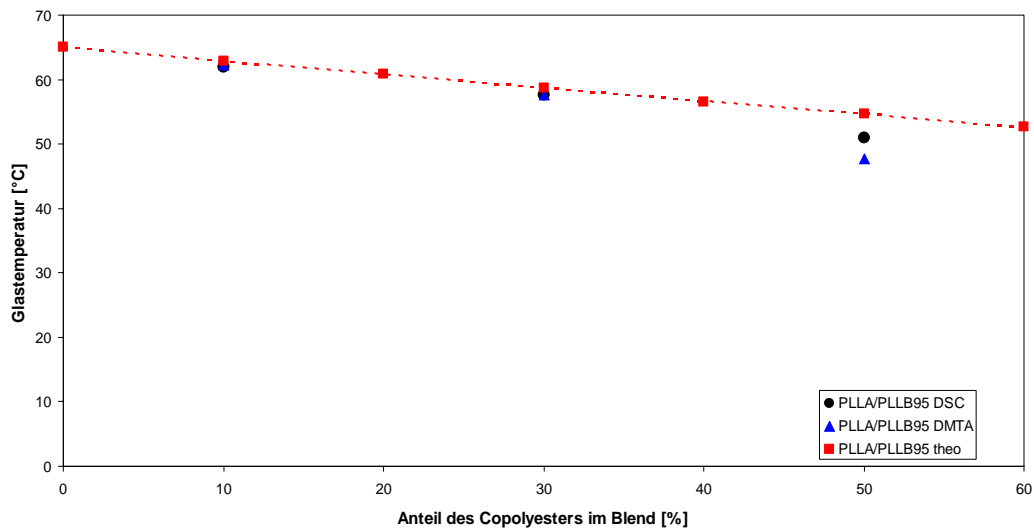


Abbildung 6.5: Berechnete und experimentelle Glastemperaturen der PLLA/PLLB95-Blends.

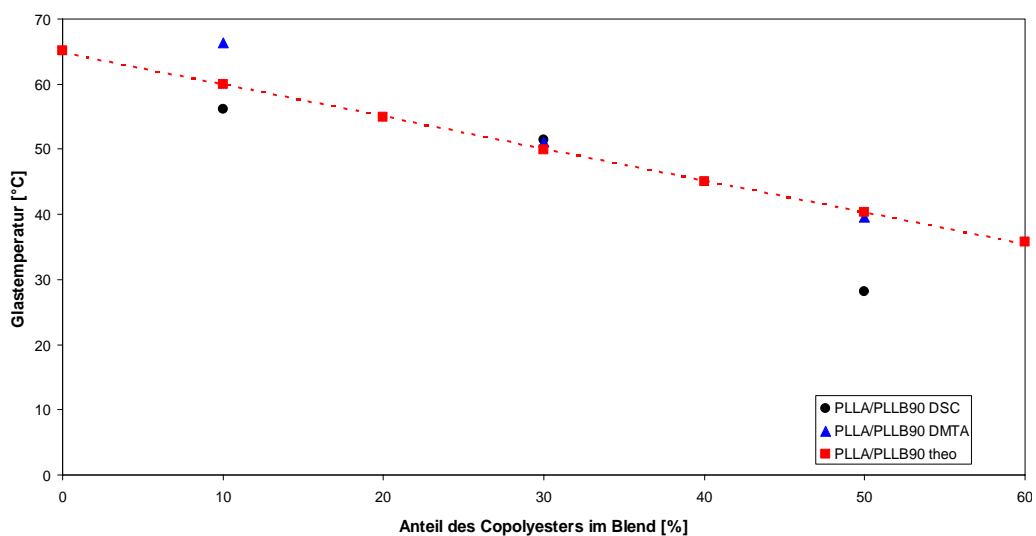


Abbildung 6.6: Berechnete und experimentelle Glastemperaturen der PLLA/PLLB90-Blends.

6.3.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Neben den thermischen Methoden lieferten AFM-Messungen eindeutige Hinweise auf die Kompatibilität der Blendkomponenten. Wie Eingangs bereits beschrieben, erhielt man beim Aufschmelzen der Blends homogene Schmelzen. Durch Abschrecken der Schmelze wurden vollständig amorphe Proben der Blends erhalten. Die AFM-Messungen zeigen in allen Fällen eine homogene, einphasige Struktur der Blends. Somit sind die Komponenten, wie auf Grund der Arbeiten von Tsuji^[209,243,244] und der Ergebnisse der thermischen Untersuchungen zu erwarten war, innerhalb der Schmelze bei den untersuchten Zusammensetzungen vollständig mischbar. In Abbildung 6.7 wird als Beleg für diese Beobachtungen exemplarisch die Aufnahme einer amorphen Probe des PLLA/PLLB90-50/50-Blends gezeigt.

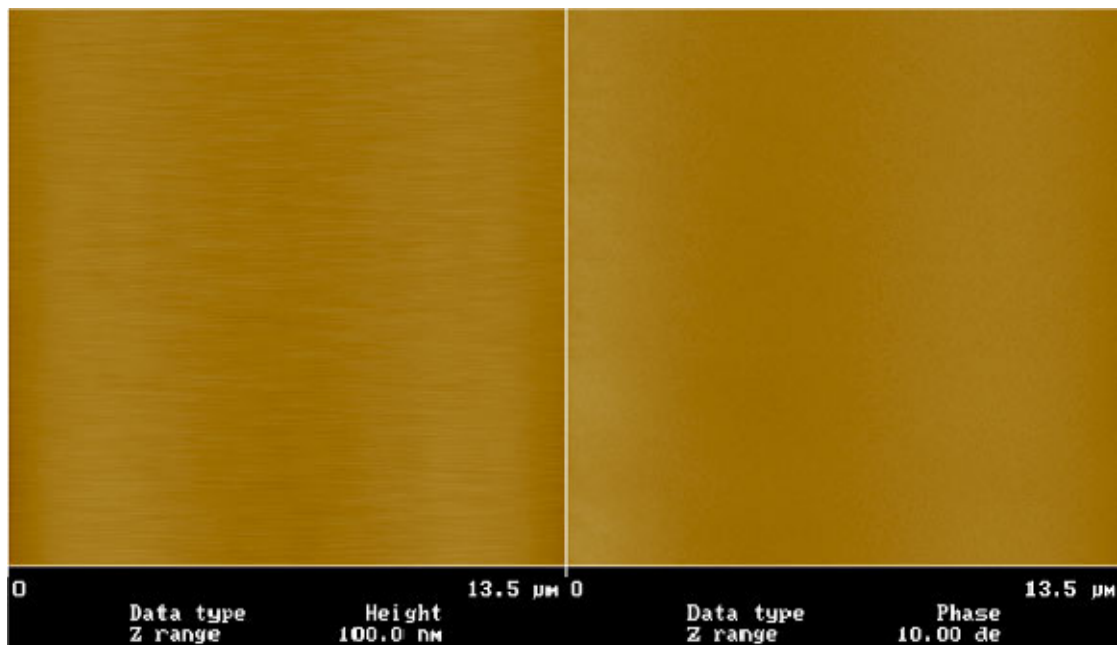


Abbildung 6.7: Mikrotomierte Probe (Bulk-Morphologie) einer abgeschreckte Schmelze von PLLA/PLLB90-50/50 (links wird das Höhenbild und rechts das Phasenbild gezeigt).

Die Aufnahme der kristallisierten Probe PLLA/PLLB90-50/50 (Abb. 6.8 oben) zeigt, daß es bedingt durch den Kristallisationsprozeß zur Phasenseparation zwischen den Komponenten kommt. Der amorphe Copolyester PLLB90 ist gleichmäßig zwischen den regelmäßig wachsenden Lamellen, welche das PLLA ausbildet, verteilt. Zum Vergleich ist eine Aufnahme einer PLLA-Probe gezeigt (Abb. 6.8 unten). Das Phasenbild gibt hierbei im Gegensatz zum Höhenbild keine Auskunft über die strukturellen Details des Polymers, da die kristallinen und amorphen Bereiche nicht zu unterscheiden sind. Dieses Verhalten ist durch den T_g von PLLA bedingt, welcher mit $65,1^\circ\text{C}$ deutlich oberhalb der Meßtemperatur (= RT) liegt. Somit weist der amorphe Bereich einen glasartigen Charakter auf, wodurch die Härten

der kristallinen und der amorphen Phase ähnliche Größenordnungen besitzen. Die Aufnahme des Blends zeigt dagegen einen guten Kontrast. Die dunklen Bereiche zwischen den Lamellen können dem Copolyester PLLB90 zugeordnet werden, da sein T_g von $18,0^\circ\text{C}$ unterhalb der Raumtemperatur liegt und das Material somit weicher ist als das PLLA.

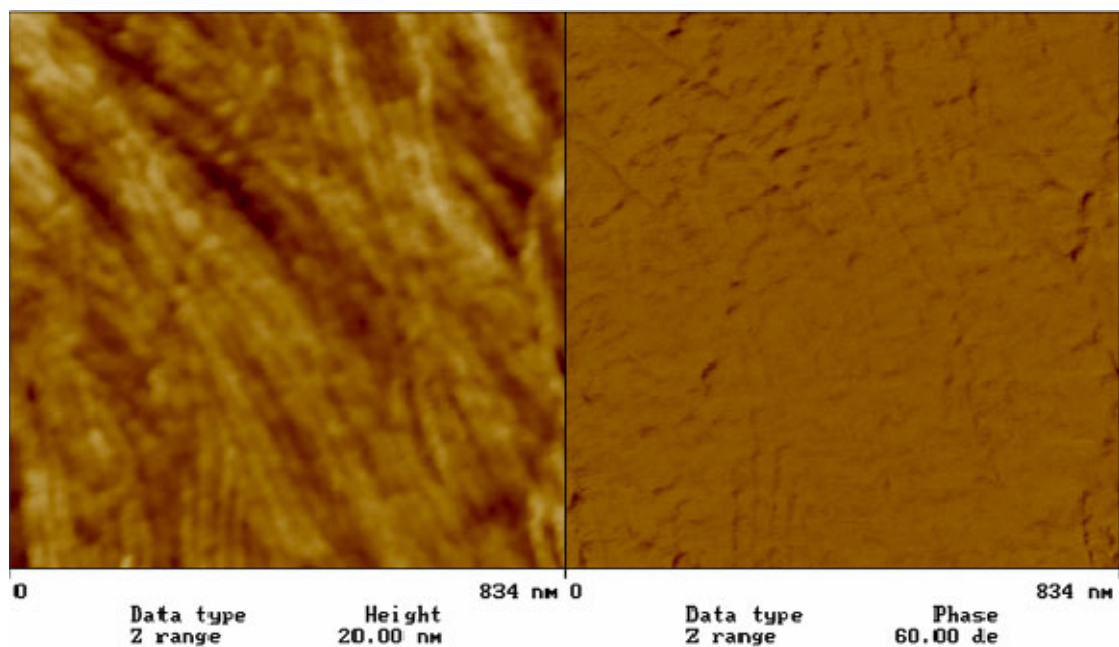
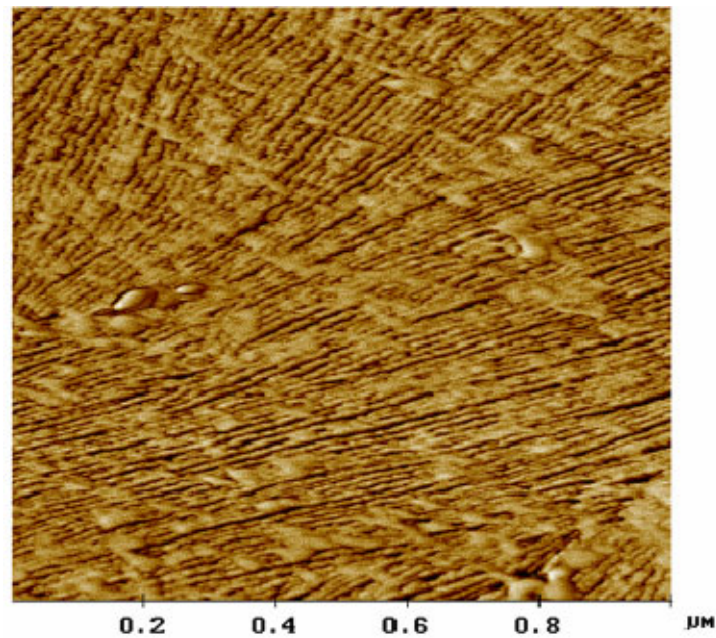


Abbildung 6.8: Mikrotomierte Probe (Bulk-Morphologie) von PLLA/PLL90-50/50 (oben, Phasenbild) und von PLLA (unten, links wird das Höhenbild und rechts das Phasenbild gezeigt).

6.3.3. Resümee

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl durch die thermischen Methoden als auch im AFM die vollständige Mischbarkeit von PLLA mit den verzweigten Copolyestern beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen, welche sich aus den Untersuchungen von Tsuji et al.^[209,243,244] zur Mischbarkeit der Stereoisomere ergeben haben, überein. Offen bleibt allerdings noch die Frage, wie sich eine weitere Zunahme des BHB-Gehalts im Copolyester auf das Mischungsverhalten der Polymere auswirkt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit eines Poly(BHB)s mit PHB kann allerdings basierend auf den Arbeiten von Blümm und Owen^[224] zumindest von einer partiellen Mischbarkeit ausgegangen werden.

6.4. Kristallisation und Morphologie der PLLA/PLLB-Blends

Neben dem Mischungsverhalten der verzweigten Copolyester mit PLLA ist ebenfalls ihr Einfluß auf das Kristallisationsverhalten des linearen Polymers von Interesse, da sich hierüber z.B. das Abbauverhalten des Materials steuern läßt. In Kapitel 5. wurde bereits der Einfluß des Verzweigungsgrades auf die Kristallisationsfähigkeit der Copolyester diskutiert. Die dort genutzten und beschriebenen Methoden wurden auch zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens der Blendsysteme verwendet.

Bei den verwendeten Copolyestern handelt es sich um verzweigte Polymere auf Basis von L-Lactid, bei denen das mittels GPC gemessene Molekulargewicht mit zunehmendem BHB-Anteil abnimmt. Somit kann, basierend auf den Ergebnissen von Tsuji et al.^[209,243,244] und Kimura et al.,^[245] von einer Abnahme der Kristallinität der Polymermischung mit steigendem Anteil des Copolyesters ausgegangen werden. Während von Tsuji et al. Blends aus PLLA und PDLA untersucht wurden, charakterisierten Kimura et al. Blends aus zwei verschiedenen PLLA's, welche einen Anteil von 99% bzw. 77% L-Lactat aufwiesen. Beide Arbeitsgruppen beschreiben die Abnahme der Schmelztemperatur und des Kristallisationsgrades der untersuchten Blendsysteme mit steigendem Anteil der amorphen Komponente.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Gegensatz zu den von Tsuji und Kimura charakterisierten Systemen nicht nur Blends zwischen dem semikristallinen PLLA und einer amorphen Komponente (PLLB90) sondern darüber hinaus ebenfalls Blends aus zwei semikristallinen Materialien (PLLA mit PLLB98 bzw. PLLB95) untersucht.

6.4.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

In Analogie zu den bereits in Kapitel 5. diskutierten Morphologien der Blendkomponenten, zeigten die zur Untersuchung der Blendmorphologien durchgeführten AFM-Messungen, daß sich bei der Kristallisation lamellare Strukturen ausbilden.

Wie bereits in Abbildung 6.8 (Kap. 6.3.2.) gezeigt, wachsen die Lamellen während der Kristallisation von PLLA/PLLB90-50/50 ausgehend vom Kristallisationskeim sehr regelmäßig und der amorphe Copolyester PLLB90 verteilt sich gleichmäßig zwischen die einzelnen Lamellen. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 5.4. diskutierten Stereokomplex zwischen PDLA und PLLB90, welcher auch als 50/50-Blend aus diesen Komponenten beschrieben werden kann, beobachtet man für die PLLA/PLLB-Blends eine kristallisationsbedingte Phasenseparation. Das amorphe PLLB90 läßt sich demnach nicht einfach durch die Zugabe eines kristallisationsfähigen Materials zur Kristallisation zwingen, sondern kokristallisiert nur mit dem Enantiomeren zum racemischen Kristall. Die gleichmäßige Verteilung des amorphen Copolyesters zwischen den kristallisierten Lamellen läßt sich auf die vollständige Mischbarkeit der Komponenten in der Schmelze sowie auf die strukturellen Gemeinsamkeiten zurückführen. Somit bleibt der Copolyester mit den amorphen Anteilen des PLLA vermischt. Allerdings kommt es, wie Abbildung 6.9 verdeutlicht, während der Kristallisation auch zur Ausbildung einer geringen Anzahl von Defekten. An diesen Positionen ist die Regelmäßigkeit der Lamellen unterbrochen und es kommt zur Bildung sogenannter „Pockets“, in denen sich geringe Mengen des amorphen Materials ansammeln.

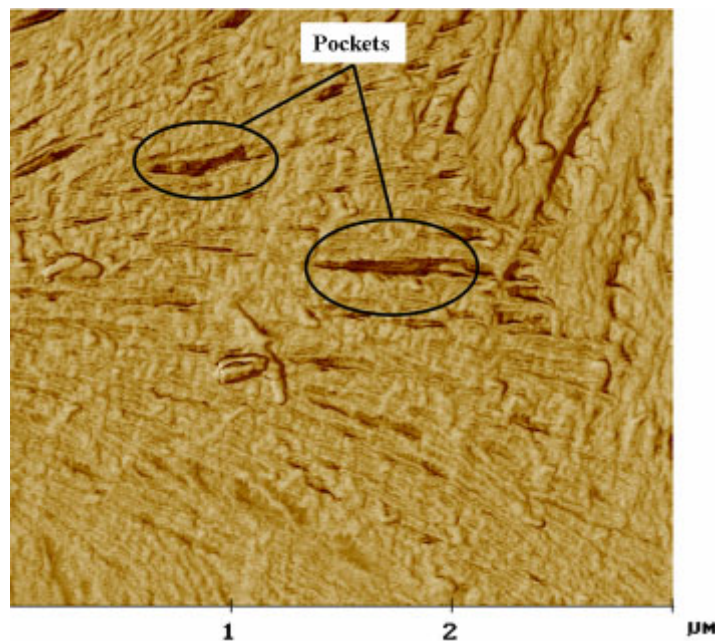


Abbildung 6.9: Mikrotomierte Probe (Bulk-Morphologie) von PLLA/PLLB90-50/50 (Phasenbild).

Im Gegensatz zu den PLLA/PLLB90-Blends handelt es sich bei den Blends aus PLLA und PLLB98 bzw. PLLB95 um Mischungen aus zwei semikristallinen Polymeren. In Abbildung 6.10 wird die Aufnahme eines Phasenbildes von PLLA/PLLB95-50/50 gezeigt. Man beobachtet die Ausbildung von großen, breiten Lamellen, welche sich nicht unterscheiden und somit keiner Komponente zugeordnet werden können. Wie die in Kapitel 5. diskutierten Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens der Copolyester gezeigt haben, sind die kristallinen Polymere isotyp. Somit deuten die Beobachtungen auf die Ausbildung von Mischkristallen hin, so daß isomorphe Systeme erhalten werden.

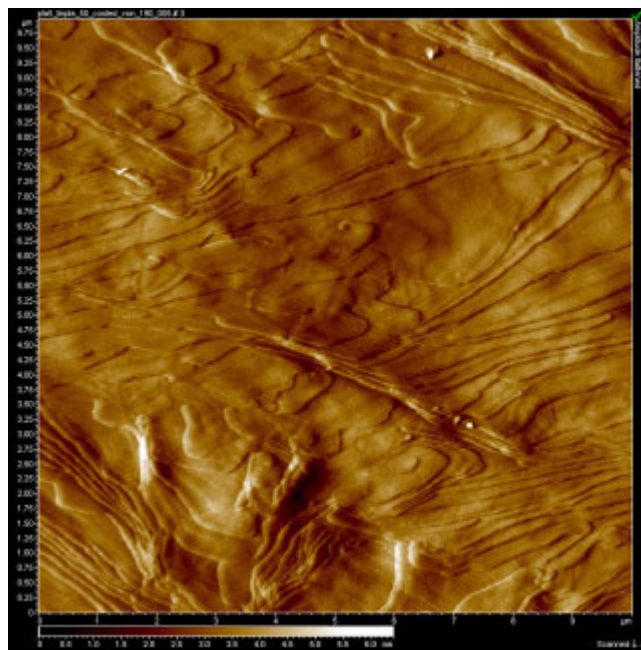


Abbildung 6.10: Mikrotomierte Probe (Bulk-Morphologie) von PLLA/PLLB95-50/50 (Phasenbild).

6.4.2. Lichtmikroskopische Charakterisierung

Die Kristallisation der Blends unter dem Lichtmikroskop ergab, analog zu den bei der Kristallisation der verzweigten Copolyester gemachten Beobachtungen (vgl. Kap. 5.3.1.), Sphärolithstrukturen. Allerdings dominiert bei den Blends die Kristallisation zu dicht gepackten, ungeordneten Sphärolithen (Abb. 6.11). Diese Beobachtungen lassen sich mit Hilfe der Geschwindigkeiten des Kristallwachstums erklären. Die geordneten Ringstrukturen bilden sich aus, wenn die Lamellen sich in einer kooperativen Bewegung drehen. Diese Drehung läßt sich nur beobachten, wenn die Kettensegmente während des Kristallisationsprozesses genug Zeit finden sich zu orientieren. Wie schon bei der Untersuchung des Kristallwachstums der einzelnen Komponenten (vgl. Kap. 5.) gezeigt werden konnte, sind die Wachstumsgeschwindigkeiten vom PLLA und vom PLLB98 für die

Ausbildung geordneter Strukturen zu hoch. Somit verwundert es nicht, daß die Mischungen dieser beiden Polymere ebenfalls in definierten aber ungeordneten Sphärolithen kristallisieren (Abb. 6.11 a und b). Bei höheren Verzweigungsgraden war abhängig von der Kristallisationstemperatur die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe weit genug abgesenkt, so daß die Ausbildung geordneter Strukturen beobachtet werden konnte. Somit stellt sich die Frage, wie sich der Anteil an PLLB95 in den entsprechenden Blends auf die makroskopische Struktur der Kristalle auswirkt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigten, daß sich die PLLA/PLLB95-Blends im untersuchten Zusammensetzungsbereich analog zum PLLA verhalten und definierte Sphärolithe ausbilden (Abb. 6.11 c und d). Somit konnte bei den aus zwei teilkristallinen Komponenten gebildeten Blends die Ausbildung von Ring- bzw. offenen Fransenstrukturen nicht beobachtet werden.

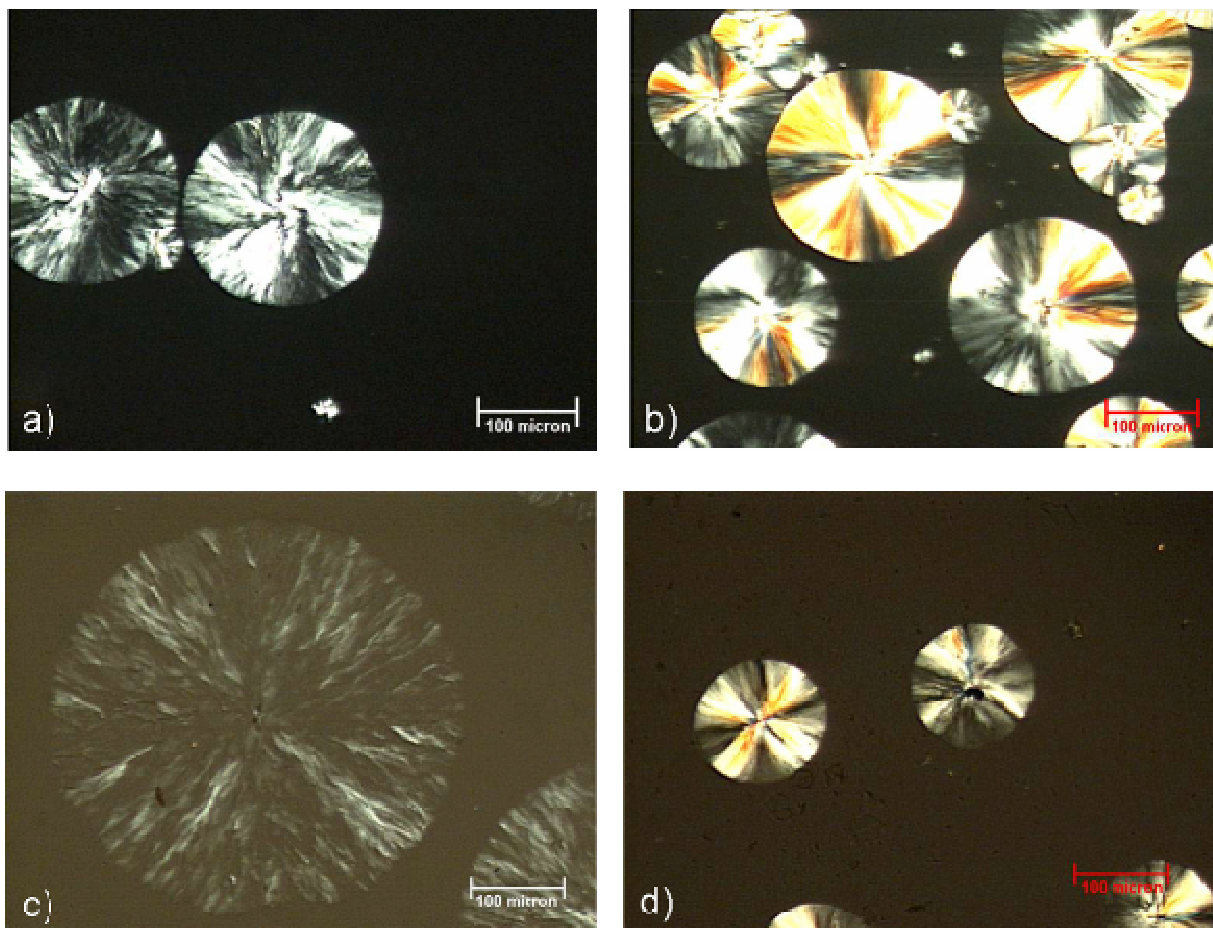


Abbildung 6.11: a) PLLA/PLLB98-50/50 kristallisiert bei 150°C; b) PLLA/PLLB98-70/30 kristallisiert bei 140°C; c) PLLA/PLLB95-50/50 kristallisiert bei 140°C und d) PLLA/PLLB95-90/10 kristallisiert bei 150°C.

Diese Beobachtungen werden ebenfalls durch die Geschwindigkeiten des Kristallwachstums bestätigt. Die bei 130°C ermittelten Wachstumsraten (vgl. Abb. 6.12) der PLLA/PLLB95-Blends liegen im Fall der 90/10-Mischung in der gleichen Größenordnung wie die

Wachstumsrate des PLLA und für die 70/30- und 50/50-Mischungen steigen die Wachstumsgeschwindigkeiten sogar noch weiter an. Für den Copolyester PLLB95 konnte bei der Temperatur von 130°C kein Kristallwachstum mehr beobachtet werden.

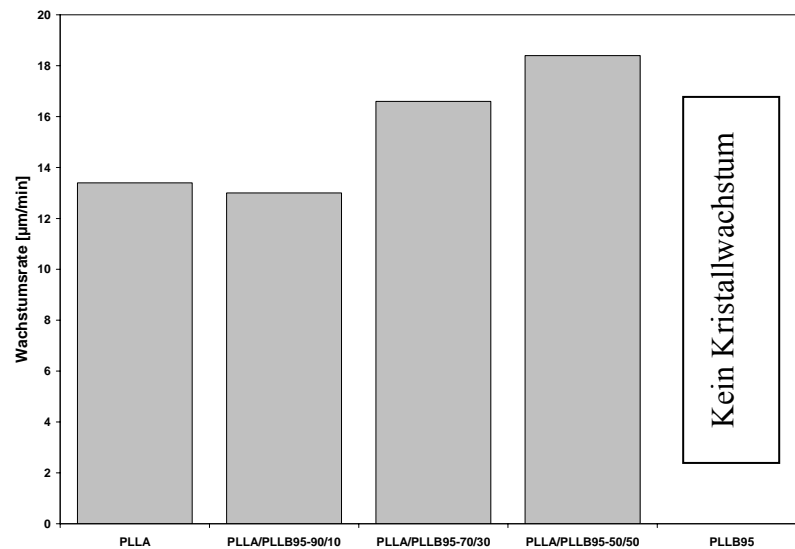


Abbildung 6.12: Wachstumsraten der Blends aus PLLA und PLLB95 bei 130°C.

Bei den Blends aus PLLA und PLLB90 steigen die Wachstumsgeschwindigkeiten noch weiter an, so daß auch bei den Blends PLLA/PLLB90-90/10 und PLLA/PLLB90-70/30 die Kettenbeweglichkeit für die Ausbildung geordneter Strukturen zu gering ist.

Eine Änderung der Struktur über die Ausbildung von Ringstrukturen bis zu offenen Sphärolithen ist nur für die Blends PLLA/PLLB90-50/50 und PLLB95/PLLB90-50/50 zu beobachten. Im Fall PLLA/PLLB90-50/50 läßt sich diese Beobachtung allerdings nicht mit Hilfe der Wachstumsgeschwindigkeit erklären, da dieser Blend das schnellste Kristallwachstum aufweist. In Abbildung 6.13 sind die Wachstumsraten der 50/50-Mischungen in Relation zum PLLA bei einer Kristallisationstemperatur von 120°C gezeigt.

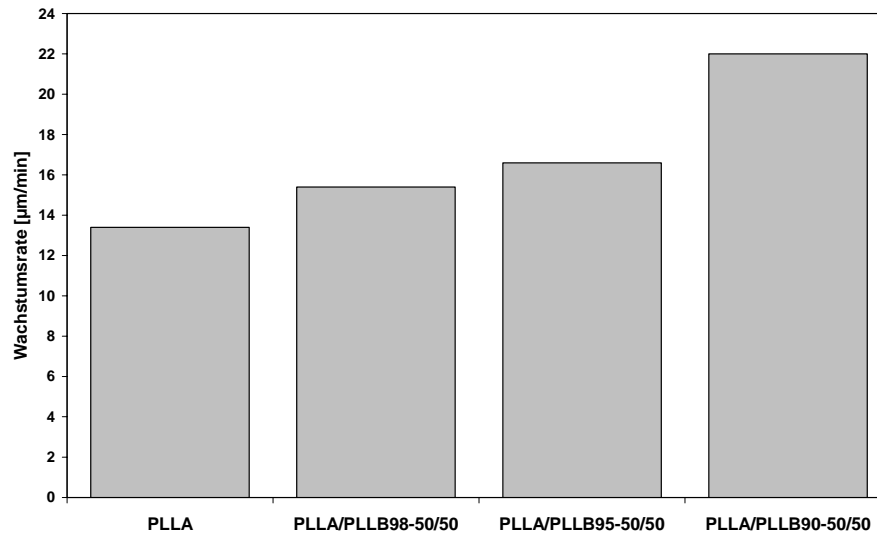


Abbildung 6.13: Wachstumsraten der 50/50-Mischungen bei 120°C.

Anscheinend ist die Schmelzviskosität, bedingt durch den 50%-igen Anteil an amorphen PLLB90, in diesem Blend weit genug abgesenkt um die Beweglichkeit der Kettensegmente so stark zu erhöhen, daß trotz der schnellen Kristallisationsgeschwindigkeit die Bildung geordneter Sphärolithstrukturen möglich ist.

Somit lassen sich sowohl für PLLA/PLLB90-50/50 als auch für PLLB95/PLLB90-50/50 Strukturänderungen in Abhängigkeit von der gewählten Kristallisationstemperatur beobachten, wie sie bereits bei der Kristallisation der verzweigten Copolyestern (Kap. 5.) beschrieben wurden. Beim PLLA/PLLB90-50/50 werden bei Kristallisationstemperaturen von 100-110°C dichtgepackte Sphärolithe beobachtet, deren Anzahl mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 120°C ist dann der Übergang zu den Ringstrukturen zu erkennen, während sich bei 130°C bereits die offenen Fransenstrukturen ausbilden (Abb. 6.14 a-d).

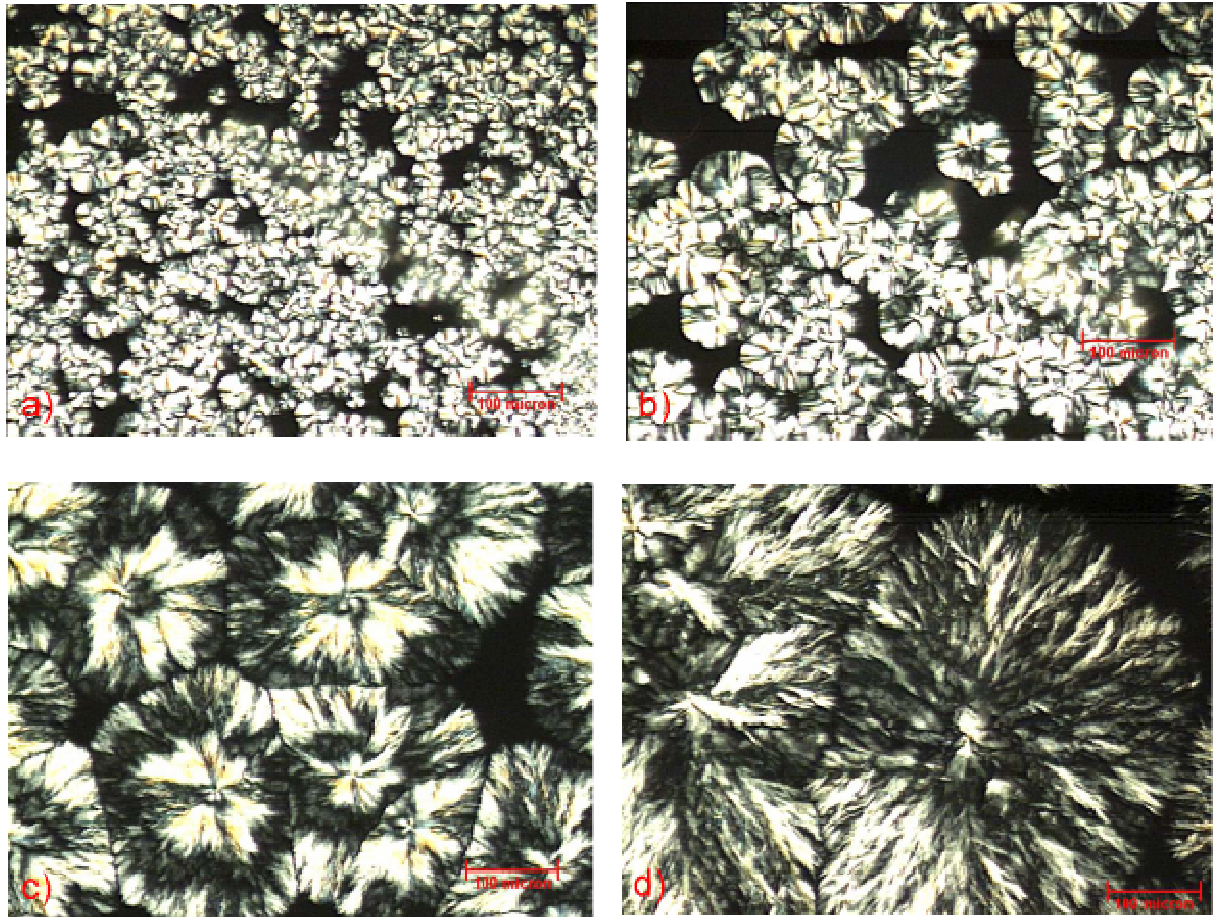


Abbildung 6.14: PLLA/PLLB90-50/50 kristallisiert bei a) 100°C, b) 110°C, c) 120°C und d) 130°C.

Deutlicher wird diese Strukturabfolge bei den Aufnahmen von PLLB95/PLLB90-50/50, welche in Abbildung 6.15 gezeigt sind. Auch in diesem Fall werden bei niedrigen Kristallisationstemperaturen (85°C) dicht gepackte Sphärolithe beobachtet. Bei Temperaturen zwischen 105 und 110°C sind die Ringstrukturen deutlich zu erkennen, welche dann letztendlich bei 120°C in die offenen Fransenstrukturen übergehen.

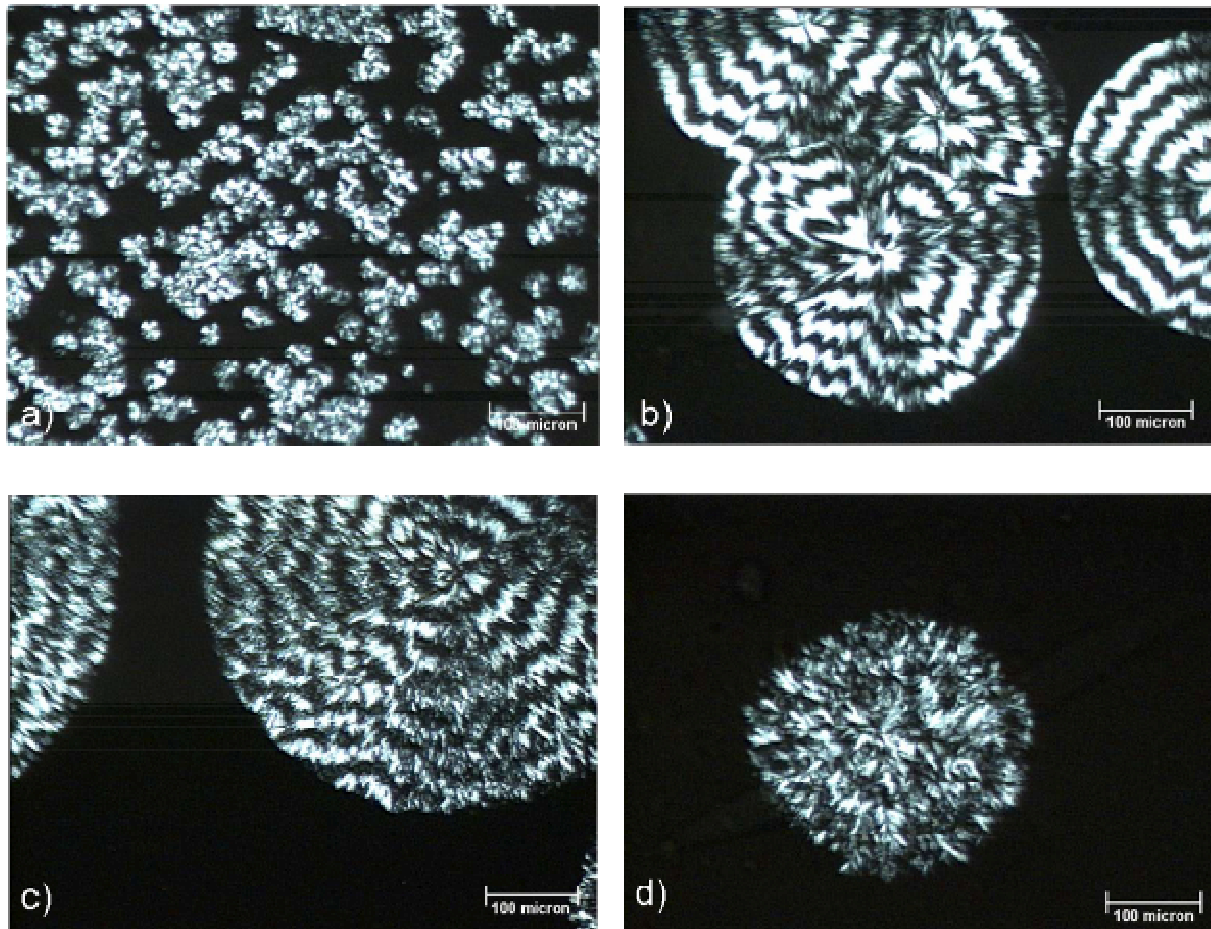


Abbildung 6.15: PLLB95/PLLB90-50/50 kristallisiert bei a) 85°C, b) 105°C, c) 110°C und d) 120°C.

6.4.3. Dynamische Viskosität

Neben den Wachstumsraten scheinen auch die Schmelzviskositäten die Sphärolithstrukturen der Blends zu beeinflussen. Wie bereits diskutiert ist das Kristallwachstum der Blends mit dem des PLLA vergleichbar und teilweise sogar deutlich schneller, so daß nur dicht gepackte, ungeordnete Sphärolithe erwartet werden. Tatsächlich finden sich aber für Blendsysteme mit mindest 50% PLLB90 auch Ring- und sogar offene Fransenstrukturen. Diese Beobachtungen lassen sich wahrscheinlich auf eine deutliche Abnahme der Schmelzviskositäten der entsprechenden Blends zurückführen, da dadurch die Beweglichkeit der Kettensegmente stark erhöht und somit die Ausbildung geordneter Strukturen ermöglicht wird.

Um diese Interpretation des unter dem Lichtmikroskop beobachteten Kristallisationsverhaltens zu untermauern, wurden rheologische Untersuchungen der Blends durchgeführt. Hierzu wurden aus den Blends Presslinge hergestellt und die schmelzrheologischen Eigenschaften mittels eines Rotationsrheometers mit Platte-Platte

Geometrie charakterisiert. Die dynamische Viskosität η' läßt sich nach Gleichung 5.3 aus dem dynamischen Verlustmodul G'' und der Kreisfrequenz ω berechnen.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (6.3)$$

Die Messungen der dynamischen Viskositäten der Blends bei 190°C, welche in Tabelle 6.5 zusammengefaßt sind, verdeutlichen die Viskositätsabnahme mit zunehmendem Anteil des verzweigten Copolyesters um bis zu zwei Zehnerpotenzen. Die erstaunlich geringe Viskosität von PLLA/PLLB95-70/30 läßt sich wohl auf Fehler während der Probenpräparation zurückführen, welche zu Inhomogenitäten im Probenkörper geführt haben könnten.

Tabelle 6.5: Dynamischen Viskositäten η' [Pa*s] der Blends bei 190°C.

	PLLA/PLLB98	PLLA/PLLB95	PLLA/PLLB90
90/10	374	136	13
70/30	112	2	2
50/50	16	5	- ^{a)}

a) nicht meßbar

Die schmelzrheologische Charakterisierung der Blends verdeutlicht, daß die Schmelzviskositäten der Blends mit zunehmendem Anteil der verzweigten Komponente und insbesondere auch mit dem Verzweigungsgrad des verwendeten Copolyesters abnehmen. Besonders signifikant fällt die Viskositätserniedrigung aus, wenn zur Blendherstellung eine vollständig amorphe Komponente (PLLB90) verwendet wurde.

6.4.4. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Wie bereits bei den verzweigten Copolyestern lassen sich bei den WAXS-Messungen im Vergleich zum PLLA keine neuen Modifikationen erkennen und nur eine leichte Signalverschiebung zu kleineren Winkeln beobachten. Somit ergibt sich auch für die Blends eine Aufweitung des Kristallgitters. Diese Aufweitung läßt sich auf Kristalldefekte zurückführen, welche durch die Verzweigungen der Copolyester induziert wurden. Die Beugungsmuster der Messungen sind in Abbildung 6.16 gezeigt.

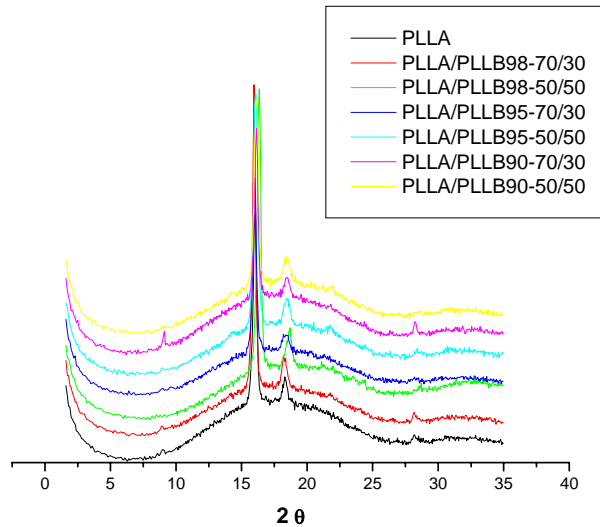


Abbildung 6.16: Beugungsmuster der Blendsysteme.

6.4.5. Resümee

Bei der Kristallisation der PLLA/PLLB-Blends findet keine makroskopische Entmischung statt. Der verzweigte Copolyester kokristallisiert mit dem PLLA, während sich das amorphe PLLB90 in den zwischenlamellaren Bereichen anordnet. Die Viskosität der Blends beeinflusst den Kristallisationsprozeß entscheidend. So wird bedingt durch die Viskositätsabnahme eine Steigerung der Kristallisationsgeschwindigkeit gegenüber der des PLLA beobachtet, so daß sich hauptsächlich die für das PLLA typische Morphologie dicht gepackter, ungeordneter Sphärolithe finden lassen. Die WAXS-Messungen deuten wie schon bei den reinen Copolyestern eine Aufweitung der Kristallstruktur durch Defekte hin und bestätigen somit die Kokristallisation der verwendeten Komponenten.

6.5. Mechanische Eigenschaften der PLLA/PLLB-Blends

In Abhängigkeit von der Stereochemie, dem Kristallisationsgrad und auch von der Molmasse können die mechanische Eigenschaften von Polylactid stark variieren. Beim amorphen Polylactid handelt es sich um ein weiches und elastisches Material, während teilkristallines PLA ein steifes aber sprödes Polymer mit guten mechanischen Eigenschaften ist. So werden für teilkristallines PLA durchschnittliche Zugmodule von 3 GPa, Zugfestigkeiten von 50 – 70 MPa und eine Bruchdehnung von über 4%.^[172]

6.5.1. Charakterisierungsmethoden

a) Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA),^[248] gemessen mit der *Dual Cantilever Geometrie*, wie sie in Abbildung 6.17 gezeigt ist, ermöglicht als rheologisch-thermomechanische Methode die Bestimmung der viskosen und elastischen Anteile, also der Speicher- und Verlustmodule von Feststoffen als Funktion von Temperatur und Frequenz. Hierbei wird die Probe einer sinusförmig, oszillierenden Kraft definierter Frequenz unterworfen und das resultierende Kraftsignal sowie die resultierende Auslenkung zumeist als Funktion der Temperatur bei konstanter Schwingungsfrequenz gemessen. Sofern die Probe sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften aufweist, beobachtet man das Auftreten einer Phasenverschiebung zwischen Kraft und Auslenkung, welche durch den Phasenwinkel δ charakterisiert ist. Anschaulich kann der Speichermodul E' als in die Probe eingebrachte Energie beschrieben werden, welche durch elastische Prozesse zurückgewonnen werden kann, während der Verlustmodul E'' den Energieanteil charakterisiert, welcher durch viskose Prozesse im Material als Wärme dissipiert wird und somit in Form mechanischer Energie nicht wieder freigesetzt werden kann. Die Dämpfungseigenschaften des Materials werden durch den als Verlustfaktor bezeichneten Tangens des Phasenwinkels δ , welcher als Quotient von E'' und E' definiert ist, beschrieben.

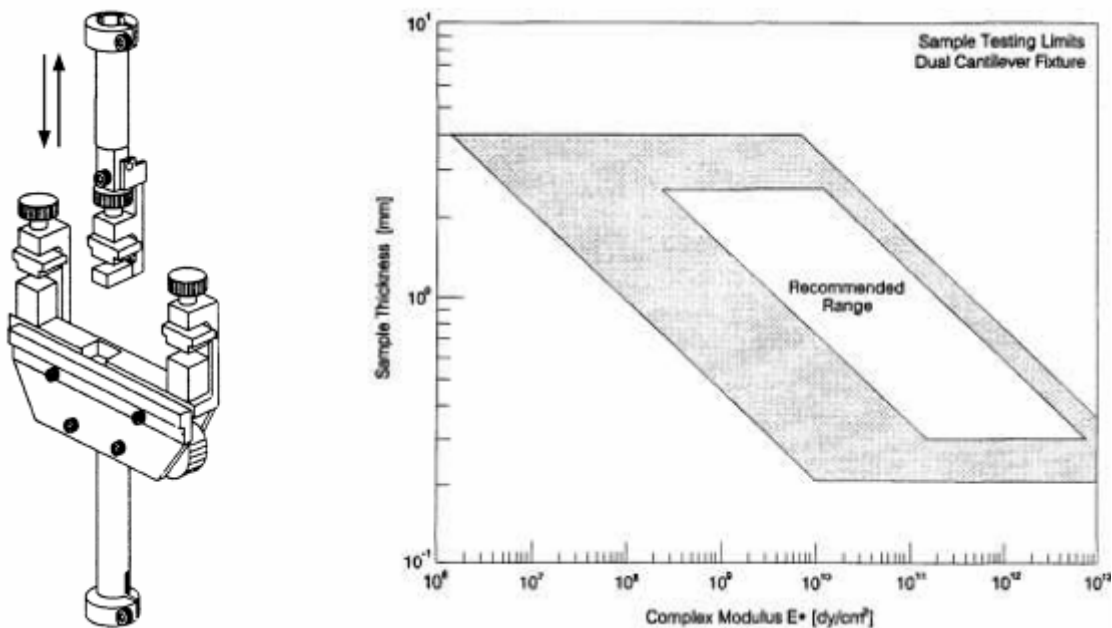


Abbildung 6.17: Schematische Zeichnung der *Dual Cantilever Geometrie* (links) sowie das zulässige Meßfenster der Meßgeometrie ($1 \text{ dy/cm}^2 = 0,1 \text{ Pa}$).^[249]

Die DMTA zählt zu den empfindlichsten Methoden um mehrphasige Polymere zu charakterisieren, wobei selbst Relaxationsprozesse in Mikrophasen detektiert werden können. Normalerweise beobachtet man für den Speichermodul eines Thermoplasts ein langsames Absinken mit steigender Temperatur. Im Bereich der Glasübergangstemperatur kommt es dann zu einem massiven Abfall von E' über mehrere Dekaden. Im Gegensatz zu Duromeren, bei denen oberhalb von T_g der Speichermodul in ein Kautschukplateau übergeht, welches bei steigender Temperatur weiterhin leicht ansteigt, fällt bei Thermoplasten das Modul so stark ab, daß er das zulässigen Meßfenster der *Dual Cantilever Geometrie* verläßt und somit nicht mehr detektiert werden kann. Allerdings läßt sich auch bei Thermoplasten ein Kautschukplateau oberhalb der Glastemperatur beobachten, welches entweder indirekt über frequenzabhängige Messungen der Module bei verschiedenen Temperaturen und shiften entlang der Frequenzachse mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzipes oder direkt mit der sogenannten *Shear Sandwich Geometrie*, auf welche hier allerdings nicht näher eingegangen wird, gemessen werden kann.

Bei den temperaturabhängigen Messungen von E' , E'' und des Verlustfaktors $\tan\delta$, zeigt dieser im Bereich des Glasübergangs ein ausgeprägtes Maximum, welches als α -Relaxation bezeichnet wird. Der Maximalwert des Verlustfaktors in diesem Bereich gibt den maximalen Energieverlust des Materials an und kann zur Abschätzung von T_g verwendet werden (vgl. Kap. 6.3.1).

b) Zugversuche

Zug-Dehnungsversuche ermöglichen die Charakterisierung der Festigkeit und Steifigkeit von Materialien bei uniaxialer Zugbelastung. Hierbei wird ein knochenförmiger Probenkörper an beiden Enden in Klemmbacken eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit solange gedehnt bis er reißt. Durch Messung der auftretenden Zugkräfte und der resultierenden Längenänderung des Probenkörpers kann ein Kraft-Längenänderungs-Diagramm erstellt werden, welches üblicherweise in ein Zug-Dehnungs-Diagramm umgewandelt wird, bei dem die auf den Anfangsquerschnitt des Probenkörpers bezogene Kraft, die Nominalspannung, gegen die relative Längenänderung des Probenkörpers aufgetragen wird. In Abbildung 6.18 ist ein für spröde Kunststoffe typisches Zug-Dehnungs-Diagramm dargestellt.

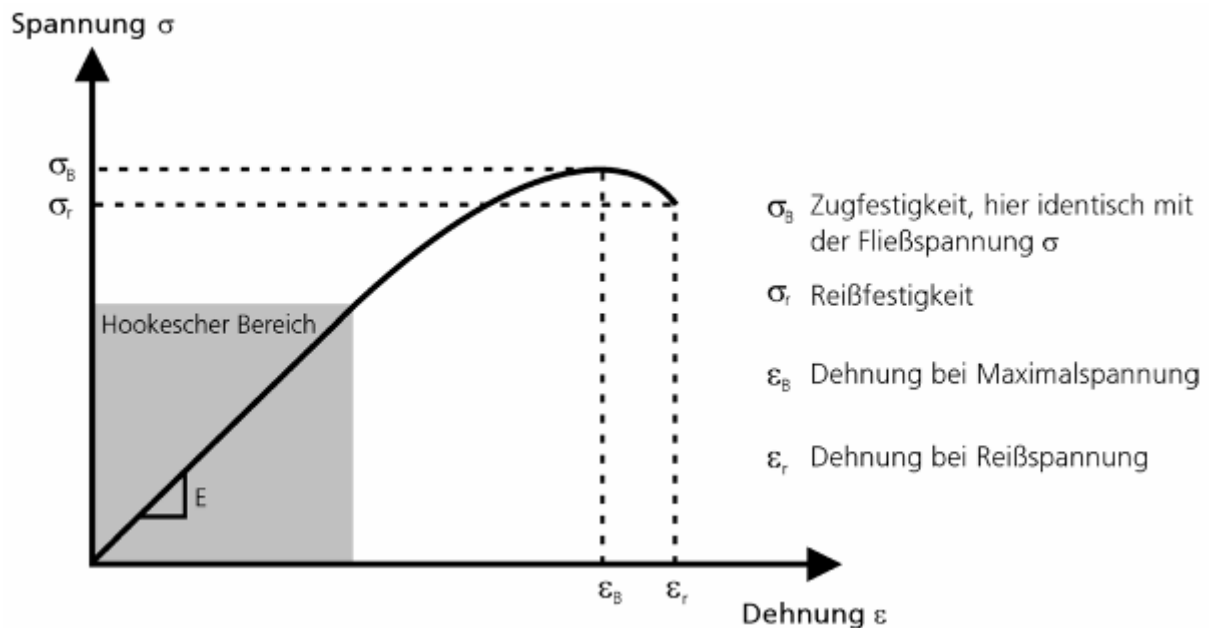


Abbildung 6.18: Typisches Zug-Dehnungs-Diagramm eines spröden Kunststoffes.

Für kleine Dehnungen gilt das Hook'sche Gesetz, d.h. die Spannung ist proportional zur resultierenden Dehnung. Bei größeren Dehnungen kommt es zur Abweichung vom Hook'schen Verhalten und die Kurve erreicht ein Maximum, welches die Fließgrenze des Materials charakterisiert. Ab diesem sogenannten Fließpunkt beginnt das plastische Fließen des Materials und man beobachtet eine Abnahme der Nominalspannung bei einer weiteren Erhöhung der Dehnung. Kommt es bereits zum Materialversagen, wenn die Spannung die Fließgrenze des Materials noch nicht erreicht hat bzw. gerade erreicht, so ist die Reißfestigkeit mit der Zugfestigkeit identisch. Aus dem Zug-Dehnungs-Diagramm lassen sich die folgenden Größen ermitteln:

- Zugfestigkeit σ_B

Die Zugfestigkeit σ_B ist definiert als die maximal im Versuch gemessene nominale Zugspannung.

$$\sigma_B = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (6.4)$$

Somit ist die Zugfestigkeit σ_B der Quotient aus der maximal im Versuch aufgebrauchten Kraft F_{\max} und dem Anfangsquerschnitt des Probenkörpers A_0 .

Für spröde Materialien ist die Zugfestigkeit häufig identisch mit der Reißfestigkeit, welche die Nominalspannung beim Durchreißen des Probenkörpers charakterisiert. Wird im Zugversuch die Fließgrenze des Materials erreicht oder überschritten, ist die Zugfestigkeit hochvernetzter Materialien mit der Fließspannung σ_F identisch. Die Zugfestigkeit ist ein Maß für die probenbezogene Festigkeit eines Materials. Sie stellt im Unterschied zur Fließspannung jedoch keine Materialkonstante dar, sondern ist als statistische Größe von der Probenkörpergeometrie, rißinitiierenden Oberflächenfehlern und inhärenten Fehlern des Probenkörpers abhängig.

- Bruchdehnung ε_B

Die Bruchdehnung bzw. die Dehnung bei Maximalspannung ε_B ist ein Maß für die Dehnbarkeit eines Materials und ist unmittelbar mit der Zugfestigkeit verbunden. Daher gelten bei der Interpretation von ε_B die gleichen Einschränkungen wie bei σ_B .

Die Bruchdehnung ε_B ist definiert als:

$$\varepsilon_B = \frac{\Delta L_{\max}}{L_0} \quad (6.5)$$

Bei ΔL_{\max} handelt es sich um die Längenänderung des Probenkörpers bei Höchstkraft und bei L_0 um die Ausgangslänge des belastungsfreien Probenkörpers.

- Elastizitätsmodul E

Der Elastizitätsmodul E, auch als E-Modul oder Young-Modul bezeichnet, gibt die Steigung des linearen Bereichs (Hook'scher Bereich) einer Zug-Dehnungs-Kurve bei hinreichend kleiner Dehnung an, welche im Hook'schen Bereich notwendig wäre, um eine Dehnung von 100 % zu erreichen und ist in Analogie zur Federkonstante eine Größe zur Beschreibung der Steifigkeit eines Materials.

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (6.6)$$

6.5.2. Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die Dynamisch mechanische Thermoanalyse wurde bei einer Heizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von 30°C bis 120°C durchgeführt. Zur Herstellung der Probenkörper wurden die Blends zunächst bei 180°C unter Vakuum zu 1,5 mm starke Scheiben verpreßt. Aus diesen Scheiben wurden dann Stäbchen für die *Dual Cantilever Geometrie* geschnitten. Nach der Herstellung wurden die Probenkörper für 24 h bei 50°C getempert.

Abbildung 6.19 zeigt die mit der *Dual Cantilever Geometrie* gemessenen Speicher- (E') und Verlustmodule (E'') von PLLA, von den PLLA/PLLB98- und PLLA/PLLB95-Blends.

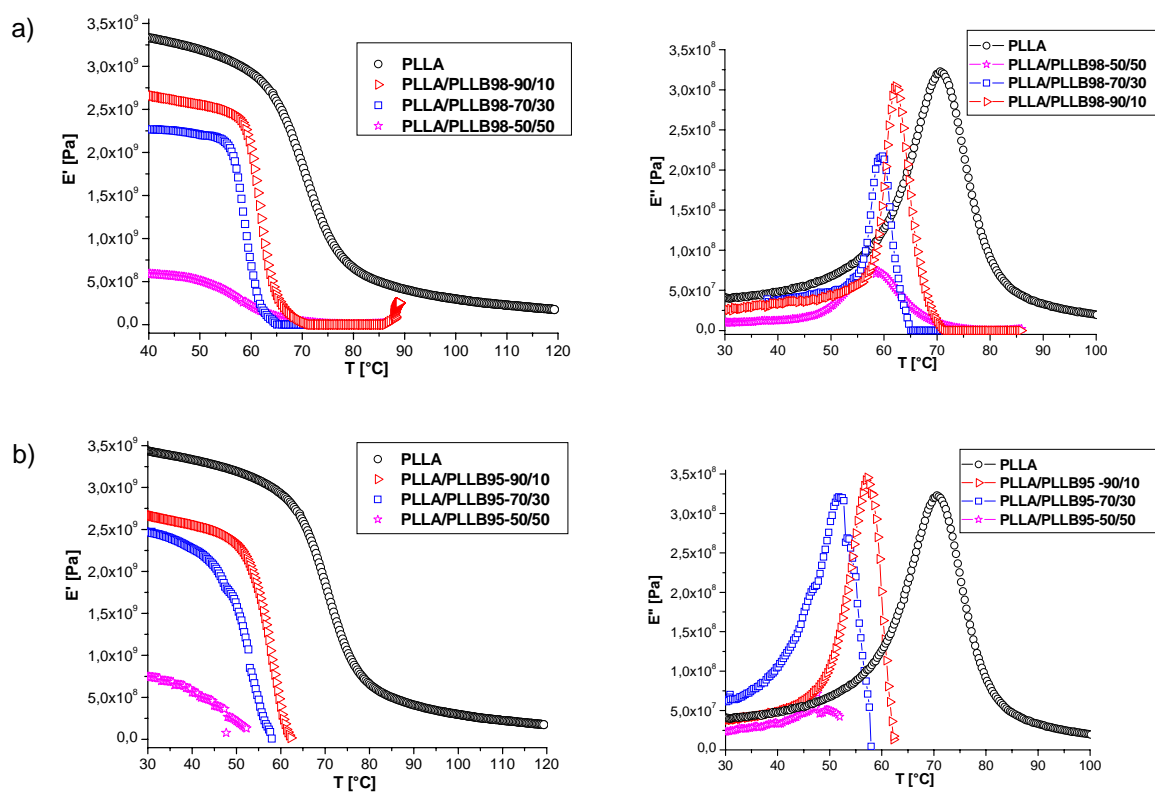


Abbildung 6.19: Speicher- und Verlustmodule von den a) PLLA/PLLB98-Blends und b) PLLA/PLLB95-Blends.

Die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der Blends zeigt eine Abnahme der Speicher- und Verlustmodule mit zunehmendem Anteil der verzweigten Komponente im Blend. Weiterhin werden die viskoelastischen Eigenschaften vom Verzweigungsgrad des Copolyesters beeinflusst und nehmen mit zunehmendem DB ab.

6.5.3. Zug-Dehnungs-Versuche

Die Zugversuche wurden bei 23°C nach ISO 527 durchgeführt. Zur Herstellung der Probenkörper wurden die Blends zunächst bei 180°C unter Vakuum zu Scheiben verpreßt aus denen dann die Prüfkörper nach DIN 53442 gestanzt wurden. Nach der Herstellung wurden die Probenkörper für 24 h bei 50°C getempert. Von jedem Blend wurden zehn Probenkörper vom belastungsfreiem Zustand mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min bis zum Durchreißen uniaxial gedehnt. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Tabelle 6.6: Mechanische Eigenschaften der Polyactidblends.

Probe	Zugfestigkeit σ_B [MPa]	Bruchdehnung ϵ_B [%]	E-Modul E [MPa]
PLLA	50,8	5,4	2397
PLLA/PLLB98-90/10	41,1	3,3	1955
PLLA/PLLB98-70/30	25,5	1,7	1796
PLLA/PLLB98-50/50	- ^{a)}	- ^{a)}	974
PLLA/PLLB95-90/10	25,8	5,0	1258
PLLA/PLLB95-70/30	9,3	0,7	1144
PLLA/PLLB95-50/50	5,1	0,6	544
PLLA/PLLB90-90/10	11,6	0,9	1073
PLLA/PLLB90-70/30	5,4	0,9	920
PLLA/PLLB90-50/50	- ^{a)}	- ^{a)}	654

a) nicht meßbar

Die Zugversuche zeigen, daß es sich bei allen Blends analog zum reinen PLLA um spröde Materialien handelt. Für alle Blends findet man eine teilweise deutliche Abnahme der mechanischen Eigenschaften, welche sowohl von dem Verzweigungsgrad des Copolyesters als auch von seinem Anteil in der Polymermischung abhängt. Begründen lassen sich diese Beobachtungen mit den im Vergleich zum PLLA niedrigen Molekulargewichten der Copolyester, wodurch bei den Copolyestern die Anzahl der Verhakungen trotz der verzweigten Struktur zwischen den einzelnen Ketten geringer ist als beim PLLA. Weiterhin kommt es durch die Verzweigungspunkten zu Kristalldefekten, welche ebenfalls zu einer Absenkung der mechanischen Eigenschaften führen.

6.5.4. Resümee

Die mechanischen Eigenschaften der PLLA/PLLB-Blends lassen sich über den Verzweigungsgrad des verwendeten Copolyesters sowie über die Zusammensetzung des Blends beeinflussen. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit durch die Mischung von PLLA mit den verzweigten PLLA-Copolyestern biokompatible Blends mit den für die gewünschte Anwendung nötigen mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften herzustellen

6.6. Zusammenfassende Diskussion

Aus den Ergebnissen der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der hergestellten Polylactidblends konnte die vollständige Mischbarkeit von PLLA mit den verzweigten Polylactidcopolyestern belegt werden. Die Kompatibilität der Blendkomponenten ließ sich mittels AFM-Charakterisierungen an abgeschreckten Schmelzen der Blends visualisieren. So zeigten alle AFM-Messungen von vollständig amorphen Proben der Blends die homogene, einphasige Struktur der Polymermischungen an. Selbst bei der Betrachtung des Kristallisationsverhaltens der Blends konnte keine makroskopische Entmischung der Komponenten beobachtet werden. Während bei der Mischung zweier teilkristalliner Materialien die Cokristallisation der Polymere beobachtet wird, ordnet sich das amorphe und kristallisationsunfähige PLLB90 in den zwischenlamellaren Bereichen des Poly(L-Lactid)s an und ist nicht von den amorphen Anteilen dieses teilkristallinen Materials zu unterscheiden. Die durch die Mischung der Polymere bedingte Viskositätsabnahme im Vergleich zum PLLA führt zur Steigerung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Blends, wodurch die für das PLLA typische Morphologie (dicht gepackte, ungeordnete Sphärolithe) ausgebildet wurde. Die durchgeführten Untersuchungen der viskoelastischen und mechanischen Eigenschaften der Blends zeigte, daß sich diese Eigenschaften durch die Mischung von PLLA und den verzweigten Polylactidcopolyestern gezielt beeinflussen lassen.

7. PLA-Sterne auf Polyglycerinbasis

Sternpolymere sind dreidimensional verzweigte Makromoleküle mit einer variablen Anzahl von linearen Armen (mindestens 3), welche von einem zentralen Kern ausgehen.^[250] Bei der Synthese von Sternpolymeren unterscheidet man zwischen der „arm-first“-^[251] und der „core-first“-Methode,^[252] welche sich allerdings auch miteinander kombinieren lassen.^[253] Bei der „arm-first“-Strategie werden zunächst lineare Armmoleküle mit einer aktiven Endgruppe synthetisiert, welche dann an einen multifunktionellen Kern angebunden werden. Beim „core-first“-Ansatz geht man dagegen von einem multifunktionellen Kern als Startmolekül aus, welcher die kontrollierte Synthese linearer Polymerketten (co-)initiiert. In Abbildung 7.1 sind die beschriebenen Syntheserouten schematisch dargestellt.

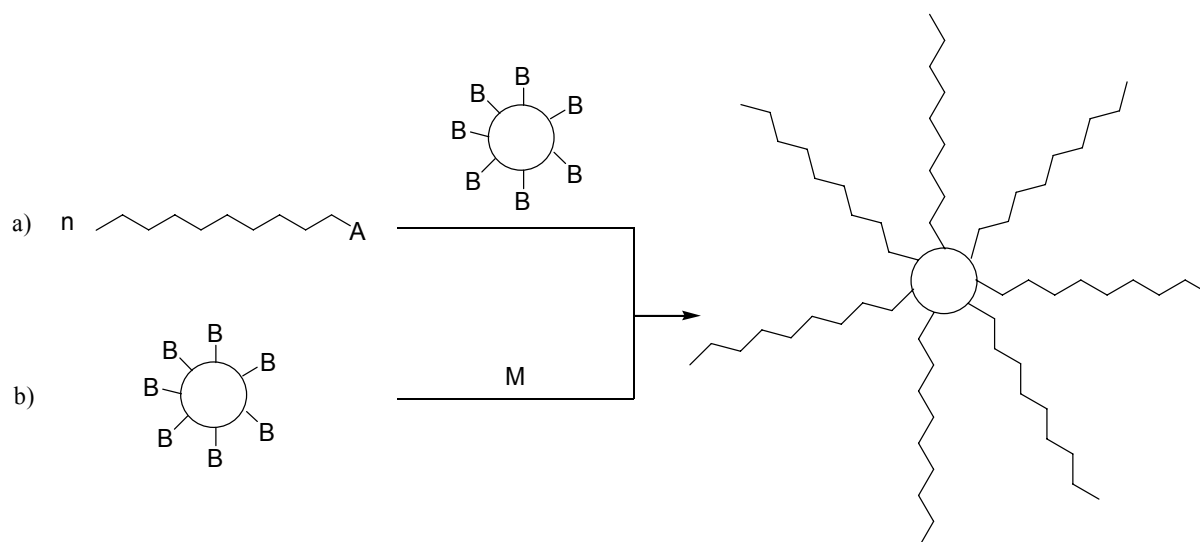


Abbildung 7.1: Synthese von Sternpolymeren a) „arm-first“ und b) „core-first“.

Unabhängig von der gewählten Syntheseroute ist die Auswahl des Kernmoleküls von entscheidender Bedeutung für die Herstellung definierter Multiarmsternpolymere. Häufig verwendete Kerne sind mittels Divinylbenzol vernetzte anionische Polymere sowie Dendrimere. Bei der Verwendung von vernetzten Divinylbenzol-Kernen ist allerdings keine Kontrolle über die Kernfunktionalität und die Polydispersität des Kerns möglich, da die Vernetzung bislang nicht definiert durchführbar ist. Diese Problematik lässt sich durch den Einsatz von Dendrimern umgehen, wobei diese hochdefinierten Kerne jedoch nur über aufwendige Synthesen zugänglich sind.

Alternativ lassen sich hyperverzweigte Polymere als Kerne verwenden, welche sich verhältnismäßig einfach durch Einstufensynthesen herstellen lassen. Bedingt durch den

Polykondensationscharakter der Synthese der hypervverzweigten Polymere weisen sie allerdings relativ breite Molekulargewichtsverteilungen auf,^[38] wodurch die Kernfunktionalität pro Molekül ebenfalls stark variiert. Durch Anwendung spezieller Techniken wie beispielsweise der langsamen Monomerzugabe^[148] lassen sich engverteilte hypervverzweigte Polymere mit definierter Funktionalität synthetisieren, welche somit eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu den Dendrimeren darstellen.

Seitdem Anfang der 1990er Jahre von Kim et al.^[106,107] die Synthese von 4-Arm-PLA-Sternpolymeren ausgehend von Pentaerythritol als multifunktionellem Cointiator beschrieben wurden, finden sich in der Literatur eine Reihe von Beispielen zu Polyactidsternpolymeren, welche bereits in Kapitel 1.3.3. kurz zusammengefaßt wurden. Hier wird somit nur auf die Arbeiten von Xi et al.^[111,112] zur Synthese von Multiarmsternpolymeren ausgehend von PAMAM-OH-Dendrimeren als Kernmolekül ausführlicher eingegangen. Die beschriebene Synthese wurde in Substanz bei 130°C durchgeführt, wobei die hydroxylierten PAMAM-Dendrimere als Cointiatoren für die Lactidpolymerisation dienten. Die Autoren verwendeten Dendrimere der Generation 1-4 mit einer OH-Funktionalität von 8, 16, 32 bzw. 64. Die durchschnittlichen Armlängen sowie die durchschnittliche Anzahl der Arme konnten mittels ¹H-NMR-Spektren ermittelt werden. Hierbei zeigte sich, daß die Anzahl der Arme sowohl von der OH-Funktionalität des Dendrimers als auch vom Verhältnis der Hydroxylgruppen zum eingesetzten Monomer abhängig sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte, ausgehend von einem engverteilten hypervverzweigten Polyglycerinkern, die Synthese von definierten Polyactid-Multiarmsternblockcopolymeren mit unterschiedlichen Armlängen durchgeführt und der Einfluß der Armlänge auf die Eigenschaften charakterisiert werden. Weiterhin sollte untersucht werden, ob diese amphiphilen Sternpolymere bestehend aus einem hydrophilen Kern und einer hydrophoben Schale als „molekulare Nanokapseln“ in der Lage sind, ionische Gastmoleküle einzuschließen.

7.1. Polyglycerin

Bei Polyglycerin handelt es sich um einen hypervverzweigten Polyether, welcher über die ringöffnende multiverzweigende Polymerisation (ROMBP) von Glycidol zugänglich ist. Unter Anwendung des Prinzips der langsamen Monomerzugabe gelang Sunder et al.^[254-255] die kontrollierte Synthese hochdefinierter hypervverzweigter Strukturen, wie sie in Abbildung 7.2 schematisch gezeigt ist. Durch die langsame Zugabe des Monomers zu einem partiell

deprotonierten polyfunktionellen Initiator (Deprotonierungsgrad ca. 10%) lassen sich Polyglycerine mit Polymerisationsgraden zwischen 15 und 90 ($M_n = 1000$ bis 6500 g/mol) und damit einer Endfunktionalitätendichte von bis zu 90 OH-Gruppen pro Molekül kontrolliert herstellen. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen liegen hierbei zwischen 1,1 und 1,5 und der Verzweigungsgrad beträgt ca. 0,6.

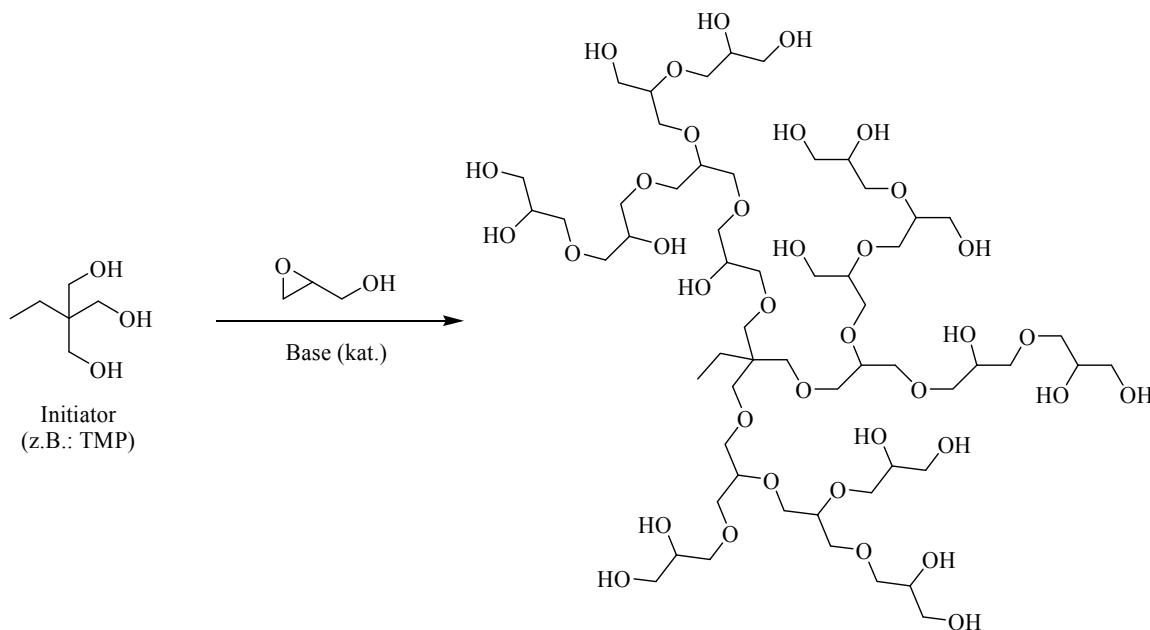


Abbildung 7.2: Synthese von Polyglycerin.

Polyglycerin zeichnet sich durch eine hohe chemische Stabilität aus und besitzt im Vergleich zu aromatischen hyperverzweigten Polyetherstrukturen eine höhere Gerüstflexibilität, welche niedrige Glasübergangstemperaturen bedingt. Die von den Mono- und Oligomeren bekannte Biokompatibilität^[256] ist ebenfalls für das Polymer gegeben.^[257] Die Löslichkeit von Polyglycerin ist aufgrund der hydrophilen Struktur auf sehr polare Lösungsmittel (z.B.: H_2O , DMSO, Pyridin) beschränkt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Polyglycerine wurden in unserem Arbeitskreis von Emilie Barriau synthetisiert und für die Synthese der Polylactidsternpolymere zur Verfügung gestellt.

7.2. PLA-Sterne mit Polyglycerinkern

Polyglycerin ist, wie bereits mehrere in unserem Arbeitskreis erfolgreich durchgeführte Synthesen zeigen konnten, aufgrund seiner hochdefinierten Struktur als Kernmolekül für die Synthese von Multiarmsternblockcopolymeren bestens geeignet. Knischka et al.^[258] berichtete 2000 über Polyethylenoxidmultiarmsternpolymere, welche über die lebende anionische

Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid ausgehend von partiell deprotoniertem Polyglycerin als multifunktionellem Initiator hergestellt wurden. Aufgrund von Aggregation des hochpolaren Polyglycerins in den verwendeten Lösungsmitteln konnte die Reaktion allerdings nicht kontrolliert werden. Diese Problematik konnte durch die Verwendung von modifizierten Polyglycerinen gelöst werden. Hierbei wurde das hydrophile Polyglycerin durch die Blockcopolymerisation mit bis zu 5 Propylenoxideinheiten pro Endgruppe in hydrophobe Polyether-polyole umgewandelt. Diese PG-PPO-Kerne ermöglichten – aufgrund ihrer modifizierten Löslichkeit – die kontrollierte Synthese von PEO-Sternpolymeren mit bis zu 55 Armen. Ebenfalls 2000 konnten Burgath et al.^[259] zeigen, daß das propoxylierte Polyglycerin als multifunktionseller Cointiator in der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Polymerisation von ϵ -Caprolacton eingesetzt werden kann. Hierbei und in weiterführenden Arbeiten von Lionel Gehringer,^[260] in denen Polyglycerin direkt als Kern verwendet wurde, konnte gezeigt werden, daß sich der Funktionalisierungsgrad und die Armlängen über das ϵ -Caprolacton/Polyglycerin-Verhältnis einstellen lassen, wenn die Polymerisation in Substanz oder in hochkonzentrierter Lösung durchgeführt wird.

Die bereits angesprochene Biokompatibilität und die Hydrophilie von Polyglycerin sind weitere vorteilhafte Eigenschaften für die Verwendung als Kernmolekül in PLA-Sterncopolymeren. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Polylactidarme eine bioabbaubare, hydrophobe Hülle um den Polyglycerinkern bilden. Bei geeigneter Zusammensetzung der Sternpolymere lassen sich gegebenenfalls molekulare Nanokapseln erhalten, welche dann beispielsweise durch den Abbau der Lactidhülle für die Freisetzung von Wirkstoffen genutzt werden können.

7.2.1. Synthese der PLA-Sterncopolymere

Die als Kernmoleküle verwendeten Polyglycerine wurden, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, durch anionische ROMBP von Glycidol mit 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (TMP) als Initiator hergestellt. Der Polymerisationsgrad DP_n und somit das Molekulargewicht und die Funktionalität des hypervverzweigten Polymers wurden über das Monomer/Initiator-Verhältnis eingestellt. Die charakteristischen Daten der verwendeten Polyglycerine sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Tabelle 7.1: Charakteristische Daten der eingesetzten Polyglycerine.

Probe	NMR	GPC ^{a)}		DP _n ^{b)}	OH-Funktionalität
	M _n [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n		
PG ₂₈	2390	2200	1,54	28	31
PG ₆₈	5400	5200	1,62	68	71

a) DMF mit 0,1 % LiBr, RI, PS-Standard; b) berechnet nach Gleichung 7.1 (M_n mittels GPC bestimmt)

Der Probenname beinhaltet den Polymerisationsgrad DP_n des Polyglycerins, welcher nach Gleichung 7.1 berechnet wird, als Index.

$$DP_n = \frac{M_n - MG_{(Kern)}}{MG_{(Glycidol)}} \quad (7.1)$$

Aus der Addition des Polymerisationsgrades mit der Funktionalität des verwendeten Starters (hier 3 für TMP) ergibt sich die Gesamtzahl der primären und sekundären OH-Gruppen des Polyglycerins.

Die Durchführung der in Abbildung 7.3 gezeigten Synthese der Sternpolymere erfolgte in Substanz. Hierbei wurden Polyglycerin und Lactid in den entsprechenden Zusammensetzungen vorgelegt und auf 120°C aufgeheizt. Es bildet sich eine klare Schmelze, woraus geschlossen werden kann, daß sich das Polyglycerin in der Lactidschmelze löst. Die Reaktion wurde dann durch die Zugabe des Katalysators (0,1 mol% bezogen auf Lactid) gestartet. Nach 24 h wurde die Reaktion beendet, indem man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlte und in Chloroform löste. Die Sternpolymere wurden dann in Diethylether bei ca. -50°C ausgefällt und nach dem Abfiltrieren im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeuten schwankten zwischen 65 und 80%. Da diese Ausbeuteschwankungen unabhängig von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung auftreten, lassen sie sich vermutlich auf Temperaturschwankungen und unterschiedliche Fällungsgeschwindigkeiten während der Aufarbeitung zurückführen. Hierdurch wurde die Filtrierbarkeit des Polymers deutlich beeinflusst, da bereits bei geringfügigen Temperaturerhöhungen ein Teil des Niederschlages so fein wurde, daß er durch die Filterporen ging.

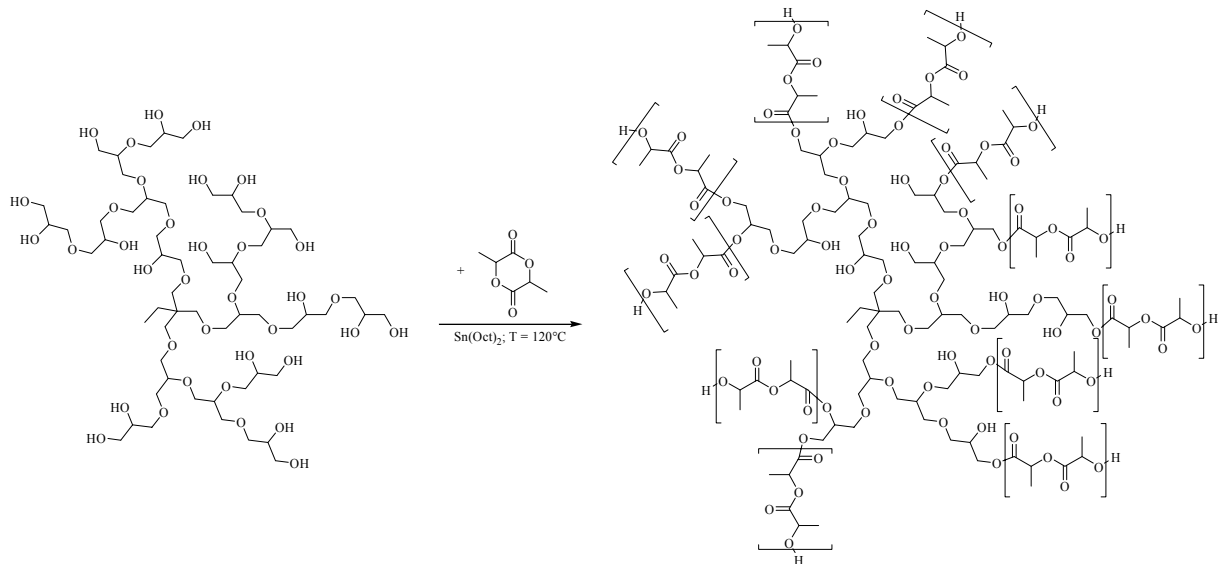


Abbildung 7.3: Synthese der PLA-Sternblockcopolymeren.

Wie bereits erwähnt, ist Polyglycerin nur in sehr polaren Lösungsmitteln löslich. Durch die Aufpolymerisation von Propylenoxid an die Endgruppen konnte bereits bei einem Oligomerisierungsgrad von 3 die Hydrophobisierung des Polyglycerins unter vollständiger Erhaltung der OH-Funktionalität erreicht werden.^[261] Analoges läßt sich für die Anbindung von Lactid an das Polyglycerin beobachten. So führt bereits die statistische Anbindung eines Lactidmoleküls an jede Endgruppe, was einem Oligomerisierungsgrad von 2 entspricht, zu einer deutlichen Veränderung im Lösungsverhalten des Polyglycerins. Bei beiden Syntheserouten werden durch die Modifikation des Polyglycerins die primären Hydroxylfunktionen in sekundäre OH-Gruppen umgewandelt, wodurch diese Polymere in organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise CHCl_3 löslich werden, während die Wasserlöslichkeit deutlich abnimmt.

Die Benennung der Sternpolymere erfolgte nach folgender Systematik:



Hierbei stehen die Indizes x für den Polymerisationsgrad von Polyglycerin (G) und y für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad von L-Lactid (LLA) pro OH-Endgruppe des Polyglycerins, wobei beachtet werden muß, daß bei der Lactidpolymerisation zwei Wiederholungseinheiten pro Lactidmolekül generiert werden. Somit kommt es bei der Anbindung eines Lactidmoleküls zu einem Polymerisationsgrad von zwei.

7.2.2. Molekulare Charakterisierung der PLA-Sterncopolymere

Die Charakterisierung der Sternpolymere erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, GPC und MALDI-TOF-MS. Mit Hilfe dieser Methoden soll die Anbindung des Lactids an den Polyglycerinkern nachgewiesen und die für Sternpolymere wichtigen Kenngrößen – die mittlere Armzahl, welche dem Funktionalisierungsgrad des Kerns entspricht, sowie die mittlere Armlänge – ermittelt werden. Weiterhin gilt es, die Anwesenheit von PLA-Homopolymer auszuschließen und die Molekulargewichte der Sternpolymere so zu bestimmen, daß sie den Absolutwerten möglichst nah kommen, was aufgrund der verzweigten Polymerarchitektur nicht unproblematisch ist.

Die Ergebnisse der in CHCl_3 durchgeführten NMR-Messungen werden hier exemplarisch anhand des in Abbildung 7.4 gezeigten ^1H -NMR-Spektrums von $\text{P}(\text{G}_{28}\text{LLA}_4)$ erläutert. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß mit zunehmendem Lactidanteil die Signalintensitäten des Polyglycerinkerns deutlich abnehmen. So kann man im gezeigten Spektrum von $\text{P}(\text{G}_{28}\text{LLA}_4)$ bei 0,79 ppm die dem TMP zuzuordnenden Methylprotonen gerade noch erkennen. Die Intensität dieses Signals nimmt erwartungsgemäß in Abhängigkeit von der Größe des verwendeten Polyglycerins sowie vom Lactidanteil ab. Die Methylenprotonen des TMP lassen sich bei keinem der Sternpolymere eindeutig zuordnen, da diese ebenfalls sehr schwachen Signale von den PLLA- und PG-Signalen überlagert werden. Zwischen 3,1 und 3,9 ppm findet sich ein breites Signal, welches auf die Methylen- und Methinprotonen des Polyglycerins zurückzuführen ist, wobei auch hier die Signalintensität mit zunehmender Armlänge abnimmt. Die Betrachtung der auf das PLLA zurückzuführenden Signale belegt eindeutig die erfolgreiche Anbindung an den Polyglycerinkern. Während man beim reinen PLLA bei 1,55 ppm ein Duplett für die Methylprotonen und bei 5,15 ppm ein Quadruplett für die Methinprotonen beobachtet, sind die bei den Sternpolymeren auftretenden Signalmuster deutlich komplexer. So finden sich für die Methylprotonen (**a**) zwischen 1,45 und 1,60 ppm drei Dupletts, welche sich teilweise überlagern. Hierbei sind die terminalen Protonen in Nachbarschaft zu der in CHCl_3 nicht sichtbaren OH-Gruppe um 0,1 ppm hochfeldverschoben, während die Nachbarschaft zur Polyetherstruktur eine Tieffeldverschiebung um 0,05 ppm zur Folge hat. Den Methinprotonen lassen sich die im Spektrum mit (**b**) und (**c**) gekennzeichneten Signale zuordnen. Für das terminale Methinproton (**c**) beobachtet man bei 4,32 das erwartete Quadruplett, welches allerdings mit dem Signal der Esterbindung benachbarten Methylenprotonen des Polyglycerinkerns (**d**) überlappt. Zwischen 5,01 und 5,22 ppm findet sich ein Multipllett, welches sich auf die Überlagerung der Signale der restlichen

Methinprotonen der Polyactidarme zurückführen läßt. Das Signal der Methinprotonen der veresterten sekundären Hydroxylgruppe (e) des PG muß vermutlich ebenfalls zu diesem Multipllett gezählt werden. Als Beleg für diese Vermutung dient die von Alexander Sunder durchgeführte Charakterisierung von mit Fettsäuren verestertem PG, wobei sich das bei 5,2 ppm auftretende Signal eindeutig diesen Methinprotonen zuordnen ließ.^[255]

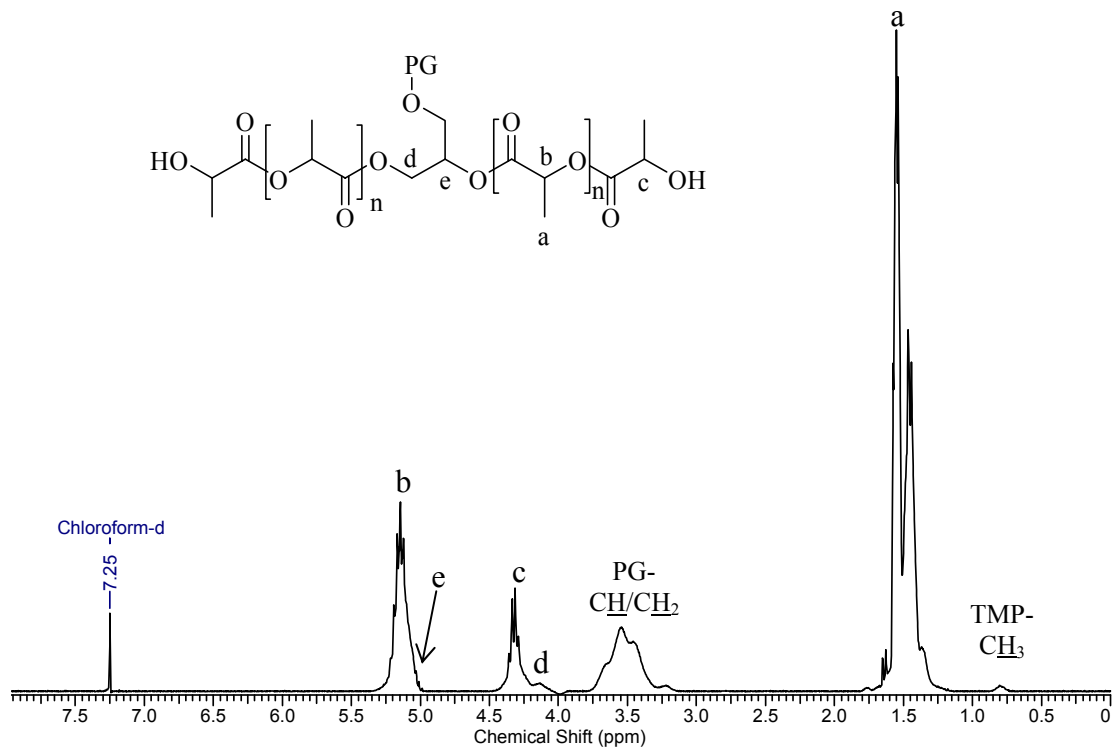
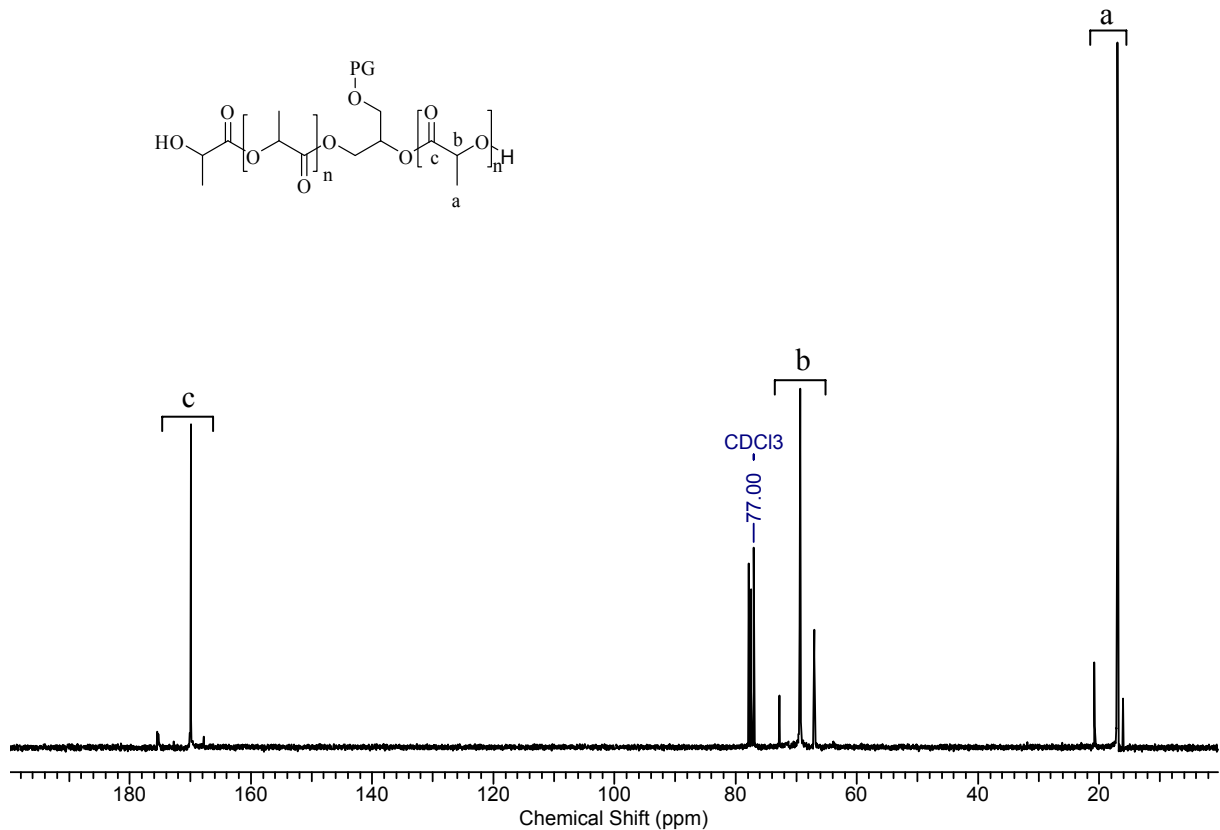


Abbildung 7.4: ^1H -NMR-Spektren von $\text{P}(\text{G}_{28}\text{LLA}_4)$ in CDCl_3 .

Obwohl das im Protonen-NMR auftretende Signalmuster die Anbindung des Lactids an den Polyglycerinkern belegt, ermöglichen die Signale aufgrund der gefundenen Überlagerungen keine Aussagen über strukturelle Parameter wie den Funktionalisierungsgrad und die mittlere Armlänge.

Bei Betrachtung der in Chloroform aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren der Sternpolymere zeigt sich ein – anhand der bei den ^1H -NMR-Spektren gemachten Beobachtungen – unerwartetes Signalmuster. Wie aus dem in Abbildung 7.5 gezeigten ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{G}_{28}\text{LLA}_4)$ ersichtlich wird, lassen sich die auf den Polyglycerinkern zurückzuführenden Signale, welche im Bereich von 65 – 80 ppm liegen sollten, nicht erkennen.

Abbildung 7.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{G}_{28}\text{LLA}_4)$ in CDCl_3 .

Allerdings deuten die den Lactideinheiten zuzuordnenden Signale für den Methylkohlenstoff (**a**), den Methinkohlenstoff (**b**) und den Carbonylkohlenstoff (**c**) auf oligomere Lactidketten und auf ihre Anbindung an das Kernmolekül hin. Die Begründung dieser Aussage liefert der Vergleich mit den in Kapitel 3.2.1. besprochenen ^{13}C -NMR-Spektren von niedrigmolekularem und hochmolekularem PLLA (s. Abb. 3.10). Während beim hochmolekularem PLLA nur drei Signale ($\delta = 16,97$ (**a**); $69,35$ (**b**) und $169,95$ (**c**) ppm) und somit keine Endgruppeneinflüsse zu erkennen sind, kommt es beim oligomeren PLLA durch die Hydroxylendgruppen zu einer Verdoppelung der Signalanzahl ($\delta = 20,82$ (**a**); $67,05$ (**b**) und $175,45$ (**c**) ppm). Im Fall der Sternpolymere beobachtet man nun jeweils eine zusätzliche dritte Resonanzlinie ($\delta = 16,12$ (**a**); $72,81$ (**b**) und $167,83$ (**c**) ppm). Diese Signale lassen sich den Lactideinheiten zuordnen, welche sich in Nachbarschaft zum Polyglycerinkern befinden. Somit muß das scheinbare Fehlen der dem Polyglycerin zugehörigen ^{13}C -Resonanzen auf ihre geringe Intensität bedingt durch die Abschirmung des Kerns durch die Lactidschale zurückgeführt werden.

Obwohl die in Chloroform aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zwar die Anbindung des Lactids an das Polyglycerin belegen, bleiben wichtige Fragen zur Molekülstruktur offen.

Da Vert et al.^[167] in ihren umfangreichen NMR-Untersuchungen oligomerer Polylactide zeigen konnten, daß die Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel im Vergleich zu Chloroform zu einer deutlichen Verbesserung der spektralen Auflösung und zu gut separierten Resonanzen führte, wurden die Sternkoplymere ebenfalls in DMSO vermessen. Allerdings lassen sich die Beobachtungen von Vert et al. in Bezug auf die Sternkoplymere nur teilweise bestätigen. Wie anhand des in Abbildung 7.6 gezeigten ¹H-NMR-Spektrums deutlich wird, tritt nur im Bereich der Methylprotonen (**a** und **f**) eine deutliche Separierung der Signale auf. Ein Vergleich der Signalintensitäten ergab allerdings im Bereich der Methinprotonen keine Änderung zu den in Chloroform aufgenommenen Spektren. Das bei $\delta = 5,46$ ppm neu auftretende Signal ist somit vermutlich auf die freien OH-Gruppen zurückzuführen.

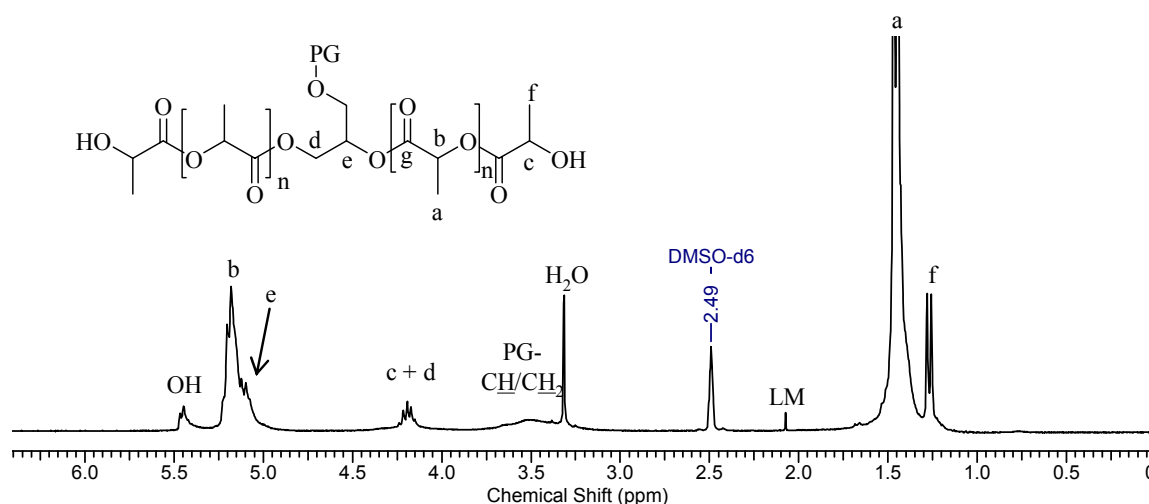


Abbildung 7.6: ¹H-NMR-Spektrum von P(G₂₈LLA₁₀) in DMSO-d₆.

Die in DMSO aufgenommenen ¹³C-Spektren zeigen bei einer Probenkonzentration von ca. 100 mg/mL ebenfalls keine Resonanzen, welche sich direkt dem Polyglycerinkern zuordnen lassen. Eine Erhöhung der Probenkonzentration auf ca. 300 mg/mL und die Verlängerung der Meßzeit auf 9 h ermöglichte letztendlich die Detektion der Polyglycerinsignale zwischen 60 und 80 ppm, wie das in Abbildung 7.7 exemplarisch gezeigte ¹³C-NMR-Spektrum von P(G₂₈LLA₁₀) verdeutlicht. Der eingefügte Ausschnitt aus dem ¹³C-DEPT-Spektrum zeigt einer Vergrößerung dieser Region und belegt eindeutig das sich hier neben den Methinsignalen auch Signale zu erkennen sind, welche sich Methylengruppen zuordnen lassen und somit die Anbindung des Lactids an das PG auch mit Hilfe der ¹³C-Spektren belegt werden kann. Auffallend ist hierbei vor allem, daß die auf das PG zurückzuführenden Resonanzen im Vergleich zu den Lactidsignalen sehr breit bzw. unscharf erscheinen. Diese

Beobachtung läßt auf die zu erwartende Kern-Schale-Struktur schließen, da die Lactidschale den Kern abschirmt und somit die Relaxationszeiten des Kerns entsprechend verlängert werden. Weiterhin zeigt diese Beobachtung, daß die Lactidschale die Flexibilität des Polyglycerinkerns herabsetzt.

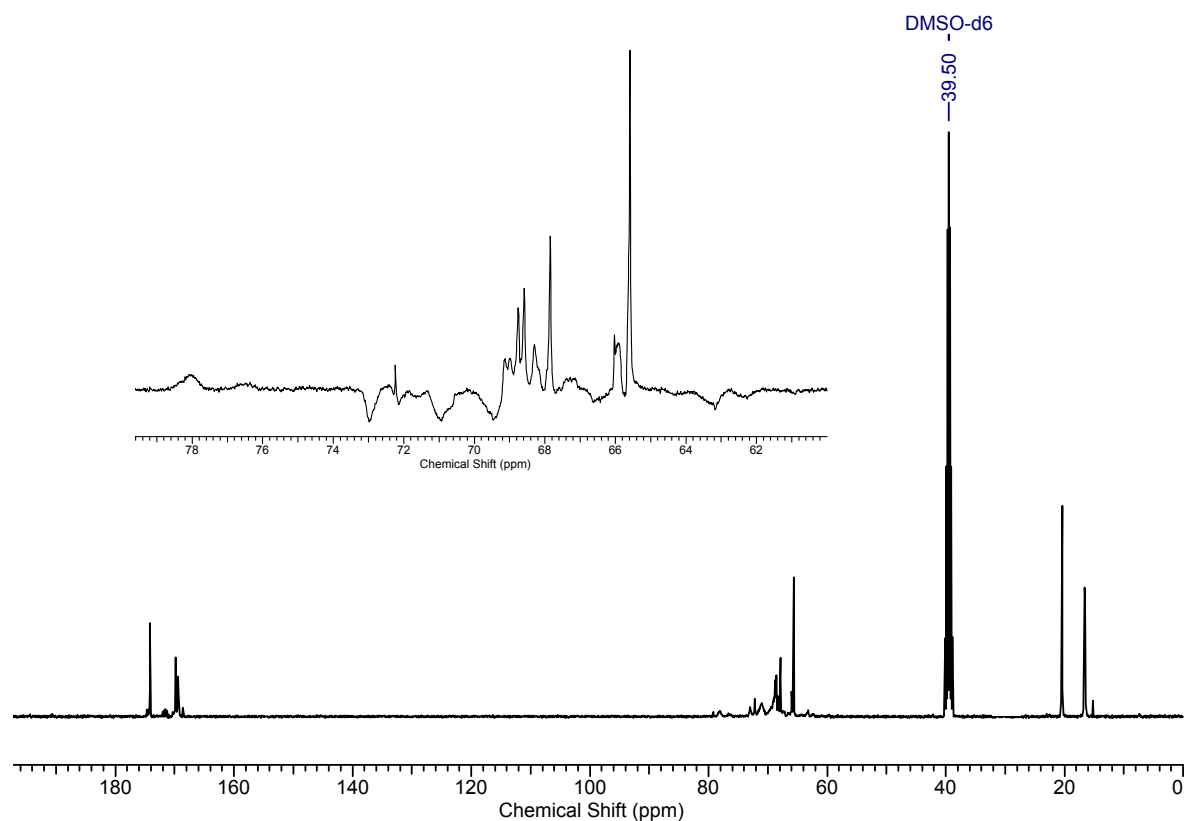
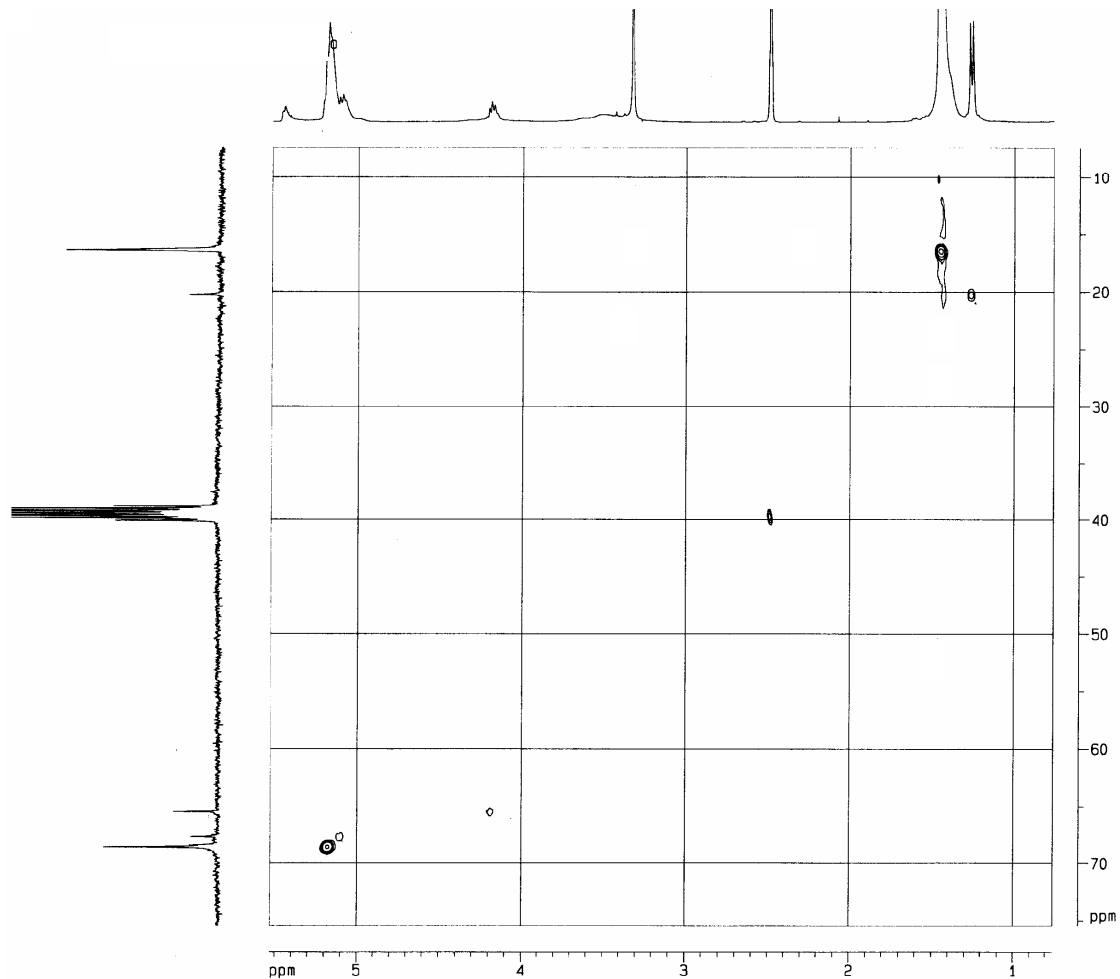


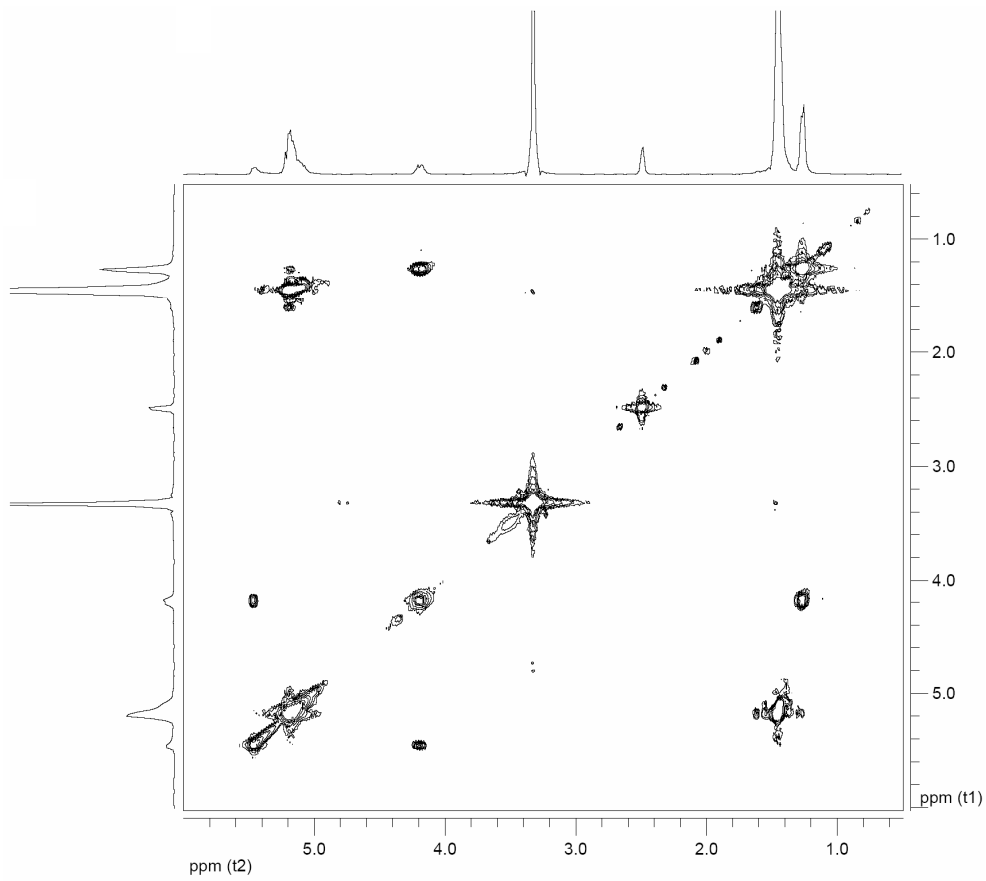
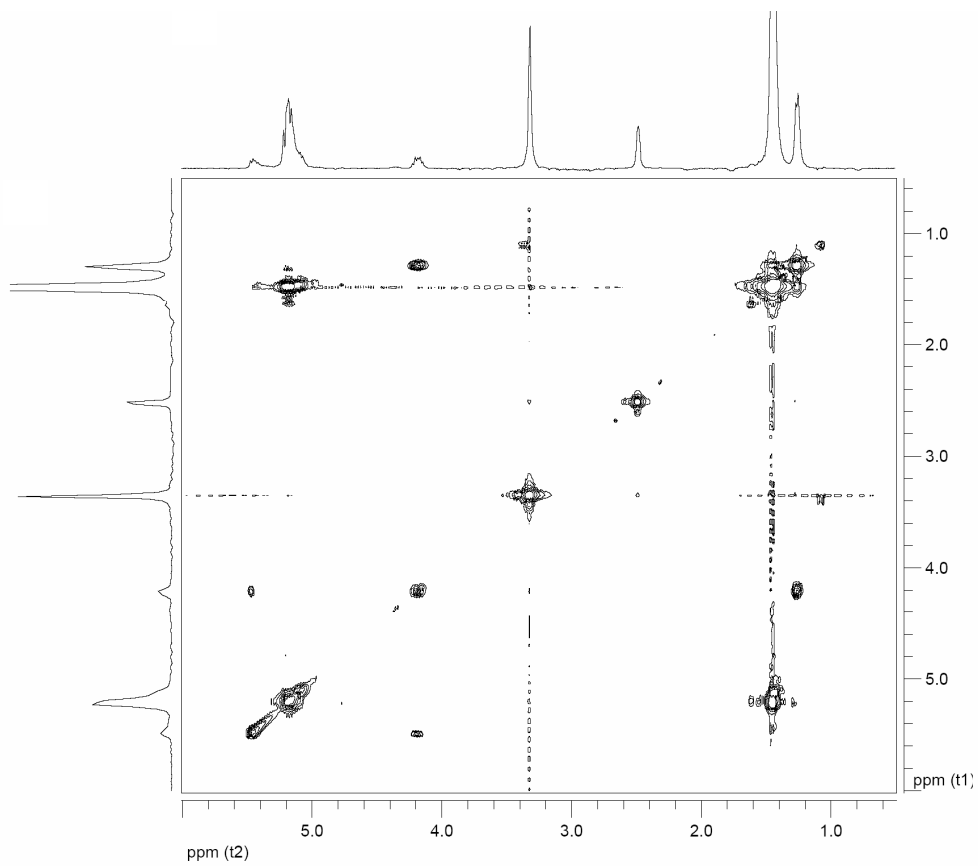
Abbildung 7.7: ^{13}C -NMR-Spektrum und Ausschnitt aus dem ^{13}C -DEPT-Spektrum von P(G₂₈LLA₁₀) in DMSO-d₆ (c = 300 mg/mL).

Um die aus den ^1H - und ^{13}C -Spektren erhaltenen Strukturinformationen zu verifizieren sowie eine eventuelle Aussage über den Funktionalisierungsgrad des Kerns zu machen wurden zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt.

Zunächst wurde die bereits diskutierte Signalzuordnung mit Hilfe von HMQC-Spektren überprüft. Diese Meßtechnik ermöglicht als zweidimensionales ^1H , ^{13}C -NMR-Experiment eine genaue Aussage welches Proton an welchen Kohlenstoff gebunden ist. Wie aus dem in Abbildung 7.8 gezeigtem HMQC-Spektrum von P(G₂₈LLA₁₀) ersichtlich wird, gelang es mit dieser Technik vor allem, das im Protonenspektrum bei $\delta = 5,46$ ppm auftretende Signal eindeutig den freien OH-Gruppen zuzuordnen, da keine Kopplung zu einem Kohlenstoff auftritt.

Abbildung 7.8: HMQC-Spektrum von P(G₂₈LLA₁₀) in DMSO-d₆.

Mit Hilfe von ^1H , ^1H -COSY-Spektren konnte die erfolgreiche Anbindung der Lactidarme an den Polyglycerinkern belegt werden. Weiterhin liefern die ^1H , ^1H -COSY-Spektren einen Hinweis auf den Funktionalisierungsgrad der verwendeten PG-Kerne. Zur Verdeutlichung der folgenden Diskussion werden in den Abbildungen 7.9 und 7.10 die ^1H , ^1H -COSY-Spektren von P(G₂₈LLA₁₀) und P(G₆₈LLA₁₀) gezeigt. Bei beiden verwendeten Kernen beobachtet man sehr schwache long-range-Kopplungen zwischen den PG-Signalen um 3,5 ppm und den um 1,5 ppm liegenden Methylsignalen des Lactids, wodurch die erfolgreiche Anbindung eindeutig nachgewiesen werden kann. Eine Aussage über den Funktionalisierungsgrad liefert die Betrachtung des OH-Signals bei 5,46 ppm. Bei den Copolymeren, welche auf dem PG₂₈ als Kernmolekül basieren, beobachtet man eine Kopplung zwischen dem OH-Signal und den terminalen Methin- und Methylenprotonen der Lactidketten, während sich keine Kopplung zu den PG-Signalen erkennen läßt. Hieraus läßt sich ein Funktionalisierungsgrad ableiten, welcher gegen 100% tendiert.

Abbildung 7.9: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von P($\text{G}_{28}\text{LLA}_{10}$) in DMSO-d_6 .Abbildung 7.10: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von P($\text{G}_{68}\text{LLA}_{10}$) in DMSO-d_6 .

Bei Betrachtung der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektren der Sterncopolymere, welche ausgehend vom PG_{68} hergestellt wurden, läßt sich neben den bereits beschriebenen Kopplungen auch eine schwache Kopplung des OH-Signals zu den PG-Signalen bei 3,5 ppm beobachten. Hieraus kann geschlossen werden, daß eine 100%ige Funktionalisierung der OH-Endgruppen des Polyglycerins nicht erreicht wurde. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das PG_{68} eine verhältnismäßig kompakte Molekülstruktur aufweist und das aufgrund des statistischen Ablaufs der Polyglycerinsynthese die OH-Gruppen nicht nur in der Peripherie des Moleküls zu finden sein werden, ist diese Beobachtung schon aus sterischen Gründen nachvollziehbar.

Aus den in DMSO-d_6 aufgenommenen Protonenspektren konnte der mittlere Polymerisationsgrad DP_n der Lactidketten berechnet werden. Hierzu wurden die in Abbildung 7.6 mit (a) und (f) gekennzeichneten Signale integriert. Da das Signal (f) die terminale Methylgruppe der Lactidkette anzeigt, welche pro Arm nur einmal vorliegt, wurde dieses Integral auf 1 gesetzt. Die Addition der beiden Signale liefert dann den mittleren Polymerisationsgrad für jeden Arm. Aus den Polymerisationsgraden und der Kernfunktionalität wurden die zahlenmittleren Molekulargewichte der Sterncopolymere unter der Annahme eines Funktionalisierungsgrads von 100% berechnet, wobei zu beachten ist, daß diese Daten aufgrund der Ergebnisse der zweidimensionalen NMR-Messungen nur im Fall des PG_{28} als Kernmoleküls annähernd der Realität entsprechen.

Bei Betrachtung der in Tabelle 7.2 zusammengefaßten Daten ist allerdings zu beachten, daß bei der Integration der NMR-Signale mit einem systematischen Fehler von ca. 5 – 10% zu rechnen ist.

Der Vergleich von den aus den NMR-Spektren berechneten Polymerisationsgraden ($\text{DP}_{n(\text{exp})}$) mit den theoretischen Kettenlängen zeigt, daß sich der gewünschte Polymerisationsgrad – anscheinend unabhängig vom erzielbaren Funktionalisierungsgrad des Polyglycerins – über das Verhältnis der OH-Gruppen zur Lactidkonzentration gezielt einstellen läßt.

Tabelle 7.2: Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte strukturelle Parameter der PLA-Sterncopolymere.

Polymer	$\text{DP}_{\text{n(theo)}}$	$\text{DP}_{\text{n(exp)}}$	$M_{\text{n}}^{\text{a)}}$ [g/mol]
P($\text{G}_{28}\text{LLA}_2$)	2	2,2	7100
P($\text{G}_{28}\text{LLA}_4$)	4	4,1	11400
P($\text{G}_{28}\text{LLA}_6$)	6	5,8	15200
P($\text{G}_{28}\text{LLA}_8$)	8	7,2	18300
P($\text{G}_{28}\text{LLA}_{10}$)	10	9,5	23400
P($\text{G}_{68}\text{LLA}_2$)	2	2,1	(15900)
P($\text{G}_{68}\text{LLA}_4$)	4	3,9	(25200)
P($\text{G}_{68}\text{LLA}_6$)	6	5,2	(31800)
P($\text{G}_{68}\text{LLA}_8$)	8	7,8	(45300)
P($\text{G}_{68}\text{LLA}_{10}$)	10	10,8	(60500)
P($\text{G}_{68}\text{LLA}_{20}$)	20	19,7	(106000)

^{a)} Berechnet unter Annahme eines Funktionalisierungsgrads von 100%.

Die Charakterisierung der Sterncopolymere mittels GPC erfolgte in CHCl_3 als Elutionsmittel. Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen, welche in Tabelle 7.3 zusammengefaßt sind, wurden aus dem Konzentrationssignal des RI-Detektors im Vergleich zu linearen Polystyrol-Standards berechnet. Allerdings ist zu beachten, daß die GPC-Charakterisierung von sternförmigen Polymeren nicht unproblematisch ist und die erhaltenen Werte kritisch betrachtet werden müssen. Aufgrund des kleineren hydrodynamischen Volumens der Sternpolymere im Vergleich zum linearen Polystyrol gleichen Molekulargewichts kann es bedingt durch das Trennprinzip der GPC zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Molekulargewichte kommen.^[262] Diese Unterschätzung des Molekulargewichts konnte mit Hilfe der Dampfdruckosmose (VPO) für P($\text{G}_{28}\text{LLA}_2$) belegt werden. Während das mittels GPC bestimmte zahlenmittlere Molekulargewicht (M_{n}) nur 2200 g/mol beträgt, liefert die VPO-Messung (kalibriert gegen Benzil) ein M_{n} von 6200 g/mol, welches mit dem theoretischen Molekulargewicht (MG_{theo}) von 6668 g/mol nahezu übereinstimmt. Obwohl mit der VPO theoretisch Molekulargewichte von bis zu 20000 g/mol bestimmt werden können, liegen für die weiteren Sterncopolymere allerdings keine verlässlichen VPO-Daten vor. So liegt das mittels VPO bestimmte M_{n} von P($\text{G}_{28}\text{LLA}_4$) ($\text{MG}_{\text{theo}} = 11136$ g/mol) gerade bei 5600 g/mol. Bei einem zum Vergleich gemessenen Polystyrolstandard ($M_{\text{n}} = 10000$ g/mol; $M_{\text{w}} = 10300$ g/mol) liefert die VPO nur ein M_{n} von

5100 g/mol, was in diesem Molekulargewichtsbereich immerhin auf eine Unterschätzung um ca. 50% hindeutet und sich nicht alleine durch niedermolekulare Verunreinigungen erklären läßt. Aufgrund dieses Resultats wurde von weiteren VPO-Charakterisierungen Abstand genommen. Bei den weiteren auf PG₂₈ basierenden Polymeren sind die ermittelten Molekulargewichte in guter Übereinstimmung zu den aus den NMR-Spektren berechneten und den theoretischen Werten. Bei Verwendung von PG₆₈ als Kern betragen die aus den GPC-Messungen bestimmten Molekulargewichte allerdings nur zwischen 25 und 40% der theoretischen Molekulargewichte. Allerdings ermöglichen hierbei weder VPO- noch NMR-Messungen eine Aussage über die Qualität der erhaltenen Werte.

Tabelle 7.3: Mittels GPC ermittelte Molekulargewichte der Sternkopopolymere.

Polymer	MG _{theo} [g/mol]	NMR M _n ^{a)} [g/mol]	GPC			
			M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	M _p [g/mol]
P(G ₂₈ LLA ₂)	6668	7100	2200 ^{b)}	4200	1,91	4400
P(G ₂₈ LLA ₄)	11136	11400	7300	9700	1,33	11000
P(G ₂₈ LLA ₆)	15604	15200	11900	14600	1,23	16400
P(G ₂₈ LLA ₈)	20072	18300	14300	16600	1,16	18700
P(G ₂₈ LLA ₁₀)	24540	23400	18200	20900	1,15	22400
P(G ₆₈ LLA ₂)	15433	(15900)	4900	7500	1,53	10100
P(G ₆₈ LLA ₄)	25666	(25200)	8600	13600	1,58	17000
P(G ₆₈ LLA ₆)	35900	(31800)	11200	15900	1,42	19800
P(G ₆₈ LLA ₈)	46133	(45300)	12000	17300	1,44	21900
P(G ₆₈ LLA ₁₀)	56366	(60500)	16000	21500	1,34	26400
P(G ₆₈ LLA ₂₀)	107532	(106000)	26500	32100	1,21	38400

a) Berechnet unter Annahme eines Funktionalisierungsgrads von 100%; b) VPO: M_n = 6200 g/mol.

Wie aus den in Tabelle 7.3 zusammengefaßten Daten und den in den Abbildungen 7.11 und 7.12 gezeigten Elutionsdiagrammen ersichtlich wird, handelt es sich bei fast allen Sternkopolymeren um engverteilte Proben mit ermittelten Polydispersitäten von unter 1,6 und somit im Bereich der eingesetzten Polyglycerinkerne, wobei auffällt, daß die gemessenen Molekulargewichtsverteilungen mit zunehmender Armlänge enger werden. Einzig bei P(G₂₈LLA₂) ist eine verhältnismäßig hohe Polydispersität von 1,91 sowie eine Abnahme der Kurvensymmetrie zu beobachten. Diese Beobachtung läßt sich vermutlich auf den relativ

großen Polyglycerincharakter der Probe zurückführen, da unmodifiziertes Polyglycerin in Chloroform unlöslich ist. Somit kann es gerade bei dem relativ geringen Lactidanteil dieser Probe bereits bei leichten Abweichungen im Funktionalisierungsgrad zu meßbaren Unterschieden des hydrodynamischen Volumens der einzelnen Makromoleküle kommen, da es mit zunehmender Funktionalisierung und somit mit zunehmendem Lactidanteil zu einer stärkeren Aufweitung der Polymerstruktur aufgrund der Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen kommt.

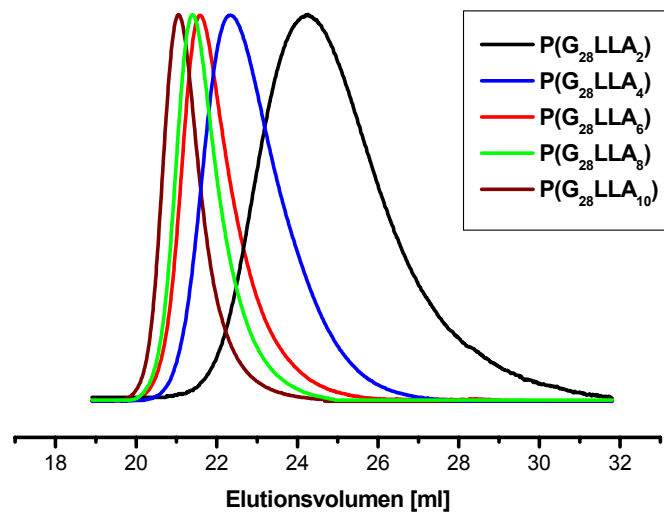


Abbildung 7.11: Elutionsdiagramme der Sterncopolymere $P(G_{28}LLA_y)$.

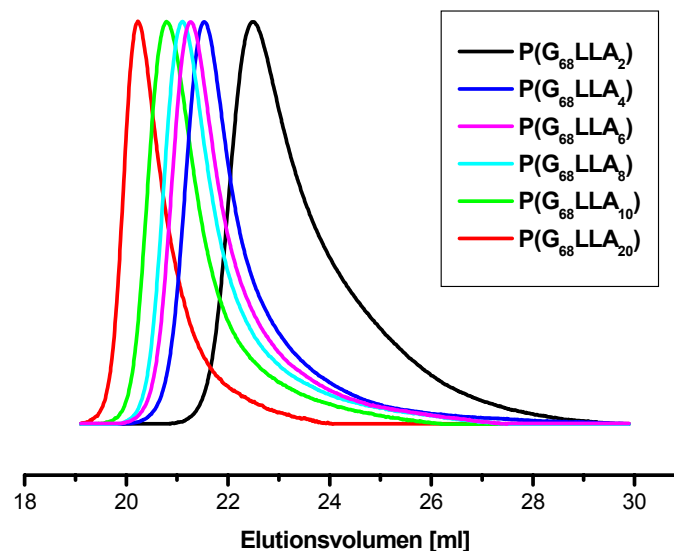


Abbildung 7.12: Elutionsdiagramme der Sterncopolymere $P(G_{68}LLA_y)$.

Wie aus den in Abbildung 7.11 und 7.12 gezeigten Elutionsdiagrammen der Sterncopolymere ersichtlich wird, zeigen die GPC-Messungen für alle Proben eine symmetrische, monomodale

Kurve. Durch diese Beobachtung kann das Vorliegen einer Mischung aus sternförmigen Copolymeren und linearem Polylactid ausgeschlossen werden, so daß die GPC-Kurven in Kombination mit dem Löslichkeitsverhalten und den NMR-Spektren der Proben die erfolgreiche und eindeutige Synthese der Sterncopolymere belegen. Das unerwünschte Auftreten der Homopolymerisation von Lactid führt zu dem in Abbildung 7.13 gezeigten Elutionsdiagramm mit zwei separierten Peaks. Das Auftreten der Homopolymerisation läßt sich vermutlich auf die Anwesenheit protischer Verunreinigungen (wahrscheinlich H₂O) in der Reaktionsmischung zurückführen, welche in der Sn(Oct)₂-katalysierten Lactidpolymerisation als Cointiatoren wirken können, so daß in relativ kurzer Zeit hochmolekulares PLLA gebildet wird. Das Auftreten der Homopolymerisation konnte durch eine ca. 2-stündige Trocknung des Polyglycerins im Vakuum bei 120°C direkt vor Reaktionsbeginn vollständig unterdrückt werden.

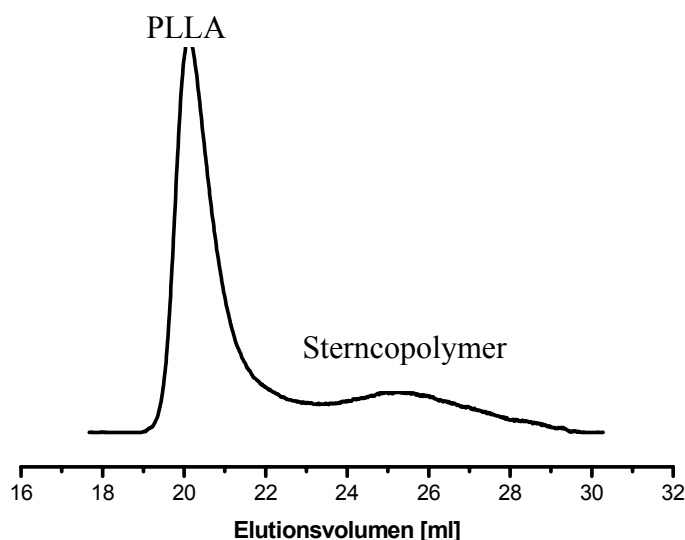


Abbildung 7.13: Elutionsdiagramm eines Reaktionsproduktes (nach der Fällung), wenn während des Reaktionsverlaufs zur Homopolymerisation des Lactids kommt.

Die MALDI-TOF-MS (**M**atrix-**A**ssisted-**L**aser-**D**esorption-**I**onization-**T**ime-**o**f-**F**light-**M**ass-**S**pectrometry) ist durch die Arbeiten von Tanaka^[263] sowie Karas und Hillenkamp^[264] seit Ende der 1980er Jahre in der Polymerchemie etabliert und ermöglicht Aufnahme von Massenspektren hochmolekularer Verbindungen wie Proteinen und synthetischen Polymeren. Aufgrund des nahezu fragmentierungsfreien Verlaufs der Messungen lassen sich aus den Massenspektren neben dem Molekulargewicht auch Informationen über die Polydispersität einer Probe erhalten. Bei der Analyse synthetischer Polymere ist allerdings zu beachten, daß bei Proben mit Polydispersitäten von über 1,2, aufgrund von unterschiedlichen

Desorptionswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Molmasse, keine absoluten Aussagen mehr über die Molekulargewichte und Polydispersitäten möglich sind.^[265,266]

Wie die Abbildungen 7.14 und 7.15 verdeutlichen, ist die Charakterisierung der Multiarmsternpolymere mit Hilfe der MALDI-TOF-MS zwar grundsätzlich möglich. Allerdings kommt es aufgrund der Molekulargewichtsverteilungen der Proben (vgl. Tabelle 7.3) zur bevorzugten Desorption von geringeren Molekulargewichten. Somit lassen sich aus den Massenspektren keine Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen quantitativ bestimmen, sondern nur die bereits aus den GPC-Messungen erhaltenen Trends belegen. Die Massenspektren der PG₂₈-PLA-Sternkoplymere (s. Abb. 7.14) belegen, daß Molekulargewichte im Bereich der berechneten Massen vorliegen. Somit kann übereinstimmend mit den Ergebnissen der NMR-Messungen davon ausgegangen werden, daß im Fall des PG₂₈ ein Funktionalisierungsgrad von 95 bis 100% erreicht werden konnte.

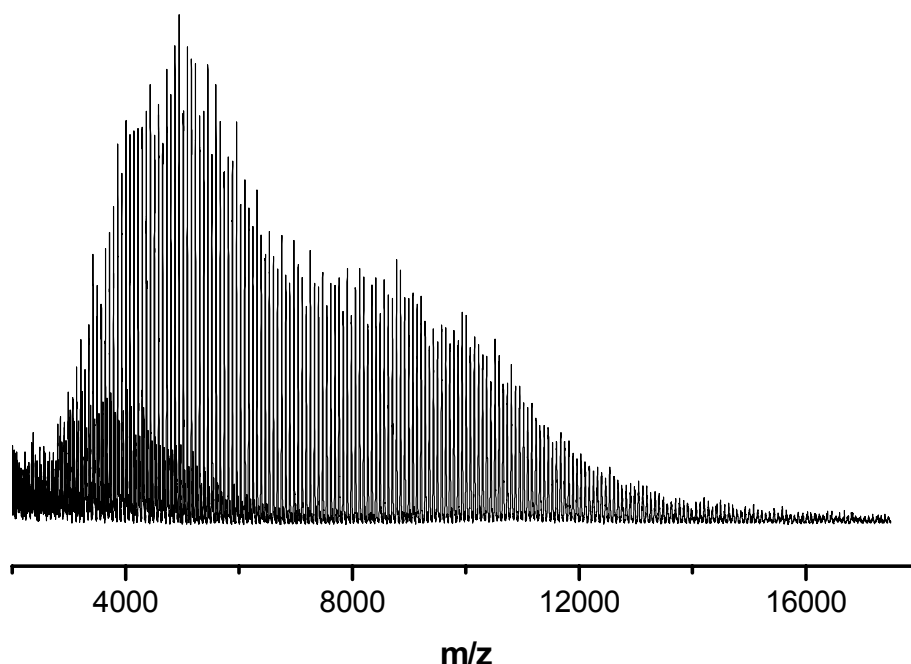


Abbildung 7.14: MALDI-TOF-MS von P(G₂₈LLA₆) (MG_{theo} = 15604 g/mol).

Bei den PG₆₈-PLA-Sternkoplymeren (vgl. Abb. 7.15) verdeutlichen sowohl die GPC- als auch die MALDI-TOF-Messungen, daß die theoretischen Molekulargewichte nicht erreicht werden konnten. Diese Beobachtung läßt sich über die sterische Abschirmung der Hydroxylgruppen im Molekülinneren des Polyglycerins erklären und bestätigt somit die bereits bei der Diskussion der NMR-Ergebnisse aufgestellte These, daß eine nahezu 100%ige Funktionalisierung des Kerns bislang nicht realisiert werden konnte. Wie die in Kapitel 7.3. beschriebenen thermischen Untersuchungen zeigten, nimmt außerdem die Flexibilität der

Polyetherstruktur durch die Funktionalisierung ab. Somit wird die sterische Unzugänglichkeit der inneren Hydroxylgruppen durch die an der Peripherie wachsenden Lactidketten weiter verstärkt.

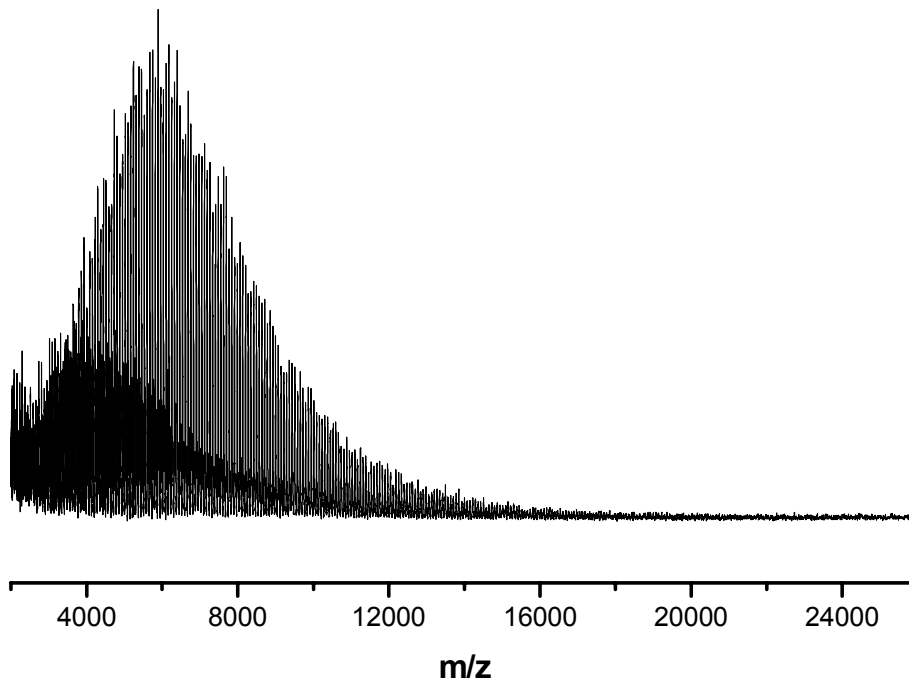


Abbildung 7.15: MALDI-TOF-MS von P(G₆₈LLA₄) ($M_{G_{theo}} = 25666$ g/mol).

7.3. Thermische Eigenschaften der Sternkoplymere

Bei der Betrachtung der thermischen Eigenschaften sind besonders die beiden folgenden Fragestellungen von Bedeutung:

(i) Wie beeinflussen die oligomeren Lactidketten in den Multiarmsternkoplymeren die Flexibilität und somit den T_g des hyperververzweigten Kernmoleküls?

Hierbei ist zu beachten, daß die Lactidketten als Spacer zwischen dem Polyglycerin und den Hydroxylgruppen angesehen können und somit die Endgruppendichte verringert wird, ohne jedoch die Anzahl der funktionellen Gruppen zu verändern.

(ii) Sind die oligomeren Lactidketten in der Lage zu kristallisieren?

Diese Fragestellung ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Anwendung der Multiarmsternkoplymere in der Medizintechnik von Interesse, da über den Kristallisationsgrad direkt die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus der Polylactidsegmente beeinflusst wird.

Wie bereits in Kapitel 1.3. beschrieben ist PLLA ein semikristallines Polymer, welches einen Glasübergang bei ca. 60°C und einen Schmelzpunkt bei ca. 180°C aufweist. Beim Polyglycerin handelt es sich aufgrund der hyperverzweigten Struktur um ein vollständig amorphes Material. Die Glasübergangstemperatur dieser hochflexiblen Polyetherstrukturen liegt zwischen -20 und -25°C.

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Multiarmsternpolymere erfolgte mittels DSC-Messungen im Temperaturbereich von -50 bis 200°C bei einer Heizrate von 10 K/min. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt.

Tabelle 7.4: Thermische Daten der PLA-Sternpolymere (Heizrate 10K/min).

Polymer	T _g [°C]	T _m [°C]	ΔH [J/g]	Bemerkungen
P(G ₂₈ LLA ₂)	11,0	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₂₈ LLA ₄)	16,9	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₂₈ LLA ₆)	22,4	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₂₈ LLA ₈)	25,5	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₂₈ LLA ₁₀)	36,9	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₆₈ LLA ₂)	21,2	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₆₈ LLA ₄)	22,9	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₆₈ LLA ₆)	26,7	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₆₈ LLA ₈)	29,8	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₆₈ LLA ₁₀)	36,0	n.k. ^{a)}	-	-
P(G ₆₈ LLA ₂₀)	44,7	130,9	5,6	Doppelpeak

a) nicht kristallin

Für alle Multiarmsternpolymere läßt sich nur ein Glasübergang beobachten, so daß es bei keiner Probe zur Phasenseparation von Kern und Armen kommt. Weiterhin ist zu erkennen, daß der T_g mit zunehmender Länge der Lactidketten von 11 auf 45°C ansteigt und sich somit dem T_g von PLLA annähert. Wie die in Abbildung 7.16 gezeigte Auftragung der Glasübergangstemperaturen gegen die mittlere Armlänge der Sternkopymere verdeutlicht, verläuft dieser Anstieg linear, so daß über die Zusammensetzung der Sternkopymere die Glasübergangstemperaturen gezielt eingestellt werden kann. Betrachtet man die Steigungen der Geraden, zeigt sich weiterhin, daß durch eine Vergrößerung des Polyglycerinkerns der Flexibilitätsverlust der hyperverzweigten Polyetherstruktur verlangsamt wird.

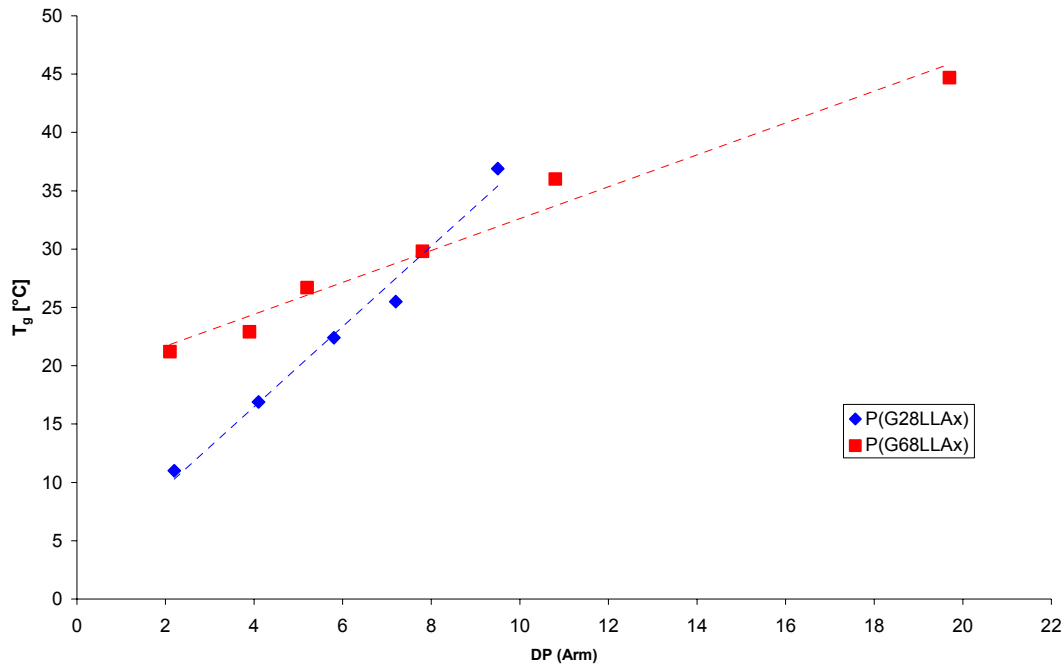


Abbildung 7.16: Auftragung der Glasübergangstemperatur gegen die mittlere Armlänge.

In Bezug auf die Kristallisationsfähigkeit ergaben die DSC-Messungen, daß es sich bei den Sterncopolymeren mit Ausnahme von P(G₆₈LLA₂₀) um amorphe Materialien handelt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die verwendeten Polyglycerinkerne vollkommen amorphe Materialien sind, ist der bei P(G₆₈LLA₂₀) beobachtete Schmelzpeak auf die Lactidketten zurückzuführen. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die oligomeren Lactidketten erst ab einem „Grenzpolymerisationsgrad“ in der Lage sind, kristalline Domänen auszubilden. Aufgrund von Literaturdaten^[112] kann davon ausgegangen werden, daß ab diesem DP_n die beobachteten Schmelztemperaturen mit zunehmender Armlänge bei gegebener Armzahl zunehmen.

7.4. Amphiphile Multiarm-Sterncopolymere als molekulare Nanokapseln

Eine interessante Eigenschaft von Dendrimeren, welche im allgemeinen auf die perfekt verzweigte Struktur der Dendrimer zurückgeführt wird, sind supramolekulare Wirt-Gast Wechselwirkungen,^[267-270] durch welche verschiedenartige Gastmoleküle im Dendrimerkern eingekapselt werden. Newkome et al.^[271] nutzten für den Einschluß von Gastmolekülen Dendrimere mit amphiphiler Kern-Schale-Struktur, welche micellartige Eigenschaften aufweisen und beschrieben somit das Konzept der „unimolekularen Micelle“. Meijer et al.^[272] beschrieben den topologischen Einschluß von Gastmolekülen in einer „dendritischen Box“.

Hierzu funktionalisierten sie Polypropylenimin-Dendrimere in Gegenwart der Gastmoleküle mit chiralen Aminosäuren. Die innerhalb der Hohlräume des Dendrimerkerns eingefangenen Gastmoleküle waren anschließend nicht mehr in der Lage, durch die dicht gepackte Schale hinaus zu diffundieren.

Während die Solubilisierung von Gastmolekülen zunächst als einzigartige Eigenschaft der strukturell perfekten Dendrimere angesehen wurde, zeigten Sunder et al.,^[273] daß amphiphile „molekulare Nanokapseln“ auf Basis hyperverzweigter Polyglycerine ebenfalls die Eigenschaften unimolekularer inverser Micellen aufweisen und hydrophile Gastmoleküle einkapseln können. Zur Synthese dieser molekularen Nanokapseln wurden die über das gesamte Molekülgerüst verteilten Hydroxygruppen der hyperverzweigten Polyglycerine mit Fettsäurechloriden partiell verestert. Somit bildet sich, wie in Abbildung 7.17 schematisch dargestellt, eine Hülle aus hydrophoben Alkylketten um die aufgrund der restlichen Hydroxylgruppen hydrophile innere Sphäre des Moleküls. Die hohe Flexibilität der Polyetherstruktur ermöglicht durch entsprechende Anordnung der Hydroxygruppen die Ausbildung einer solvatisierenden Umgebung für polare Gastmoleküle in apolaren Lösungsmitteln.

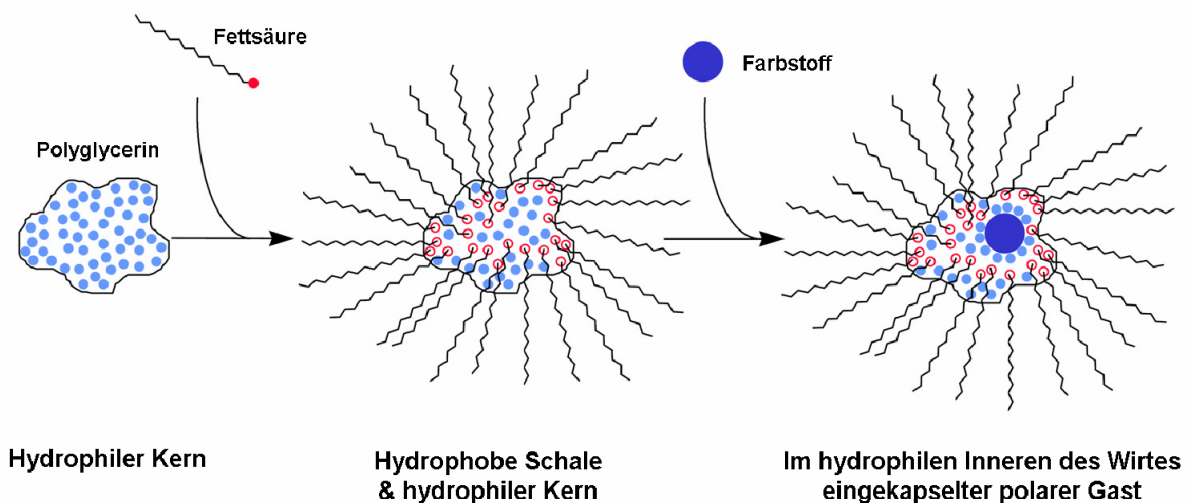


Abbildung 7.17: Synthese einer molekularen Nanokapsel auf Basis von hyperverzweigten Polyglycerin.^[255]

Die micellaren Eigenschaften der hyperverzweigten Polyglycerin-Nanokapseln werden auf die amphiphile Kern-Schale-Struktur zurückgeführt.^[273,274] Aufgrund der Vielzahl an bekannten linearen amphiphilen Polymeren und Polyseifen^[275] untersuchten Stiriba et al.^[276] den Einfluß der Polymerarchitektur auf die Ausbildung der molekularen Nanokapseln. Hierzu verglichen sie die amphiphilen hyperverzweigten Polyglycerine mit analogen linearen Strukturen. Einen Phasentransfer der wasserlöslichen Farbstoffe konnten sie nur bei den

hyperverzweigten Polymeren beobachten. Somit konnten sie nachweisen, daß der Einschluß hydrophiler Gäste auf der amphiphilen Kern-Schale-artigen Struktur der hyperverzweigten Polymere beruht.

Der Einfluß von Kern-Schale-Architekturen sowie von verzweigten Struktureinheiten auf die Ausbildung unimolekularer Micellen wurde von Schubert et al.^[277] bestätigt, indem er die Beladungskapazitäten von linearem Polyethylenglykol (PEG) mit denen eines 5-armigen sternförmigen PEG und eines sternförmigen PEG-PCL-Blockcopolymer verglich. Hierbei war nur das aus dem hydrophilen PEG-Kern und der hydrophoben PCL-Schale bestehende Blockcopolymer in der Lage im nennenswerten Umfang Gastmoleküle einzulagern. Die Biokompatibilität bzw. die Bioabbaubarkeit der verwendeten Materialien bringt diese Blockcopolymerie zudem als potentielle Wirkstoffträger ins Gespräch.

Die Hydrophobisierung der hydrophilen Polyglycerinstruktur durch Anbindung der Lactidarme sollte in Analogie zu den fettsäurefunktionalisierten Polyglycerinen zur Ausbildung amphiphiler Kern-Schale-Strukturen führen. Somit sollten die synthetisierten PG-PLA-Sternkopolymerie die strukturellen Voraussetzungen für den Einschluß ionischer Gastmoleküle erfüllen und diese somit von der wäßrigen in eine apolare Phase überführen. Die Untersuchung des Phasentransfers erfolgte mit Hilfen der wasserlöslichen Farbstoffe Methylorange, Bengalrosa und Kongorot deren Strukturen in Abbildung 7.18 gezeigt sind.

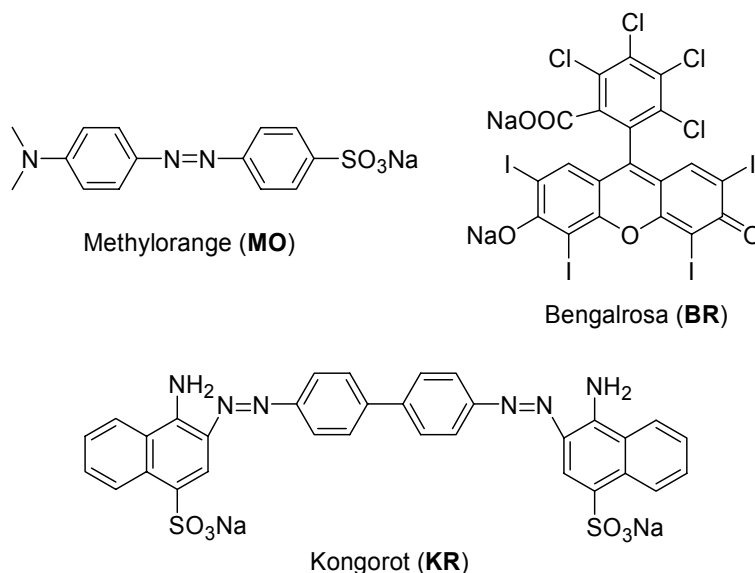


Abbildung 7.18: Strukturen der verwendeten wasserlöslichen Farbstoffe.

Die Verwendung von Farbstoffmolekülen ermöglicht ohne großen apparativen Aufwand eine qualitative Aussage über das Einschlußvermögen amphiphiler Kern-Schale-Strukturen, indem jeweils 4 ml einer wäßrigen Farbstofflösung mit 4 ml der in Chloroform gelösten Polymere

unterschichtet und manuell geschüttelt wurden. Nach der Phasentrennung wurde die auftretende Färbung der einzelnen Phasen beobachtet. Bei den auf PG₂₈ basierenden Sternkopopolymeren konnte in sämtlichen Polymer/Farbstoff-Kombinationen keine Verfärbung der Chloroformphase beobachtet werden, während es bei Verwendung der PG₆₈-PLA-Sternkopopolymere zum sichtbaren Phasentransfer von Methylorange und Bengalrosa kommt (Abbildung 7.19). Die Ergebnisse der durchgeführten Solubilisierungsversuche sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

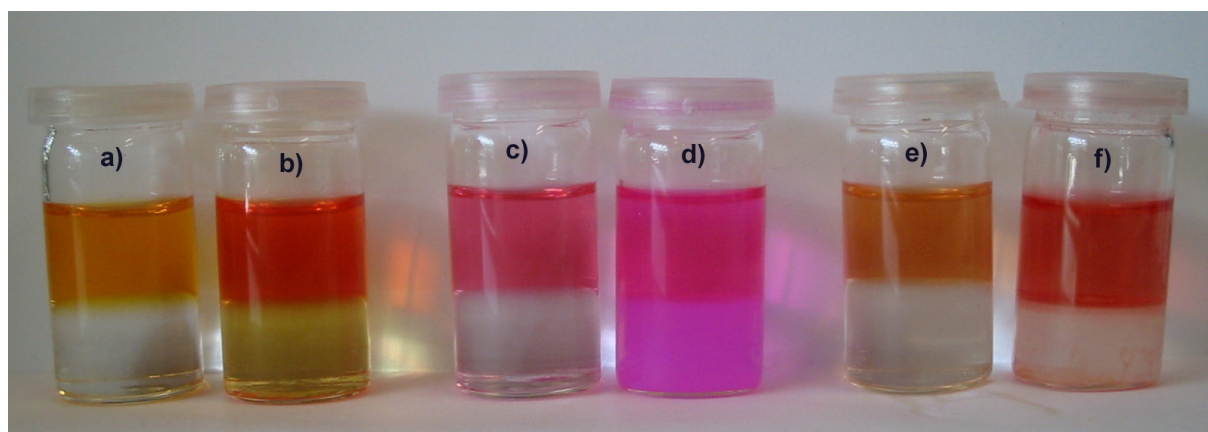


Abbildung 7.19: Transportversuche mit P(G₆₈LLA₁₀) a) Methylorange/CHCl₃; b) Methylorange/CHCl₃ + Polymer; c) Bengalrosa/CHCl₃; d) Bengalrosa/CHCl₃ + Polymer; e) Kongorot/CHCl₃ und f) Kongorot/CHCl₃ + Polymer.

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der Solubilisierungsversuche.

Probe	MO		BR		KR	
	H ₂ O-Phase	CHCl ₃ -Phase	H ₂ O-Phase	CHCl ₃ -Phase	H ₂ O-Phase	CHCl ₃ -Phase
Blindprobe	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₂₈ LLA ₂)	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₂₈ LLA ₄)	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₂₈ LLA ₆)	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₂₈ LLA ₈)	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₂₈ LLA ₁₀)	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₆₈ LLA ₂)	orange	farblos	rosa	farblos	rot	farblos
P(G ₆₈ LLA ₄)	orange	gelb	rosa	rosa	rot	farblos
P(G ₆₈ LLA ₆)	orange	gelb	rosa	rosa	rot	farblos
P(G ₆₈ LLA ₈)	orange	gelb	rosa	rosa	rot	farblos
P(G ₆₈ LLA ₁₀)	orange	gelb	rosa	rosa	rot	farblos
P(G ₆₈ LLA ₂₀)	orange	farblos	rosa	rosa	rot	farblos

Die Beobachtung, daß die auf PG_{28} basierenden Sternkopopolymere keinen Phasentransfer ermöglichen, läßt sich durch den Funktionalisierungsgrad des PG_{28} -Kerns (vgl. Kap. 7.2.2.), welcher anhand der NMR-Untersuchungen 95 – 100% beträgt, erklären. Somit zeigt sich in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Sunder^[273], daß ein Funktionalisierungsgrad von über 93% die Hydrophilie in der inneren Molekülsphäre sowie die Flexibilität der Polyetherstruktur soweit reduziert, daß die Ausbildung einer solvatisierenden Umgebung für polare Gastmoleküle in einem apolaren Lösungsmittel nicht mehr möglich ist.

Bei den ausgehend vom PG_{68} synthetisierten Sternkopolymeren deuteten die NMR-Untersuchungen auf einen geringeren Funktionalisierungsgrad hin. Diese Ergebnisse werden durch die Solubilisierungsversuche mit Methylorange und Bengalrosa bestätigt, da diese Farbstoffe durch die Sternpolymere in die apolare Phase transferiert werden. Aus diesen Versuchen läßt sich außerdem erkennen, daß die Lactidarme mindestens einen Polymerisationsgrad von 4 aufweisen müssen, um „molekulare Nanokapseln“ auszubilden. Wie die in Abbildung 7.20 gezeigten UV/VIS-Absorptionskurven verdeutlichen, hängt die Menge der transferierten Gastmoleküle allerdings auch von der Konzentration des Farbstoffes in der wäßrigen Lösung ab, da es sich bei dem Phasentransfer um einen Gleichgewichtsprozeß handelt.

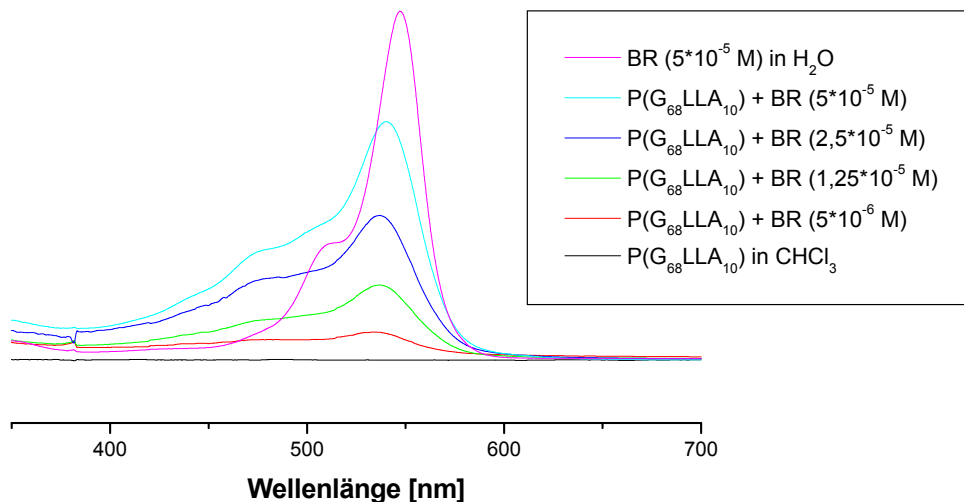


Abbildung 7.20: UV/Vis-Absorptionen von $\text{P}(\text{G}_{68}\text{LLA}_{10})$ in CHCl_3 nach Phasentransfer mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von Bengalrosa in Wasser.

Auffallend ist allerdings, daß im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Systemen kein Phasentransfer von Kongorot zu beobachten ist, selbst wenn hochkonzentrierte Farbstoff- bzw. Polymerlösungen eingesetzt werden. Möglicherweise ist dieser Effekt mit der

stäbchenförmigen und unflexiblen Molekülstruktur des Kongorots im Zusammenspiel mit der mangelnden Flexibilität der Sterncopolymere zu erklären, so daß sich die freien OH-Gruppen nicht in passender Weise anordnen können.

7.5. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, das definierte Multiarmsternpolymere mit Hilfe der „core-first“-Methode ausgehend von hyperverzweigtem Polyglycerin zugänglich sind. Hierbei fungieren die Hydroxylendgruppen des Polyglycerins als Initiatoren in der Lactidpolymerisation. Der Polymerisationsgrad der Lactidarme läßt sich über das Verhältnis der OH-Gruppen zum Lactid gezielt einstellen. Bereits die Anbindung oligomerer Lactidketten führt zu drastischen Änderungen im Lösungsverhalten und bei den thermischen Eigenschaften der hyperverzweigten Polyetherstruktur.

Mit Versuchen zur supramolekularen Einlagerung von polaren Gastmolekülen und dem damit einhergehenden Phasentransfer dieser Gäste in ein apolares Lösungsmittel konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei diesen Sterncopolymeren um amphiphile Kern-Schale-Strukturen handelt. Allerdings muß noch geklärt werden, ob die Solubilisierung polarer Gäste durch die Sterncopolymeren auf die Bildung solubilisierender Assoziate oder auf das Vorliegen unimolekularer inverser Micellen zurückzuführen ist. Die beobachteten Ergebnisse lassen gegebenenfalls die Möglichkeit zu, diese vollständig biokompatiblen Sterncopolymere als Trägermaterial für die kontrollierte und gezielte Langzeitfreisetzung von Wirkstoffen zu verwenden.

8. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese verzweigter Copolymerstrukturen auf der Basis von Milchsäure. Über die Kombination der AB-Ringöffnungspolymerisation (ROP) des Dilactids mit der AB₂-Polykondensation symmetrischer Bishydroxy-Carbonsäuren waren langketten- und hypervverzweigte Polylactidcopolyester zugänglich, wobei der Verzweigungsgrad über das Verhältnis der Monomere gezielt variiert werden konnte. Weiterhin wurde ausgehend von hypervverzweigtem Polyglycerin in einer „core-first“ Strategie erstmals PLA-Multiarmsterne aufgebaut. Der kontrollierte Aufbau verzweigter Polymerarchitekturen ist vor allem von Interesse, um Materialeigenschaften der Polymere maßzuschneidern.

8.1. Synthese verzweigter Lactidcopolyester

Im Rahmen dieser Arbeit sollten (hyper-)verzweigte Polylactidcopolyester mit gezielt variiertem Verzweigungsgrad synthetisiert werden. Wie in Abbildung 8.1 schematisch dargestellt, sind die verzweigten Copolyester über die Kombination der Ringöffnungspolymerisation (ROP) des zyklischen AB-Monomers Lactid mit der Polykondensation geeigneter AB₂-Monomere zugänglich. Hierbei ist zu beachten, daß die B-Gruppen des AB₂-Monomers in Kombination mit dem verwendeten Katalysator die ROP des Lactids initiieren. In Bezug auf die Variation des Verzweigungsgrads ist weiterhin, wie die von Hölter et al. durchgeführte theoretische Betrachtung von AB/AB₂-Systemen zeigt,^[146] der statistische und stöchiometrische Einbau der Comonomere notwendig.

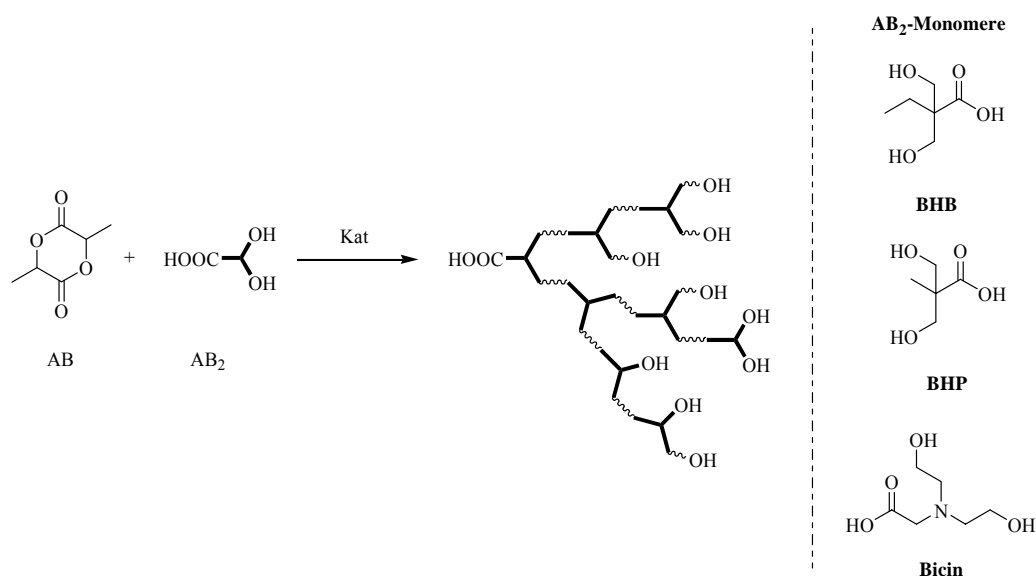


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Synthese verzweigter Polylactidcopolyester über die kombinierte AB-ROP/AB₂-Copolykondensation.

Als AB₂-Monomere wurden die in Abbildung 8.1 gezeigten symmetrischen Bishydroxycarbonsäuren 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Buttersäure (BHB), 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Propionsäure (BHP) und N,N-Bis(hydroxyethyl)-Glycin (Bicin) verwendet.

Die synthetisierten Copolyester P(LLA_x-co-BHB_y) (**PLL_Bx**), P(LLA_x-co-BHP_y) (**PLL_Px**) und P(LLA_x-co-Bicin_y) (**PLL_Gx**) sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

Die Bestimmung des Einbauverhaltens der Comonomere und somit der Zusammensetzung der Copolyester erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die in Abbildung 8.2 gezeigte Auftragung des durch die Monomerzusammensetzung der Reaktionsmischung erwarteten AB₂-Anteils im Copolyester gegen den tatsächlich stattgefundenen Einbau verdeutlicht, daß die Copolymerisation in allen Fällen stöchiometrisch abläuft. Der für die gezielte Variation des Verzweigungsgrads vorausgesetzte statistische Einbau der Comonomere konnte belegt werden, indem über den gesamten Reaktionsverlauf im Abstand von je 1 h Proben für ¹H-NMR-Messungen genommen wurden. Die Auswertung der Spektren ergibt z.B. im Fall von PLLB95, daß zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zwischen 94,7 und 95,2% Lactid im Copolyester eingebaut wurden. Somit entspricht die Zusammensetzung der Copolyester über den gesamten Reaktionsverlauf dem eingestellten Comonomerverhältnis.

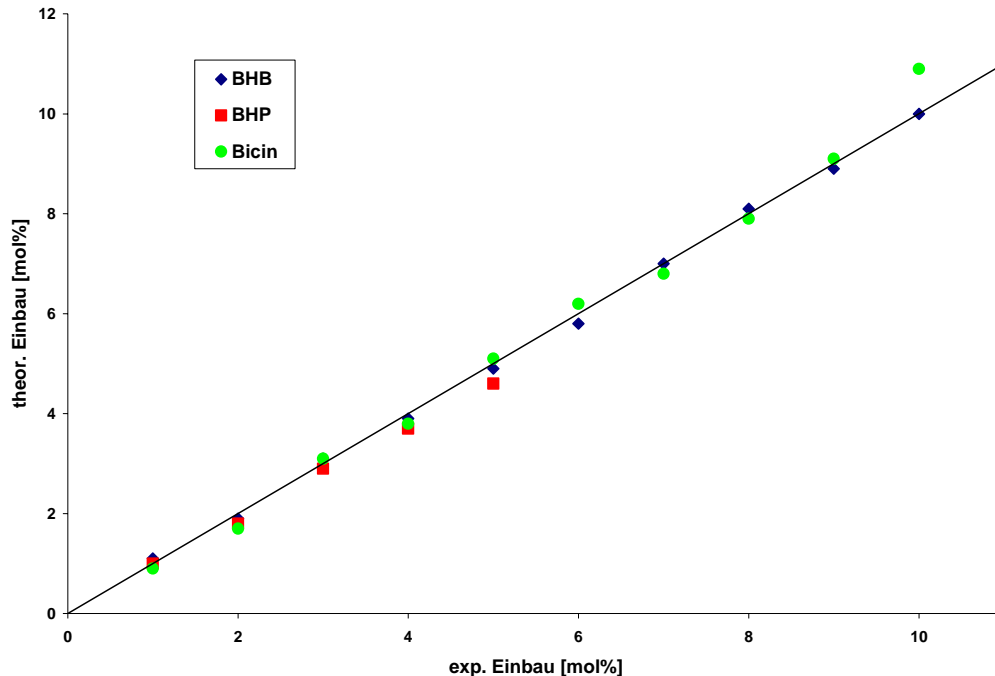


Abbildung 8.2: Auftragung des theoretisch erwarteten Einbaus der AB₂-Monomere gegen den experimentell stattgefundenen Einbau in die Copolyester.

Tabelle 8.1: Übersicht über die Copolyester PLLB, PLLP und PLLG.

Polymer	AB ₂ -Anteil [%]		DB		M _n ^{a)} [g/mol]	M _w ^{a)} [g/mol]	M _w /M _n
	theor.	exp. ^{b)}	theor.	exp. ^{b)}			
PLL99	1	1,1	0,02	0,022	19200	22600	1,18
PLL98	2	1,9	0,038	0,037	7800	10400	1,33
PLL97	3	3,1	0,057	0,058	4000	5800	1,45
PLL96	4	3,9	0,074	0,072	2300	3600	1,57
PLL95	5	4,9	0,091	0,089	1700	2600	1,53
PLL94	6	5,8	0,107	0,104	1500	2700	1,80
PLL93	7	7,0	0,122	0,122	530	940	1,77
PLL92	8	8,1	0,137	0,139	430	720	1,67
PLL91	9	8,9	0,152	0,150	330	490	1,48
PLL90	10	10,0	0,165	0,165	310	490	1,58
PLL80	20	19,6	0,278	0,274	630	980	1,56
PLL70	30	27,9	0,355	0,341	480	800	1,67
PLL60	40	36,2	0,408	0,390	240	280	1,17
PLL50	50	44,1	0,444	0,425	260	280	1,08
PLLP99	1	1,0	0,02	0,02	9100	18000	1,98
PLLP98	2	1,8	0,038	0,035	5200	12900	2,48
PLLP97	3	2,9	0,057	0,055	2600	6000	2,31
PLLP96	4	3,7	0,074	0,069	2100	4200	2,00
PLLP95	5	4,6	0,091	0,084	1900	3700	1,95
PLLG99	1	0,9	0,02	0,018	14100	27400	1,94
PLLG98	2	1,7	0,038	0,033	7900	13000	1,65
PLLG97	3	3,1	0,057	0,058	5900	9500	1,61
PLLG96	4	3,8	0,074	0,071	5300	7700	1,45
PLLG95	5	5,1	0,091	0,092	5000	7400	1,48
PLLG94	6	6,2	0,107	0,110	5400	7300	1,35
PLLG93	7	6,8	0,122	0,119	6000	8000	1,33
PLLG92	8	7,9	0,137	0,136	5400	6900	1,28
PLLG91	9	9,1	0,152	0,153	5300	6800	1,28
PLLG90	10	10,9	0,165	0,177	4400	7100	1,61

a) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); b) mittels ¹H-NMR bestimmt.

Die Betrachtung der mittels GPC-Messungen bestimmten Molekulargewichte (s. Tabelle 8.1) zeigt eine deutliche Abnahme der Molmasse mit zunehmendem Verzweigungsgrad, so daß bei den hochverzweigten Proben anscheinend nur Oligomere vorliegen. Allerdings muß hierbei beachtet werden, daß es bei GPC-Messungen verzweigter Polymere zur Unterschätzung der ermittelten Molmassen kommen kann. Die zusätzlich durchgeführte Charakterisierung der Molekulargewichte mittels Dampfdruckosmose und MALDI-TOF-MS belegt auch in dem Fall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten verzweigten Copolyester, daß zumindest bei den Copolyestern P(LLA_x-co-BHB_y) und P(LLA_x-co-BHP_y) die GPC-Messungen das tatsächliche Molekulargewicht deutlich unterschätzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß über die vorgestellte Synthesestrategie verzweigte Copolyester kontrolliert zugänglich sind. Allerdings gilt es noch das Problem der Molekulargewichtsbestimmung in den Griff zu bekommen, da die möglichst genaue Kenntnis der absoluten Molmassen für die Interpretation der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen notwendig ist. Möglicherweise können hier zweidimensionale GPC-HPLC Experimente Aufschluß geben, welche zurzeit in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Kunststoffinstitut Darmstadt durchgeführt werden.

8.2. Neue Katalysatoren in der Lactidpolymerisation

Trotz der Zulassung als Nahrungsergänzungsmittel durch die amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) ist das in der industriellen Lactidpolymerisation genutzte Sn(Oct)₂ toxisch nicht unbedenklich, so daß die 2000 von zwei japanischen Arbeitsgruppen beschriebenen neuen hochaktiven und bislang als nicht toxisch eingestuften Veresterungskatalysatoren HfCl₄(THF)₂^[161] und Diphenylammoniumtriflat (DPAT)^[162] in der Lactidpolymerisation getestet sowie die erzielten Ergebnisse mit Sn(Oct)₂-katalysiertem Polylactid verglichen werden sollten.

Die Homopolymerisation von L-Lactid lief sowohl in Gegenwart von HfCl₄(THF)₂ als auch von DPAT ab. Allerdings finden sich im Vergleich zur Sn(Oct)₂-katalysierten Lactidpolymerisation bei den beiden neuen Katalysatoren einige Nachteile. So konnten trotz vergleichsweise hoher Katalysatorkonzentrationen sowie deutlich längeren Reaktionszeiten zahlenmittlere Molekulargewichte von maximal 10.000 g/mol erreicht werden. Bei Verwendung von DPAT als Katalysator beobachtet man weiterhin eine deutliche Tendenz zu Umesterungen, wodurch die Molekulargewichtsverteilung der Polymere deutlich zunimmt.

Zwar läßt sich in Gegenwart von $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ kein Hinweis auf das Auftreten von Umesterungen der linearen Esterbindungen finden, allerdings kommt es, wie die Signalmuster der in Abbildung 8.3 gezeigten Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren verdeutlichen, zur Racemisierung des Stereozentrums.

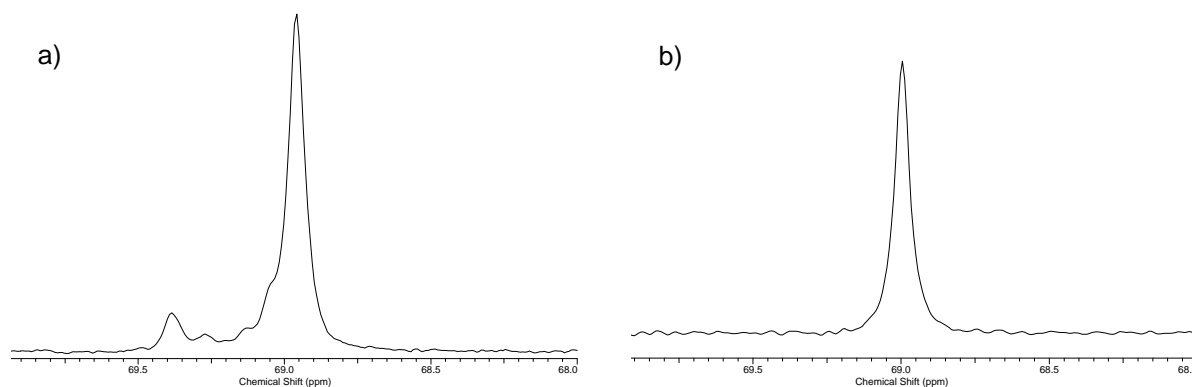


Abbildung 8.3: Ausschnitt (68-70 ppm) aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum eines mittels a) $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ bzw. b) DPAT synthetisierten Polyactids.

$\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ und DPAT wurden ebenfalls in der verzweigenden AB-ROP/AB₂-Polykondensation als Katalysatoren eingesetzt. Es zeigte sich, daß die Copolymerzusammensetzung und somit der Verzweigungsgrad sowie die mittlere lineare Segmentlänge der Copolyester über das Verhältnis der Comonomere in Analogie zu den Ergebnissen der $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten Copolymerisation gezielt gesteuert werden kann. Bei der Betrachtung der mittels GPC bestimmten Molekulargewichte ist bemerkenswert, daß die Molmassen bei den Hf-katalysiert hergestellten Copolyestern nicht mit zunehmendem Verzweigungsgrad abnehmen.

Obwohl die getesteten Katalysatoren sich – trotz ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit – aufgrund ihrer im Vergleich zum kommerziell genutzten $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ deutlich geringeren Aktivitäten in der Lactidpolymerisation nicht durchsetzen werden, kann vor allem das $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ für polymeranaloge Reaktionen an Polyestern von Interesse sein, da dieser Katalysator lineare Esterverknüpfungen offensichtlich nicht umestert.

Tabelle 8.2: Übersicht über die mittels Hf- bzw. DPAT-Katalyse synthetisierten Polymere.

Polymer	AB ₂ -Anteil [%]		DB		M _n ^{a)}	M _w ^{a)}	M _w /M _n ^{a)}
	theor.	exp. ^{b)}	theor.	exp. ^{b)}	[g/mol]	[g/mol]	
PLLA _(Hf)	0	0	0	0	8100	14300	1,77
PLLB99 _(Hf)	1	0,8	0,02	0,016	3300	8100	2,45
PLLB98 _(Hf)	2	2,1	0,038	0,040	3000	6500	2,17
PLLB97 _(Hf)	3	2,8	0,057	0,053	3700	6600	1,78
PLLB96 _(Hf)	4	3,9	0,074	0,072	3300	6600	2,00
PLLB95 _(Hf)	5	4,7	0,091	0,086	3200	6700	2,09
PLLA _(DPAT)	0	0	0	0	9400	21500	2,29
PLLB99 _(DPAT)	1	1,1	0,02	0,021	6200	16100	2,60
PLLB98 _(DPAT)	2	2,1	0,038	0,040	4600	11700	2,54
PLLB97 _(DPAT)	3	2,9	0,057	0,055	3100	8600	2,77
PLLB96 _(DPAT)	4	4,1	0,074	0,076	2600	7200	2,77
PLLB95 _(DPAT)	5	5,2	0,091	0,094	2100	5900	2,81

a) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); b) mittels ¹H-NMR bestimmt.

8.3. Kristallisation und Morphologie verzweigter Polyactidcopolyester

PLLA sowie PDLA sind teilkristalline Polymere deren Kristallisationsfähigkeit bereits durch eine geringe Anzahl an stereochemische „Störstellen“ deutlich beeinflusst wird. So führt das Auftreten von Racemisierung des Stereozentrums während des Polymerisationsprozesses oder alternativ die Copolymerisation von L-Lactid mit D-Lactid bzw. *meso*-Lactid zu reduzierten Kristallisationsgraden und letztendlich zu vollständig amorphen Materialien. Die mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie (DSC) durchgeführten Untersuchungen des thermischen Verhaltens der verzweigten Copolyester zeigten erwartungsgemäß, daß bereits bei niedrigen Verzweigungsgraden die Kristallisationsfähigkeit deutlich abnimmt. Zur Verdeutlichung dieser Aussage ist in Abbildung 8.4 die Auftragung der Schmelztemperaturen gegen den Anteil an möglichen „Störstellen“ im Polymer aufgetragen.

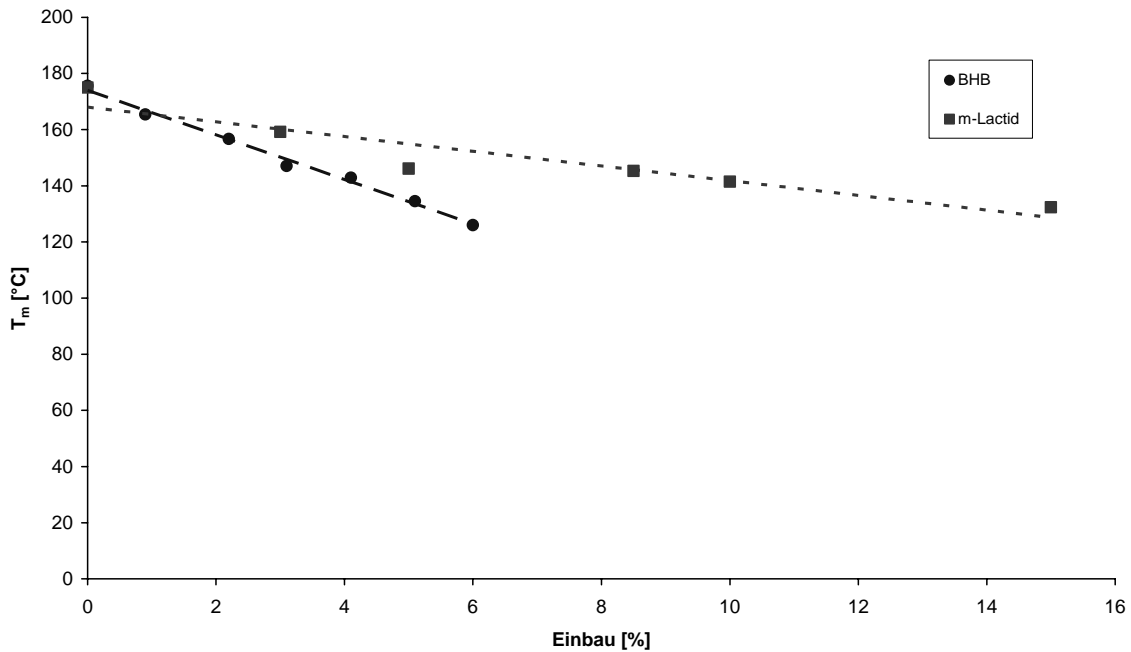


Abbildung 8.4: Vergleich des Einflusses der „Störstellen“ BHB und meso-Lactid^[25] auf die Schmelztemperatur von Poly(L-Lactid).

Da die Kenntnis des Kristallisationsverhaltens für Verarbeitungsprozesse notwendig ist und da der Kristallisationsgrad sowie die Morphologie die mechanischen Eigenschaften und die Bioabbaubarkeit der Materialien beeinflussen, wurden das Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad detailliert untersucht. Mit Hilfe lichtmikroskopischer Untersuchungen konnten die Nukleierungs- und Wachstumsraten der verzweigten Copolyester bestimmt werden. Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Copolyester die Nukleierungsrate deutlich abnimmt und folglich die Sphärolithgröße zunimmt. Bei der Betrachtung der Wachstumsraten findet sich zunächst eine Beschleunigung durch den Einbau von Verzweigungen, welcher wohl auf die Abnahme der Schmelzviskosität zurückzuführen ist. Mit zunehmendem DB kommt es dann allerdings zu der erwarteten Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit.

Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Morphologie von verzweigten Polylactiden konnte durch Beobachtungen im Lichtmikroskop und durch AFM-Messungen untersucht und mittels SAXS- und WAXS-Messungen bestätigt werden. Auffallend war hierbei, daß mit ansteigendem Verzweigungsgrad der Copolyester die Ordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe bei geeigneten Kristallisationstemperaturen zunimmt. Dieses Verhalten läßt sich auf den Rückgang der Sekundärnukleierung an bereits bestehenden Lamellen sowie auf die Wachstumsraten zurückführen, wodurch es letztendlich zur Verbreiterung der einzelnen Lamellen mit zunehmendem DB kommt. Die Zunahme der lamellaren Ordnung kann bis zur

Ausbildung einkristalliner Strukturen führen. Im Gegensatz zur Lamellenbreite nimmt die aus den AFM- und zusätzlichen SAXS-Messungen ermittelte Lamellendicke mit zunehmendem Verzweigungsgrad linear ab. WAXS-Messungen zeigten, daß durch den Einbau von Verzweigungen keine Änderung in der Kristallstruktur auftritt, sondern diese durch Gitterdefekte nur aufgeweitet wird.

1987 wurde von Ikada et al.^[204] erstmals die Stereokomplexbildung als Folge der racemischen Cokristallisation von PLLA und PDLA beschrieben, wobei eine Erhöhung des Schmelzpunkts von 180°C auf 230°C beobachtet wurde. Im Rahmen dieser Arbeit ermöglichten die verzweigten Polylactidcopolyester Untersuchungen zur Stereokomplexbildung zwischen verzweigten PLLB-Copolyestern und linearem PDLA. Hierzu wurden die verzweigten PLLB-Copolyester im Verhältnis 1 zu 1 mit dem PDLA aufgeschmolzen und bei 145°C aus der Schmelze kristallisiert. Wie die in Abbildung 8.5 gezeigte Auftragung der Schmelztemperaturen der kristallisierten Mischungen verdeutlicht, bildeten sich in allen Fällen Stereokomplexe aus, wobei die Schmelztemperaturen mit abnehmendem Verzweigungsgrad ansteigen. Ein bemerkenswertes Ergebnis ist hierbei der Einbau des amorphen PLLB90 in den Stereokomplex mit PDLA.

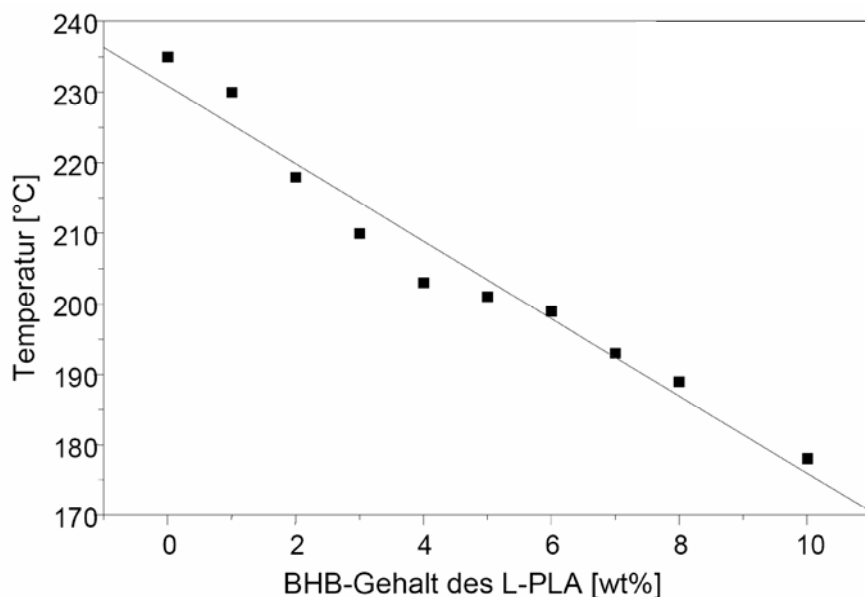


Abbildung 8.5: Auftragung der Schmelztemperaturen der Stereokomplexe gegen den BHB-Gehalt der PLLB-Copolyester.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der racemischen Kristallisation von PLLA und PDLA ist das Auftreten von dreieckigen Einkristallstrukturen. Mittels AFM-Messungen

konnte die Ausbildung dieser Dreiecksstrukturen für die Stereokomplexe aus PDLA und PLLB beobachtet werden. Ebenfalls bestätigen die mittels WAXS erhaltenen Beugungsmuster die Bildung der Stereokomplexe.

8.4. Blends aus PLLA und verzweigten Polylactidcopolyestern

Eine wichtige Methode zur Modifizierung bzw. Kombination der Eigenschaften von Polymeren ist die Herstellung von Polymermischungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Blends aus linearem PLLA und den verzweigten Polylactidcopolyestern hergestellt.

Das Mischungsverhalten der Blends aus linearem PLLA und den verzweigten Copolyestern wurde mit Hilfe thermischer (DSC, DMTA) Methoden untersucht. Hierbei gilt eine einzige – gegebenenfalls zusammensetzungsabhängige – Glasstemperatur als eindeutiger Hinweis für einen thermodynamisch homogenen, einphasigen Blend. Wie anhand der in Tabelle 6.3 zusammengefaßten thermischen Eigenschaften ersichtlich ist, wurde mit beiden Methoden für alle Blends ein Glasübergang beobachtet, was auf die Homogenität der hergestellten Blends hindeutet.

Tabelle 6.3: Thermische Eigenschaften der Polylactidblends.

Blend	$T_{g(\text{DMTA})}$ [°C]	$T_{g(\text{DSC})}$ [°C]	$T_{g(\text{theo})}^{\text{a)}$ [°C]	T_m [°C]	ΔC_p [J/g]
PLLA/PLLB98-90/10	62,3	62,0	63,6	180,4	0,575
PLLA/PLLB98-70/30	59,7	59,2	60,8	174,5	0,514
PLLA/PLLB98-50/50	62,0	60,8	58,2	176,6	0,581
PLLA/PLLB95-90/10	62,3	61,9	62,9	181,2	0,586
PLLA/PLLB95-70/30	57,6	57,6	58,7	173,7	0,585
PLLA/PLLB95-50/50	47,7	51,0	54,6	168,4	0,639
PLLA/PLLB90-90/10	66,4	56,1	59,9	174,6	0,587
PLLA/PLLB90-70/30	51,2	51,4	49,9	171,6	0,688
PLLA/PLLB90-50/50	39,5	28,2	40,3	154,5	0,629

a) berechnet nach Wood^[247] (vgl. Gleichung 6.1).

Die Kompatibilität der Blendkomponenten ließ sich mittels AFM-Charakterisierungen an abgeschreckten Schmelzen der Blends visualisieren. So zeigten alle AFM-Messungen von

vollständig amorphen Proben der Blends die homogene, einphasige Struktur der Polymermischungen an (Abbildung 8.6).

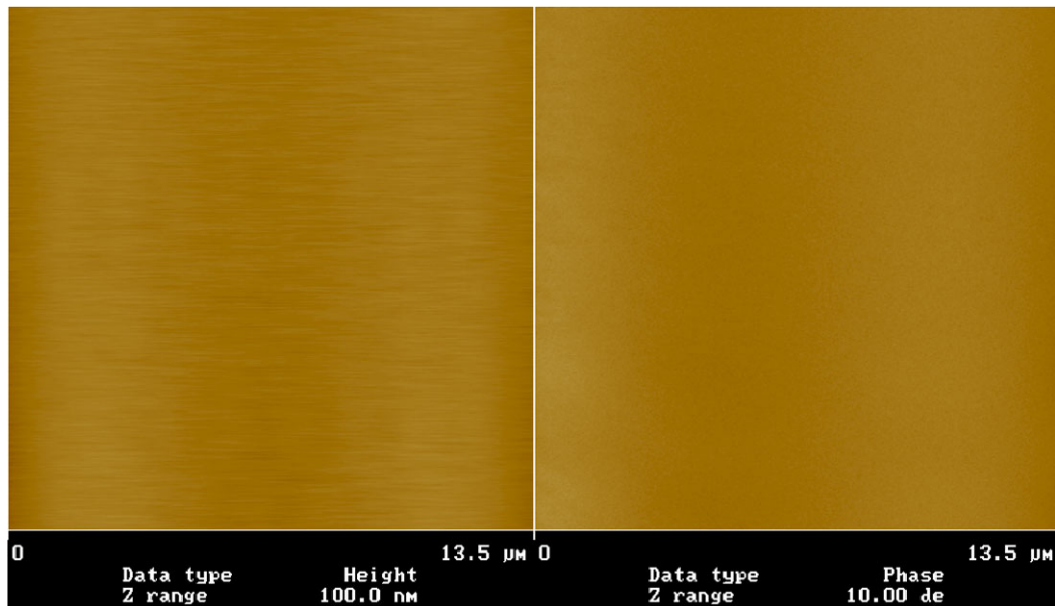


Abbildung 8.6: Mikrotomierte Probe (Bulk-Morphologie) einer abgeschreckte Schmelze von PLLA/PLLB90-50/50 (links wird das Höhenbild und rechts das Phasenbild gezeigt; die Aufnahmen erfolgten im tapping-mode).

Bei der Kristallisation der PLLA/PLLB-Blends findet keine makroskopische Entmischung statt. Der verzweigte Copolyester kokristallisiert mit dem PLLA, während sich das amorphe PLLB90 in den zwischenlamellaren Bereichen anordnet. Die Viskosität der Blends beeinflusst den Kristallisationsprozeß entscheidend. So wird bedingt durch die Viskositätsabnahme eine Steigerung der Kristallisationsgeschwindigkeit gegenüber der des PLLA beobachtet, so daß sich hauptsächlich die für das PLLA typische Morphologie dicht gepackter, ungeordneter Sphärolithe finden lassen.

Die mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften der PLLA/PLLB-Blends lassen sich über den Verzweigungsgrad des verwendeten Copolyesters sowie über die Zusammensetzung des Blends beeinflussen. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit durch die Mischung von PLLA mit den verzweigten PLLB-Copolyestern biokompatible Blends mit den für die gewünschte Anwendung nötigen mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften herzustellen

8.5. PLA-Sterne auf Basis hyperverzweigter Polyglycerinkerne

Auf der Basis von hyperverzweigtem Polyglycerin wurden in einer „core-first“ Strategie erstmals PLA-Multiarmsterne (vgl. Abbildung 8.7) synthetisiert. Hierbei fungieren die Hydroxylendgruppen des Polyglycerins als Initiatoren in der Lactidpolymerisation. Der Polymerisationsgrad der Lactidarme läßt sich über das Verhältnis der OH-Gruppen zum Lactid gezielt einstellen. Die synthetisierten Sternpolymere sind in Tabelle 8.4 zusammengefaßt.

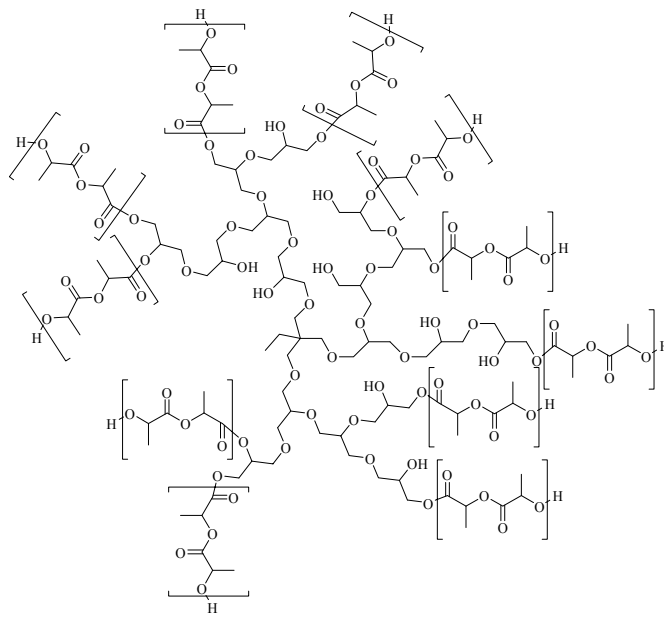


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung eines Poly(lactid)sterns auf Basis von hyperverzweigtem Polyglycerin.

Die erfolgreiche Anbindung des Lactids an das Polyglycerin konnte NMR-spektroskopisch eindeutig belegt und der Polymerisationsgrad der Lactidketten berechnet werden. Allerdings gelang über die beobachteten Resonanzmuster keine eindeutige Bestimmung des Funktionalisierungsgrads der Polyglycerinkerne. Anhand von zweidimensionalen NMR-Experimenten kann allerdings davon ausgegangen werden, daß PG₂₈ zu über 97% funktionalisiert ist, während beim PG₆₈ der erzielte Funktionalisierungsgrad unter 90% liegt. Die gemessenen Molekulargewichtsverteilungen sind kleiner als 1,6 und belegen somit die kontrollierte Anbindung des Lactids an den Polyglycerinkern.

Tabelle 8.4: Übersicht über die Sterncopolymere.

Polymer	DP _{n(theo)}	DP _{n(exp)}	MG _{theo}	M _n ^{a)}	M _n ^{b)}	M _w /M _n ^{b)}
			[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]	
P(G ₂₈ LLA ₂)	2	2,2	6668	7100	2200 ^{c)}	1,91
P(G ₂₈ LLA ₄)	4	4,1	11136	11400	7300	1,33
P(G ₂₈ LLA ₆)	6	5,8	15604	15200	11900	1,23
P(G ₂₈ LLA ₈)	8	7,2	20072	18300	14300	1,16
P(G ₂₈ LLA ₁₀)	10	9,5	24540	23400	18200	1,15
P(G ₆₈ LLA ₂)	2	2,1	15433	(15900)	4900	1,53
P(G ₆₈ LLA ₄)	4	3,9	25666	(25200)	8600	1,58
P(G ₆₈ LLA ₆)	6	5,2	35900	(31800)	11200	1,42
P(G ₆₈ LLA ₈)	8	7,8	46133	(45300)	12000	1,44
P(G ₆₈ LLA ₁₀)	10	10,8	56366	(60500)	16000	1,34
P(G ₆₈ LLA ₂₀)	20	19,7	107532	(106000)	26500	1,21

a) aus ¹H-NMR berechnet unter Annahme eines Funktionalisierungsgrads von 100%; b) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen); c) VPO in CHCl₃; M_n = 6200 g/mol.

Die Hydrophobisierung der hydrophilen Polyglycerinstruktur durch Anbindung der Lactidarme sollte in Analogie zu den fettsäurefunktionalisierten Polyglycerinen^[273] zur Ausbildung amphiphiler Kern-Schale-Strukturen führen. Somit sollten die synthetisierten PG-PLA-Sterncopolymere die strukturellen Voraussetzungen für den Einschluß ionischer Gastmoleküle erfüllen und diese somit von der wässrigen in eine apolare Phase überführen. Solubilisierungsversuche mit wasserlöslichen Farbstoffen zeigten, daß es bei den auf den PG₂₈-Kern basierenden Sterncopolymeren zu keinem Phasentransfer kommt. Diese Beobachtung läßt sich auf den hohen Funktionalisierungsgrad sowie die Größe des hydrophilen Kerns zurückführen. Dagegen kommt es bei der Verwendung der PG₆₈-PLA-Sterncopolymere zum sichtbaren Phasentransfer von Methylorange und Bengalrosa (vgl. Abbildung 8.8) in die Chloroformphase. Hier liegen im Molekülinneren aufgrund des geringeren Funktionalisierungsgrads noch genügend freie Hydroxylgruppen vor, um den Farbstoff einzulagern.

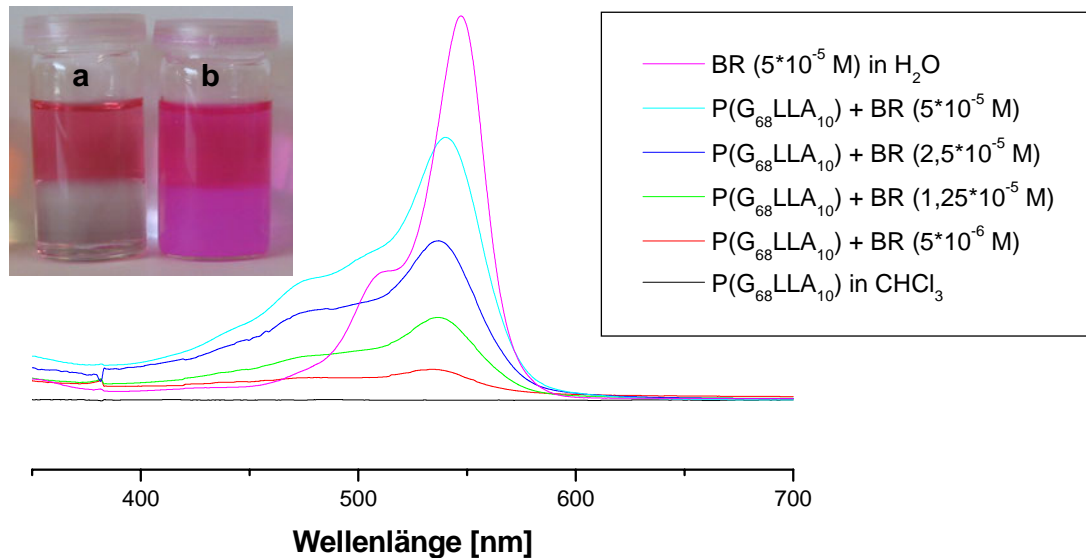


Abbildung 8.8: UV/Vis-Absorptionen von $P(G_{68}LLA_{10})$ in $CHCl_3$ nach Phasentransfer mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von Bengalrosa in Wasser.

Allerdings muß noch geklärt werden, ob die Solubilisierung polarer Gäste durch die Sternkopolymeren auf die Bildung solubilisierender Assoziate oder auf das Vorliegen unimolekularer inverser Micellen zurückzuführen ist. Die beobachteten Ergebnisse lassen gegebenenfalls die Möglichkeit zu, diese vollständig biokompatiblen Sternkopolymere als Trägermaterial für die kontrollierte und gezielte Langzeitfreisetzung von Wirkstoffen zu verwenden.

8.6. Ausblick

Bei den über die kombinierte AB-ROP/ AB_2 -Polykondensation zugänglichen dendritischen Copolyestern kann über die gezielte Variation des Verzweigungsgrads die Molekülstruktur beeinflusst und somit die Materialeigenschaften für unterschiedliche Anwendungen maßgeschneidert werden. Für eine abschließende Interpretation der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist es allerdings noch notwendig die Molmassen der verzweigten Copolymere absolut zu bestimmen um Molekulargewichtseffekte auszuschließen. Möglicherweise können zweidimensionale GPC-HPLC Experimente helfen, die Probleme bei der Molekulargewichtsbestimmung verzweigter Polymere zu lösen oder zumindest zu minimieren.

Die erfolgreiche Nutzung des Katalysators $HfCl_4(THF)_2$ in der Lactidpolymerisation ermöglicht, aufgrund der Tatsache daß dieser Katalysator offensichtlich keine linearen Esterverknüpfungen umestert, den Zugang zu neuen Polyesterarchitekturen. So ist

beispielsweise – nach entsprechender Optimierung der Reaktionsbedingungen – der Aufbau linear-hyperverzweigter (Co)Polyester oder sternförmiger Copolyester denkbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten PLA-Multiarmsternpolymere bieten sich aufgrund ihrer amphiphilen Struktur sowie ihrer Biokompatibilität als Trägermaterial für die kontrollierte und gezielte Langzeitfreisetzung von Wirkstoffen an. Hierzu muß allerdings einerseits noch der Ablauf des Einschlusses der Gastmoleküle aufgeklärt und andererseits der biologische Abbau der Sternpolymere untersucht werden. Weiterhin wird für die pharmazeutische Verwendung wahrscheinlich noch die chemische Modifizierung der Sternpolymere notwendig sein.

9. Experimenteller Teil

9.1. Allgemeines

9.1.1. Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden, sofern sie hier nicht gesondert aufgelistet sind, von den üblichen Anbietern (Acros, Aldrich, Fisher Scientific, Fluka, Riedel-deHaën, Roth) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH (Kastellaun, Deutschland) bezogen.

D-Lactid wurde von Purac Biochem (Gorinchem, Niederlande) bezogen und wie erhalten eingesetzt.

Das bei der Blendherstellung verwendete PLLA (Resomer[®]) wurde von Boehringer Ingelheim (Ingelheim, Deutschland) zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Die Polyglycerine für die Synthese der Sternpolymere wurden von Frau Emilie Barriau synthetisiert und vor ihrer Verwendung im Reaktionsgefäß für 2 h bei 120°C im Vakuum getrocknet.

Alle Monomere wurden vor ihrer Verwendung über Nacht bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Sn(Oct)₂ wurde als 10 Vol%-ige Lösung in Toluol eingesetzt.

9.1.2. Apparativer Aufbau

Die Durchführung der Reaktionen erfolgte, soweit nicht abweichend in der entsprechenden Synthesebeschreibung vermerkt, mittels multiparalleler Synthese in einer „Carousel Reaction Station“ (Abb. 9.1), welche das Arbeiten unter Rückfluß und Schutzgasbedingungen ermöglichte. Bei den Reaktionsgefäßen handelte es sich um gasdicht verschließbare Glasröhrchen. Die Durchmischung der Reaktionsmischungen erfolgte mittels oktagonalen Magnetührstäbchen.



Abbildung 9.1: Carousel Reaction Station.

9.1.3. Blendherstellung

Zur Herstellung der in Tabelle 9.1 aufgelisteten Blends wurden die verwendeten Polymere zunächst bei 50°C im Vakuum für 24 h getrocknet. Das Mischen der Komponenten erfolgte in einem *Haake Rheocord 90* Zweischnellenextruder bei 190°C mit einer Schraubengeschwindigkeit von 60 U/min. Somit ergab sich eine Verweildauer der Komponenten von 7 min im Extruder. Nach der Extrusion wurden die Blends an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 9.1: Übersicht über die hergestellten Polyactidblends

Blend	PLLA [Gew.%]	PLLB98 [Gew.%]	PLLB95 [Gew.%]	PLLB90 [Gew.%]
PLLA/PLLB98-90/10	90	10	-	-
PLLA/PLLB98-70/30	70	30	-	-
PLLA/PLLB98-50/50	50	50	-	-
PLLA/PLLB95-90/10	90	-	10	-
PLLA/PLLB95-70/30	70	-	30	-
PLLA/PLLB95-50/50	50	-	50	-
PLLA/PLLB90-90/10	90	-	-	10
PLLA/PLLB90-70/30	70	-	-	30
PLLA/PLLB90-50/50	50	-	-	50
PLLB95/ PLLB90-50/50	-	-	50	50

Vor der Durchführung der Materialcharakterisierung wurden die Blends bei 180°C unter Vakuum mit einer *Collin* Plattenpresse zu 1,5 mm dicken Scheiben verpreßt und für 24 h bei 50°C im Vakuum gelagert, so daß alle Materialien identischen thermischen und mechanischen Bedingungen ausgesetzt waren.

9.2. Charakterisierungsmethoden

9.2.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Fouriertransformations-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker (Typ AC 300) aufgenommen ($^1\text{H-NMR}$: 300 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz). Die Polylactid-Proben wurden in d_1 -Chloroform-Lösungen der Konzentration 50-120 g/L gemessen. In Chloroform unlösliche Proben wurden in d_6 -DMSO-Lösungen der Konzentration 50-100 g/L gemessen. Die chemische Verschiebung wurde auf den Restprotonengehalt des deuterierten Lösungsmittels ($^1\text{H-NMR}$; CDCl_3 : 7,26 ppm; $\text{DMSO-}d_6$: 2,49 ppm) bzw. das deuteriumgekoppelte Multipllett des Lösungsmittels ($^{13}\text{C-NMR}$; CDCl_3 : 77,16 ppm; $\text{DMSO-}d_6$: 39,52 ppm) kalibriert.

9.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die GPC-Messungen standen die folgenden Anlagen der Firma PSS zur Verfügung. Bei Messungen in Chloroform (35°C) oder THF (25°C) wurden die Eluenten mit einem ERC-3315 α Online-Degasser entgast und von einer TSP P100 HPLC-Pumpe mit einer Flußrate von 1 ml/min durch die Anlage gepumpt. 150 μl der Probenlösung (ca. 20 mg in 4 ml Lösungsmittel), welche vor der Messung durch einen Filter mit 0,45 μm Porenweite filtriert wurde, wurden mit einem Waters 717_{plus} Autosampler injiziert. Bei den verwendeten Säulenkombinationen handelte es sich um PSS SDV-Säulen mit den folgenden Porositäten: $10^2/10^3/10^4$ Å (CHCl_3 und THF) bzw. alternativ für hochmolekulare Proben $10^4/10^5/10^6$ Å (CHCl_3). Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines Shodex Differentialrefraktometers RI-71 und eines WEG Dr. Bures η 1001 Differentialviskosimeters. Zur Kalibrierung wurden PSS Polystyrolstandards mit einem Molmassenbereich zwischen 374 und 1.000.000 g/mol verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software PSS-WinGPC 7.20. Alternativ konnten Messungen in DMF mit 0,1 % LiBr auf einem Agilent 1100 Series Komplettsystem mit PSS Gral-Säulen ($10^2/10^3/10^4$ Å) durchgeführt werden.

9.2.3. Dampfdruckosmose (VPO)

Die Dampfdruckosmose-Untersuchungen wurden mit einem Knauer Dampfdruck Osmometer in Chloroform bei 30 °C bzw. in DMSO bei 80 °C im Konzentrationsbereich von 10 – 40 g/L durchgeführt. Zur Kalibrierung wurde Benzil verwendet.

9.2.4. MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren erfolgte mit einem Shimadzu AXIMA-CFR MALDI-TOF-Massenspektrometer. Die Desorption erfolgte durch Bestrahlung mit einem N₂-Laser, welcher einen 3 ns Laserimpuls bei 337 nm aussendet. Als Matrix wurde Ditrinol verwendet. Zur Unterstützung der Ionisation wurde KI zugegeben. Das Verhältnis Matrix:Probe:Salz betrug 10:10:1. Die Ionen wurden auf 203 kV beschleunigt und im linearen Modus vermessen. Die Kalibrierung erfolgte extern gegen Polyethylenoxid direkt vor den Messungen.

9.2.5. UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Messungen wurden mit einem Lambda 2 UV/VIS Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Aufzeichnung und Auswertung der Daten erfolgte mit der UV Winlab V2.85.04 Software.

9.2.6. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Mit einem Rheometrics Solids Analyzer RSA II wurden Probenkörper der Größe 40 * 6 * 1,5 mm der Dual Cantilever Geometrie vermessen. Dabei betrug die Frequenz 1 Hz bei einer Deformation von 3 %. E' und E'' wurden in einem Temperaturbereich von 0 bis 120°C mit einer Aufheizrate von 2 K/min ermittelt. Die Glasübergangstemperaturen wurden aus den Maxima des tan δ erhalten. Die Aufzeichnung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Rheometrics Rhios V4.2.2 Software.

9.2.7. Wärmeflußkalorimetrie (DSC)

Die Messungen wurden mit einem DSC 7 Series Thermal Analysis System der Firma Perkin Elmer in verschlossenen Aluminiumtieglern unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sie

erfolgten im Temperaturbereich von -50 °C bis 200 °C mit Heizraten von 9, 16, 25 und 36 K/min bzw. 10 und 40 K/min. Die eingesetzte Probenmenge betrug ca. 10 mg. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe von hochreinem Indium ($T_m = 156\text{ °C}$).

9.2.8. Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein modifiziertes Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi verwendet. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

9.2.9. Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Zeiss Axioplan 2 Polarisationsmikroskop durchgeführt, welches mit einer Razel TMS 600 Heizplatte und einer Digitalkamera ausgestattet ist.

9.2.10. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem Raster-Sondenmikroskop Nanoscope III der Firma Digital Instruments Inc. und einem Raster-Sondenmikroskop Pico Plus der Firma Molecular Imaging bei Raumtemperatur an der Luft durchgeführt. Höhen- und Phasenbilder wurden simultan im tapping-mode mit der Resonanzfrequenz eines Silizium-cantilevers von ca. 170 kHz aufgenommen. Typische Scangeschwindigkeiten betragen 0,3 – 1 Linie bei Benutzung eines Scankopfes mit der maximalen Auflösung von $20 \times 20\ \mu\text{m}$. Um die Bulk-Morphologien abzubilden wurden die Proben direkt vor der Messung mit einem Diamantmesser bei Raumtemperatur mit einem Ultracut E Ultramikrotom der Firma Reichert & Jung zu 30 nm dünnen Schichten geschnitten.

9.2.11. Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Die Messungen der Röntgenbeugung im Kleinwinkelbereich wurden mit einem D500-Röntgendiffraktometer der Firma Siemens unter Verwendung der $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei $1,542\ \text{Å}$ bei Raumtemperatur durchgeführt.

9.2.12. Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)

Die Weitwinkelröntgenbeugung wurde mit einem Image-Plate-System der Firma Schneider durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wurde mit Hilfe einer Drehanode bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 100 mA an einem Kupfer-Target ($\text{Cu-K}_{\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$) erzeugt. Die Bremsstrahlung und nicht erwünschte Nebenlinien wurden mit Hilfe eines Graphit-Monochromators der Firma Stoe herausgefiltert. Die Auswertung der Flachbildaufnahmen erfolgte mittels elektronischer Datenverarbeitung unter Verwendung der Programme *Image Plate* und *Microcal Origin*.

9.2.13. Zug-Dehnung

Die Zugversuche wurden nach ISO/DP 527 bei 23°C mit einer Zwick Z005 Zugmaschine durchgeführt. Von jeder Probe wurden 10 Probenkörper aus belastungsfreiem Zustand mit 50 mm/min Zuggeschwindigkeit bis zum Durchreißen uniaxial gedehnt. Das Zugkraftsignal wurde mit einer 5 Kn-Messdose aufgenommen. Die Längenänderung der Prüfkörper wurde mit Hilfe eines Extensometers registriert. Kraft- und Längenänderungssignal wurden mit einem Computer erfaßt und ausgewertet.

9.3. Synthese von Diphenylammoniumtriflat (DPAT)

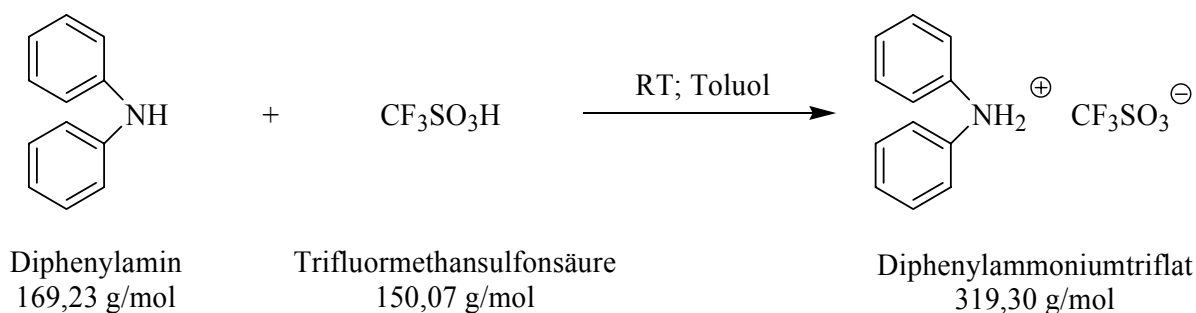


Abbildung 9.2: Synthese von DPAT.

Zu einer Lösung von Diphenylamin (0,85 g, 5,0 mmol) in Toluol (10 ml) wurde bei Raumtemperatur unter starkem Rühren Trifluorsulfonsäure (0,44 ml, 0,75 g, 5,0 mmol) mit einer Spritze langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 15 min gerührt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Waschen des

Rohprodukts mit n-Hexan (ca. 60 ml) und Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum ergab farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,54 g (4,8 mmol; 96 %).

Schmelzpunkt: 168°C

9.4. Kondensation von Milchsäure

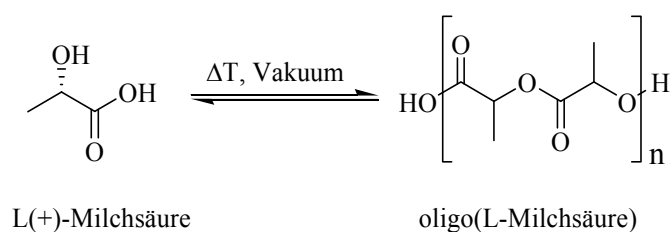


Abbildung 9.3: Oligomerisierung von L-Milchsäure.

Die L(+)-Milchsäure (75 ml einer 90%igen Lösung in Wasser \equiv 0,749 mol) wurde im N_2 -Strom auf 100°C aufgeheizt und das Wasser somit langsam abdestilliert. Nun wurde der Druck über einen Zeitraum von 28 h langsam auf 4 bis 5 mbar abgesenkt bevor die Temperatur innerhalb von 14 h auf 140°C erhöht wurde. Im Reaktionsgefäß bildet sich ein farbloser Feststoff, welcher nach insgesamt 120 h auf Raumtemperatur abgekühlt und in Aceton (25 ml) gelöst wurde. Das Produkt wurde durch langsames Zutropfen von Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit H_2O /Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 40,66 g (75,3%)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 5,17 (-OOC-CH(CH_3)-O-); 4,33 (-OOC-CH(CH_3)-OH); 1,54 (-OOC-CH(CH_3)-O-); 1,46 (-OOC-CH(CH_3)-OH).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 175,0 (HOOC-C- $CH(CH_3)$ -O-); 173,9 (-OOC-C- $CH(CH_3)$ -OH); 169,5 (-OOC-C- $CH(CH_3)$ -O-); 68,9 (-OOC-CH(CH_3)-O-); 68,7 (-OOC-CH(CH_3)-OH); 66,6 (HOOC-CH(CH_3)-O-); 20,3 (HOOC-CH(CH_3)-O-); 16,6 (-OOC-CH(CH_3)-OH); 16,5 (-OOC-CH(CH_3)-O-).

GPC ($CHCl_3$, RI): M_n = 1250 $g \cdot mol^{-1}$; M_w = 1870 $g \cdot mol^{-1}$; M_w/M_n = 1,50.

NMR ($CHCl_3$): M_n = 1240 g/mol.

9.5. Polymerisation von Lactid

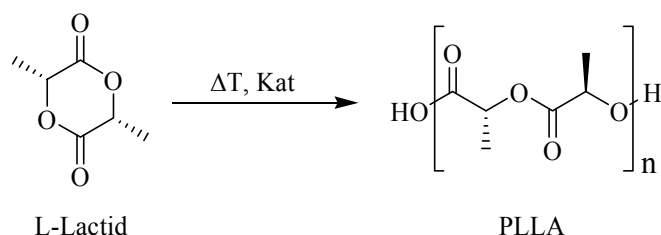


Abbildung 9.4: Synthese von PLLA.

9.5.1. Lactidpolymerisation mittels $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Im Reaktionsgefäß wurde L-Lactid (2,883 g, 20 mmol) bei einer Temperatur von 120°C aufgeschmolzen. Zu der klaren Schmelze wurde unter kräftigem Rühren $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (0,007 ml, 0,02 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Innerhalb von 0,5 h beobachtete man eine starke Viskositätszunahme. Die Reaktion wurde nach 2 h durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur beendet. Der Ansatz wurde in Chloroform (20 ml) aufgenommen und das Polymer in Methanol (500 ml) ausgefällt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher nach dem Filtrieren im Vakuum bei RT getrocknet wurde. Der Feststoff ließ sich in der Kälte in Chloroform lösen.

Ausbeute: 2,598 g (90,1%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,17$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $1,57$ ($-\text{OOC}-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-\text{O}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169,8$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $69,2$ ($-\text{OOC}-\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $16,8$ ($-\text{OOC}-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-\text{O}-$).

GPC (CHCl_3 , RI): $M_n = 57500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 112000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1,95$.

9.5.2. Lactidpolymerisation mittels $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$

Das L-Lactid (2,883 g, 20 mmol) wurde bei 150°C aufgeschmolzen. Dies geschah teilweise in Gegenwart des Katalysators ohne Zusatz eines Lösungsmittels. Alternativ wurde der Katalysator als Dispersion in 1 ml des angegebenen Lösungsmittels zur klaren Schmelze hinzugegeben. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen findet sich in Tabelle 9.2. Nach der jeweiligen Reaktionszeit, in der ein Viskositätsanstieg und eine Braunfärbung der Schmelze beobachtet wurden, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt

und in CHCl_3 (20 ml) gelöst. Die Produkte wurden in Methanol (500 ml) gefällt, abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Alle Produkte waren farblose bis hellbraune Pulver und in der Kälte in Chloroform löslich.

Tabelle 9.2: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Hf-katalysierten Lactidpolymerisation.

Ansatz	T [°C]	t [h]	[HfCl ₄ (THF) ₂] [mol%]	Ausbeute [%]	GPC ^{e)}		
					M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
1	120	24	1 ^{a)}	--- ^{d)}	---	---	---
2	150	24	1 ^{a)}	9,3	4100	4600	1,12
3	150	48	1 ^{a)}	53,2	5600	10400	1,86
4	150	24	0,5 ^{b)}	31,9	6600	7800	1,18
5	150	24	1 ^{b)}	42,2	5200	7600	1,46
6	150	48	1 ^{b)}	63,9	5400	6400	1,19
7	150	24	0,1 ^{c)}	11,7	4500	5000	1,11
8	150	24	0,3 ^{c)}	37,6	1000	4200	4,20
9	150	24	0,5 ^{c)}	47,6	6500	7400	1,14
10	150	24	1 ^{c)}	55,6	3300	6800	2,06
11	150	48	0,1 ^{c)}	36,1	7700	10200	1,34
12	150	48	0,3 ^{c)}	44,1	2300	7300	3,17
13	150	48	0,5 ^{c)}	53,8	8300	12500	1,51
14	150	48	1 ^{c)}	58,1	8100	14300	1,77

a) als Dispersion in Toluol; b) als Dispersion in THF; c) Monomer in Gegenwart des Katalysators aufgeschmolzen; d) keine Polymerisation; e) gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 5,17$ (-OOC-CH(CH₃)-O-); 1,57 (-OOC-CH(CH₃)-O-).

¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 169,8$ (-OOC-CH(CH₃)-O-); 69,2 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 16,8 (-OOC-CH(CH₃)-O-).

9.5.3. Lactidpolymerisation mittels DPAT

Das L-Lactid (2,883 g, 20 mmol) wurde bei einer Temperatur von 120°C in Gegenwart des Katalysators aufgeschmolzen. Nach der jeweiligen Reaktionszeit (vgl. Tabelle 9.3), in der ein Viskositätsanstieg und eine Verfärbung der Schmelze (über Gelb, Rot und Grün nach

Rotbraun) beobachtet wurden, wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in CHCl_3 (20 ml) gelöst. Die Produkte wurden in Methanol (500 ml) gefällt, abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Alle Produkte waren hellbraune Pulver und in der Kälte in Chloroform löslich.

Tabelle 9.3: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der DPAT-katalysierten Lactidpolymerisation.

Ansatz	t [h]	[DPAT] [mol%]	Ausbeute [%]	GPC ^{a)}		
				M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
1	24	0,1	70,2	9200	22800	2,48
2	24	0,5	78,3	14600	29600	2,03
3	24	1	85,0	9400	21500	2,29
4	48	1	71,8	10600	24900	2,35
5	24	3	90,5	6700	15700	2,34
6	48	3	80,7	7500	21900	2,92

a) gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,17$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $1,57$ ($-\text{OOC}-\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169,8$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $69,2$ ($-\text{OOC}-\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $16,8$ ($-\text{OOC}-\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$).

9.6. Copolymerisation von L-Lactid mit BHB

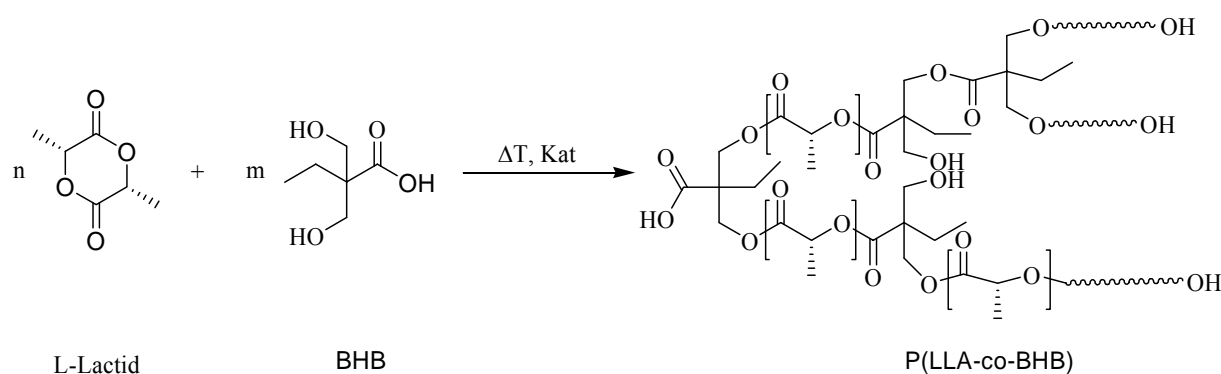


Abbildung 9.5: Copolymerisation von L-Lactid mit BHB.

9.6.1. Copolymerisation mittels Sn(Oct)₂

Im Reaktionsgefäß wurden L-Lactid und BHB in den in Tabelle 9.4 angegebenen Zusammensetzungen bei einer Temperatur von 120°C aufgeschmolzen. Zu der klaren Schmelze wurde unter kräftigem Rühren Sn(Oct)₂ (0,007 ml, 0,02 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Nach 24 h, in denen man eine deutliche Viskositätszunahme beobachtete, beendete man die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde in Chloroform (20 ml) aufgenommen. Bis zu einem BHB-Anteil von 8 mol% wurden die Polymere in Methanol (500 ml) ausgefällt. Dabei fielen weiße Feststoffe aus, welche nach dem Filtrieren im Vakuum bei RT getrocknet wurden. Bei BHB-Anteilen von über 8 mol% wurde die Chloroformlösung dreimal mit Wasser (je 30 ml) extrahiert. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wurden durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum farblose bis hellbraune, wachsartige Polymere isoliert. Alle Polymere waren in der Kälte gut in Chloroform löslich.

Tabelle 9.4: Zusammensetzungen und Ergebnisse der Copolymerisationsansätze.

Polymer	L-Lactid		BHB			Ausbeute [%]	M _n ^{a)} [g/mol]	M _w /M _n
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[mol%]			
PLLB99	2,883	20	0,030	0,2	1	84,7	19200	1,18
PLLB98	2,883	20	0,062	0,41	2	86,1	7800	1,33
PLLB97	2,883	20	0,092	0,62	3	79,4	4000	1,45
PLLB96	2,883	20	0,123	0,83	4	82,0	2300	1,57
PLLB95	2,883	20	0,156	1,05	5	69,8	1700	1,53
PLLB94	2,883	20	0,190	1,28	6	73,8	1500	1,80
PLLB93	2,883	20	0,224	1,51	7	65,2	530	1,77
PLLB92	2,883	20	0,258	1,74	8	54,8	430	1,67
PLLB91	2,883	20	0,293	1,98	9	56,8	330	1,48
PLLB90	2,883	20	0,329	2,22	10	78,9	310	1,58
PLLB80	2,883	20	0,741	5	20	61,3	630	1,56
PLLB70	2,883	20	1,270	8,57	30	64,7	480	1,67
PLLB60	2,883	20	1,975	13,33	40	59,2	240	1,17
PLLB50	2,883	20	2,963	20	50	53,5	260	1,08

a) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,4 (-OH); 5,23-5,10 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 4,49-4,08 (-OOC-CH(CH₃)-OH) und (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 3,81-3,59 (-CH₂-OH) 1,70 (-OOC-

C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 1,63-1,46 (-OOC-CH(CH₃)-O-) und (-OOC-CH(CH₃)-OH); 0,92 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 175,3 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 169,7 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 69,2 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 66,8 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 63,7 (-CH₂-OH); 50,1 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 20,6 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 16,8 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 8,1 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-).

9.6.2. Copolymerisation mittels HfCl₄(THF)₂

Im Reaktionsgefäß wurden L-Lactid und BHB in den in Tabelle 9.5 angegebenen Zusammensetzungen bei einer Temperatur von 150°C in Gegenwart von HfCl₄(THF)₂ (0,093 g, 0,2 mmol) aufgeschmolzen. Nach 48 h, in denen man eine deutliche Viskositätszunahme beobachtete, beendete man die Reaktionen durch Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Reaktionsgemische wurden in Chloroform (20 ml) aufgenommen. Die Produkte wurden in Methanol (500 ml) gefällt, abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Alle Polymere waren farblose bis hellbraune Pulver und in der Kälte in Chloroform löslich.

Tabelle 9.5: Zusammensetzungen und Ergebnisse der Hf-katalysierten Copolymerisationsansätze.

Polymer	L-Lactid		BHB			Ausbeute [%]	M _n ^{a)} [mmol]	M _w /M _n
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[mol%]			
PLLB99	2,883	20	0,030	0,2	1	38,4	3300	2,45
PLLB98	2,883	20	0,062	0,41	2	44,7	3000	2,17
PLLB97	2,883	20	0,092	0,62	3	31,6	3700	1,78
PLLB96	2,883	20	0,123	0,83	4	22,1	3300	2,00
PLLB95	2,883	20	0,156	1,05	5	25,6	3200	2,09

a) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,23-5,10 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 4,49-4,08 (-OOC-CH(CH₃)-OH) und (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 3,81-3,59 (-CH₂-OH) 1,70 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 1,63-1,46 (-OOC-CH(CH₃)-O-) und (-OOC-CH(CH₃)-OH); 0,92 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 175,3 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 169,7 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 69,2 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 66,8 (-OOC-C(CH₂CH₃)-(CH₂O)-); 63,7 (-CH₂-OH); 50,1 (-OOC-

$\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-$; 20,6 $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; 16,8 $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$; 8,1 $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$.

9.6.3. Copolymerisation mittels DPAT

Im Reaktionsgefäß wurden L-Lactid und BHB in den in Tabelle 9.5 angegebenen Zusammensetzungen bei einer Temperatur von 120°C in Gegenwart von DPAT (0,066 g, 0,2 mmol) aufgeschmolzen. Nach 24 h, in denen man eine deutliche Viskositätszunahme und eine Verfärbung der Schmelze (über Gelb, Rot und Grün nach Rotbraun) beobachtete, beendete man die Reaktionen durch Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Reaktionsgemische wurden in Chloroform (20 ml) aufgenommen. Die Produkte wurden in Methanol (500 ml) gefällt, abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Alle Polymere waren hellbraune Pulver und in der Kälte in Chloroform löslich.

Tabelle 9.6: Zusammensetzungen und Ergebnisse der DPAT-katalysierten Copolymerisationsansätze.

Polymer	L-Lactid		BHB			Ausbeute [%]	$M_n^{\text{a)}$ [mmol]	M_w/M_n
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[mol%]			
PLLB99	2,883	20	0,030	0,2	1	91,7	6200	2,60
PLLB98	2,883	20	0,062	0,41	2	89,9	4600	2,54
PLLB97	2,883	20	0,092	0,62	3	84,1	3100	2,77
PLLB96	2,883	20	0,123	0,83	4	75,6	2600	2,77
PLLB95	2,883	20	0,156	1,05	5	63,5	2100	2,81

a) GPC gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,23-5,10$ $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$; $4,49-4,08$ $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{OH})$ und $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; $3,81-3,59$ $(-\underline{\text{CH}}_2-\text{OH})$ $1,70$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; $1,63-1,46$ $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$ und $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{OH})$; $0,92$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 175,3$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; $169,7$ $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$; $69,2$ $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$; $66,8$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; $63,7$ $(-\underline{\text{CH}}_2-\text{OH})$; $50,1$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; $20,6$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$; $16,8$ $(-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$; $8,1$ $(-\text{OOC}-\underline{C}(\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_3)-(\text{CH}_2\text{O})-)$.

9.7. Copolymerisation von L-Lactid mit BHP

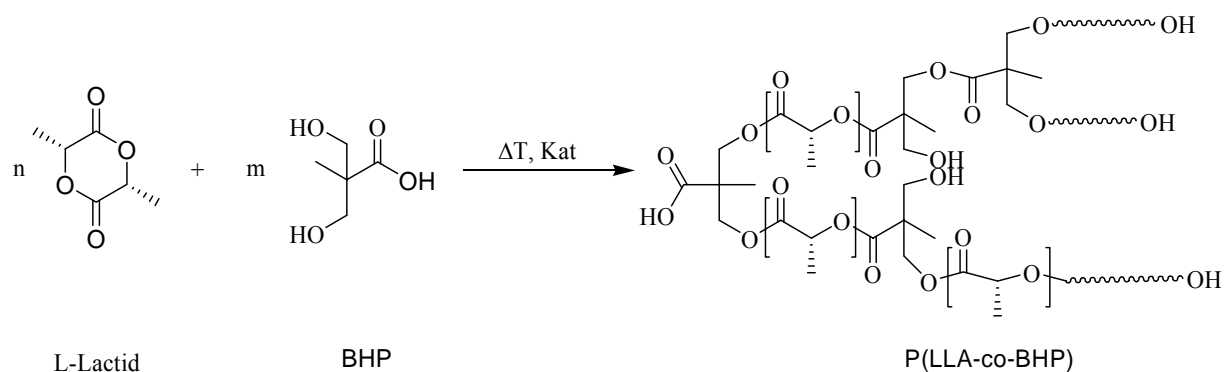


Abbildung 9.6: Copolymerisation von L-Lactid mit BHP.

Die Synthese der P(LLA-co-BHP)-Copolyester wurde nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Die Monomere L-Lactid (2,883 g, 20 mmol) und BHP wurden in den in Tabelle 9.7 aufgeführten Mengenverhältnissen bei 120°C aufgeschmolzen. Zu der klaren Schmelze wurde unter kräftigem Rühren Sn(Oct)₂ (0,007 ml, 0,02 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Während der Reaktion beobachtete man eine deutliche Viskositätszunahme. Die Reaktion wurde nach 24 h durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur beendet. Der Ansatz wurde in Chloroform (20 ml) aufgenommen und das Polymer in Methanol (500 ml) ausgefällt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher nach dem Filtrieren im Vakuum bei RT getrocknet wurde. Der Feststoff ließ sich in der Kälte in Chloroform lösen.

Tabelle 9.7: Zusammensetzungen und Ergebnisse der Copolymerisationsansätze.

Polymer	BHP			Ausbeute [%]	M _n ^{a)} [g/mol]	M _w /M _n
	[g]	[mmol]	[mol%]			
PLL99	0,027	0,2	1	78,8	9100	1,98
PLL98	0,055	0,41	2	78,3	5200	2,48
PLL97	0,083	0,62	3	80,5	2600	2,31
PLL96	0,111	0,83	4	63,2	2100	2,00
PLL95	0,141	1,05	5	44,7	1900	1,95

a) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,13$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $4,40-4,20$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{OH}$) und ($-\text{OOC}-\text{C}(\underline{\text{CH}_2\text{O}})-\text{CH}_3$); $1,55$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $1,45$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{OH}$); $1,23$ ($-\text{OOC}-\text{C}(\underline{\text{CH}_2\text{O}})-\text{CH}_3$).

9.8. Copolymerisation von Lactid mit Bicin

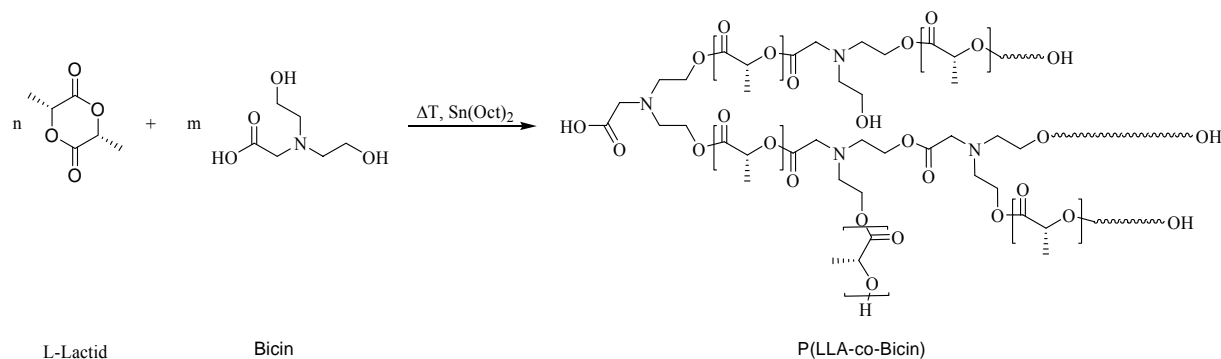


Abbildung 9.7: Copolymerisation von L-Lactid mit Bicin.

Die Synthese der P(LLA-co-Bicin)-Copolyester wurde nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Die Monomere L-Lactid (2,883 g, 20 mmol) und Bicin wurden in den in Tabelle 9.8 aufgeführten Mengenverhältnissen bei 120°C aufgeschmolzen. Zu der klaren Schmelze wurde unter kräftigem Rühren $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (0,007 ml, 0,02 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Während der Reaktion beobachtete man eine deutliche Viskositätszunahme. Die Reaktion wurde nach 24 h durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur beendet. Der Ansatz wurde in Chloroform (20 ml) aufgenommen und das Polymer in Methanol (500 ml) ausgefällt. Dabei fiel ein farbloser bis hellbrauner Feststoff aus, welcher nach dem Filtrieren im Vakuum bei RT getrocknet wurde. Der Feststoff ließ sich in der Kälte in Chloroform lösen.

Tabelle 9.8: Zusammensetzungen und Ergebnisse der Copolymerisationsansätze.

Polymer	Bicin			Ausbeute [%]	$M_n^a)$ [g/mol]	M_w/M_n
	[g]	[mmol]	[mol%]			
PLLG99	0,033	0,2	1	86,8	14100	1,94
PLLG98	0,067	0,41	2	85,4	7900	1,65
PLLG97	0,101	0,62	3	74,3	5900	1,61
PLLG96	0,136	0,83	4	52,1	5300	1,45
PLLG95	0,171	1,05	5	39,3	5000	1,48
PLLG94	0,208	1,28	6	37,0	5400	1,35
PLLG93	0,246	1,51	7	32,5	6000	1,33
PLLG92	0,284	1,74	8	34,7	5400	1,28
PLLG91	0,323	1,98	9	29,9	5300	1,28
PLLG90	0,363	2,22	10	25,5	4400	1,61

a) GPC gemessen in CHCl_3 bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,14$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{O}-$); $4,34$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{OH}$); $4,24$ ($-\text{N}-\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-$); $4,13$ ($-\text{N}-\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_2-\text{OH}$); $3,52$ ($-\text{N}-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2-\text{OH}$); $3,35$ ($-\text{N}-\underline{\text{CH}}_2-\text{COO}-$); $2,94$ ($-\text{N}-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2-\text{O}-$); $1,56$ ($-\text{OOC}-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-\text{O}-$); $1,47$ ($-\text{OOC}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{OH}$).

9.9. Synthese der PLA-Sterne

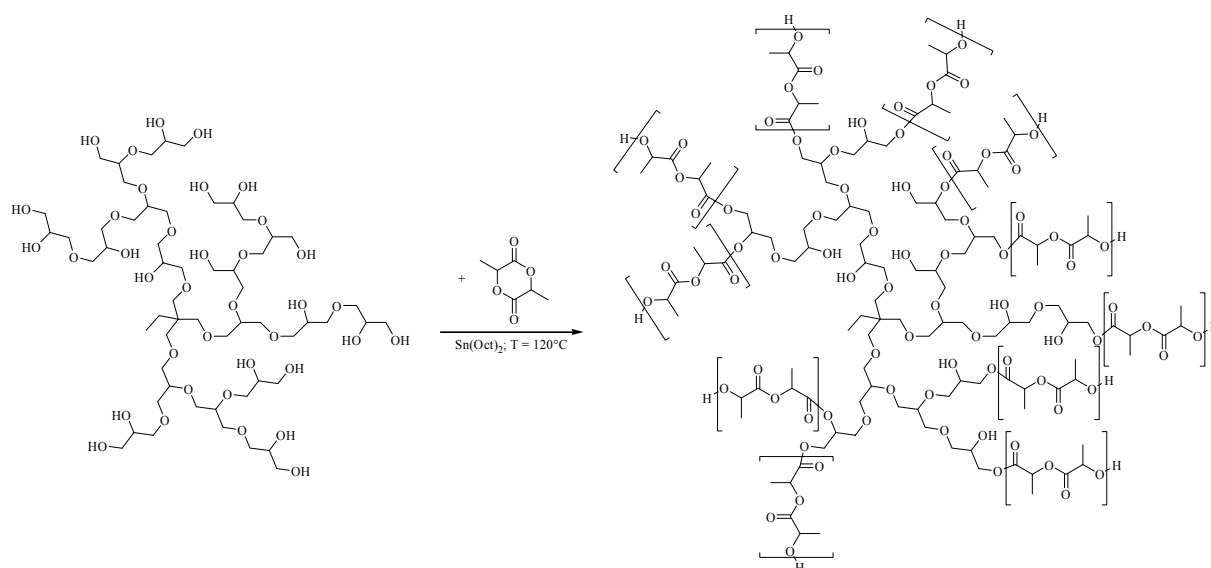


Abbildung 9.8: Synthese der PLA-Sterne.

Die Synthese der PLA-Sternpolymere wurde nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Das Polyglycerin und das Lactid wurden in den in Tabelle 9.11 aufgeführten Verhältnissen in das Reaktionsgefäß gefüllt, welches in die auf 120°C vorgeheizte Reaktionsstation gegeben wurde. Nach wenigen Minuten erhielt man eine klare Schmelze. Zu dieser Schmelze wurde 0,1 mol% Sn(Oct)₂ (bezogen auf das Lactid) unter starkem Rühren zugegeben. Während dem Reaktionsverlauf war eine deutlich Viskositätszunahme zu beobachten. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Chloroform (10 ml) gelöst. Durch langsames Eintropfen dieser Lösung in mit Aceton/Trockeneis gekühlten Diethylether (500 ml) wurde das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt, welcher abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wurde.

Bei allen Produkten handelt es sich um klebrige Feststoffe, welche in Abhängigkeit vom Lactidgehalt wachsartig bis pulverförmig vorliegen und in der Kälte in DMSO und Chloroform löslich sind.

Tabelle 9.11: Überblick über die synthetisierten PLA-Sterne.

Probe	Lactid		PG		LA/PG	Sn(Oct) ₂	Ausbeute
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]		[ml]	[%]
P(G ₂₈ LLA ₂)	0,715	4,960	0,353	0,160	31/1	0,002	72,9
P(G ₂₈ LLA ₄)	1,394	9,672	0,344	0,156	62/1	0,003	45,2
P(G ₂₈ LLA ₆)	1,608	11,160	0,265	0,120	93/1	0,004	43,3
P(G ₂₈ LLA ₈)	2,055	14,260	0,253	0,115	124/1	0,005	81,6
P(G ₂₈ LLA ₁₀)	2,480	17,205	0,245	0,111	155/1	0,006	64,9
P(G ₆₈ LLA ₂)	1,197	8,307	0,610	0,117	71/1	0,003	83,2
P(G ₆₈ LLA ₄)	1,474	10,224	0,376	0,072	142/1	0,004	67,7
P(G ₆₈ LLA ₆)	1,873	12,993	0,318	0,061	213/1	0,005	68,4
P(G ₆₈ LLA ₈)	2,333	16,188	0,300	0,057	284/1	0,006	70,5
P(G ₆₈ LLA ₁₀)	3,019	20,945	0,307	0,059	355/1	0,007	71,9
P(G ₆₈ LLA ₂₀)	4,298	29,82	0,217	0,042	710/1	0,010	74,6

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,22-5,01 (-OOC-CH(CH₃)-O-) und (PG-OOC-CH(CH₃)-O-); 4,32 (-OOC-CH(CH₃)-OH); 3,90-3,10 (PG); 1,60 (PG-OOC-CH(CH₃)-O-); 1,52 (-OOC-CH(CH₃)-O-); 1,45 (-OOC-CH(CH₃)-OH).

Tabelle 9.12: Molekulargewichte der Polylactidsterne.

Probe	$M_{G_{theo}}$ [g/mol]	$M_n^{a)}$ [g/mol]	$M_w^{a)}$ [g/mol]	$M_w/M_n^{a)}$
P(G ₂₈ LLA ₂)	6668	2200 ^{b)}	4200	1,91
P(G ₂₈ LLA ₄)	11136	7300	9700	1,33
P(G ₂₈ LLA ₆)	15604	11900	14600	1,23
P(G ₂₈ LLA ₈)	20072	14300	16600	1,16
P(G ₂₈ LLA ₁₀)	24540	18200	20900	1,15
P(G ₆₈ LLA ₂)	15433	4900	7500	1,53
P(G ₆₈ LLA ₄)	25666	8600	13600	1,58
P(G ₆₈ LLA ₆)	35900	11200	15900	1,42
P(G ₆₈ LLA ₈)	46133	12000	17300	1,44
P(G ₆₈ LLA ₁₀)	56366	16000	21500	1,34
P(G ₆₈ LLA ₂₀)	107532	26500	32100	1,21

a) GPC gemessen in CHCl₃ bei 35°C gegen PS-Standards (PSS SDV-Säulen).

10. Literatur

- [1] *BP Statistical Review of World Energy*, 53. Ausgabe, **2004**.
- [2] www.ibaw.org
- [3] M. Okada *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87.
- [4] DIN V 54900 (1998) „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“.
- [5] Y. Tokiwa, T. Suzuki *Agric. Biol. Chem.* **1978**, 42(5), 1071.
- [6] E. Marten *Dissertation*, TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig **2000**.
- [7] S. Mecking *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1096.
- [8] R.-J. Müller *Biologie in unserer Zeit* **2000**, 30, 218.
- [9] S. Gogolewski, A.J. Pennings *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, 4, 675.
- [10] H.R. Kricheldorf *Chemosphere* **2001**, 43, 49.
- [11] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders *Macromol. Symp.* **1996**, 103, 85.
- [12] A.-C. Albertson, I.K. Varma *Advances in Polymer Science* **2002**, 157, 1.
- [13] M. Vert *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, 166/167, 155.
- [14] L. Claes, A. Ignatius *Chirurg* **2002**, 73, 990.
- [15] Boehringer Ingelheim *Produktbroschüre Resomer[®]*
- [16] A.C. Stähelin, A. Weiler, H. Rüfenacht, R. Hoffmann, A. Geissmann, R. Feinstein *Arthroscopy* **1997**, 13(2), 238.
- [17] E. Wintermantel, J. Mayer, K. Ruffieux, A. Bruinink, K.-L. Eckert *Chirurg* **1999**, 70, 847.
- [18] S. Weihe, M. Wehmöller, A. Tschakaloff, R. von Oepen, C. Schiller, M. Epple, H. Eufinger *Mund Kiefer GesichtsChir.* **2001**, 5, 299.
- [19] A. Lendlein *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33(5), 279.
- [20] D. Bendix *J. Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 129.
- [21] U. Edlund, A.-C. Albertson *Advances in Polymer Science* **2002**, 157, 67.
- [22] A.J. Domb, A. Bentolila, D. Teomin *Acta Polym.* **1998**, 49, 526.
- [23] S. Jacobsen *Dissertation*, Universität Stuttgart **2000**.
- [24] E.T.H. Vink, K.R. Rábago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad, P.R. Gruber *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 551.
- [25] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1841.
- [26] E.T.H. Vink, K.R. Rábago, D.A. Glassner, P.R. Gruber *J. Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 80, 403.
- [27] R. Auras, B. Harte, S. Selke *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835.
- [28] H. Käb *Kunststoffe* **2004**, 8, 68.
- [29] www.cargillDow.com
- [30] K.P. Vollhardt, N.E. Schore *Organische Chemie*, VCH Weinheim, 2. Auflage **1995**.
- [31] S. Kobayashi, H. Uyama in: *Synthesis of Polymers*, (Hrsg.: A.-D. Schlüter), VCH Weinheim, 1. Auflage **1998**, 549.
- [32] H. Wang, X. Sun, P. Seib *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1761.
- [33] G.C. Eastmond in: *Advances in Polymer Science* **2002**, 149, 59.
- [34] H. Haschke, I. Tomka, A. Keilbach *Monatshefte für Chemie* **1998**, 129(4), 365.
- [35] F. Baines *American Association of Textile Chemists and Colorists Symposium* **1973**, 12, 122.
- [36] C. Sakazawa, M. Shimano, Y. Taniguchi, N. Kato *Applied and Environmental Microbiology* **1981**, 41(1), 261.
- [37] W.H. Carothers *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39.
- [38] P.J. Flory *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- [39] D.K. Gilding, A.M. Reed *Polymer* **1979**, 20, 1454.
- [40] A.M. Reed, D.K. Gilding *Polymer* **1981**, 22, 499.

- [41] Niedersächsisches Umweltministerium *Endbericht des Arbeitskreises 2* **1999**.
- [42] „Polyesters III: Applications and Commercial Products“: *Biopolymers, Bd.4* (Hrsg.: A. Steinbüchel, Y. Doi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [43] J. Rout, M. Misra, S.S. Tripathy, S.K. Nayak, A.K. Mohanty *Polymer Composites* **2001**, 22(6), 770.
- [44] S. Wiegand, M. Steffen, R. Steger, R. Koch *J. Environmental Polymer Degradation* **1999**, 7(3), 145.
- [45] T. Fujimaki *J. Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59(1-3), 209.
- [46] Z. Gan, H. Abe, H. Kurokawa, Y. Doi *Biomacromolecules* **2001**, 2, 605.
- [47] M. Itavaara, M. Vukman, O. Venelampi *Compost Science & Utilization* **1997**, 5(2), 84.
- [48] www.biomer.de
- [49] BASF, *Produktvorstellung Ecoflex[®]*
- [50] DuPont, *Datenblatt Biomax[®]*
- [51] K.L.G. Ho, A.L. Pometto, P.N. Hinz, A. Gadea-Rivas, J.A. Briceno, A. Rojas *J. Environmental Polymer Degradation* **1999**, 7(4), 167.
- [52] M.H. Dang, F. Birchler, E. Wintermantel *J. Environmental Polymer Degradation* **1997**, 5(1), 49.
- [53] C.W. Scheele *Om mjök: Kdl. Vetenskaps-Academiens nya Handlingar (Stockholm)* **1780**, 1, 116.
- [54] J. Berzelius *Econom. Ann. Kgl. Vetenskaps-Academiens (Stockholm)* **1808**, Juli *Maanad*, 84.
- [55] J. Berzelius *Econom. Ann. Kgl. Vetenskaps-Academiens (Stockholm)* **1808**, Maj *Maanad*, 20.
- [56] E. Fremy *Transformation de la Mannite, du sucre de lait, de renduse* **1839**, 8, 960.
- [57] G.B. Kharas, F. Sanchez-Riera, D.K. Severson in: *Plastic from Microbs*, D.P. Mobley (Ed.), Hanser New York, **1994**, Chapter 4.
- [58] www.seilnacht.tuttlingen.com/Chemie/ch_milch.html
- [59] M. Hongo, Y. Nomura, M. Iwahara *Appl. Environ. Microbiol.* **1986**, 52, 314.
- [60] C.J. Wang, R.K. Bajpai, E.L. Iannotti *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1991**, 28-29, 589.
- [61] N. Boniardi, R. Rota, G. Nano, B. Mazza *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 125.
- [62] K Hofvendahl, B Hahn-Hägerdal *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, 26, 87.
- [63] A.-C. Albertsson, I.K. Varma *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466.
- [64] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147.
- [65] H.R. Kricheldorf, R. Dunsing *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1611.
- [66] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1057.
- [67] Z. Jedlinski, W. Walach, P. Kurcok, G. Adamus *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2051.
- [68] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, N. Scharnagl *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, 32, 285.
- [69] H.R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl *Macromolecules* **1988**, 21, 286.
- [70] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jérôme, P. Teyssié *Macromolecules* **1991**, 24, 2266.
- [71] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek *Macromolecules* **1998**, 31, 2114.
- [72] T.M. Ovitt, G.W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4072.
- [73] M.H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, W.J. Simonsick Jr. *Macromolecules* **2001**, 34(26), 8851.
- [74] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(21), 5938.
- [75] T.M. Ovitt, G.W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(7), 1316.
- [76] Z. Zhong, P.J. Dijkstra, J. Feijen *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11291.
- [77] K. Majerska, A. Duda *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1026.
- [78] H. von Schenck, M. Ryner, A.-C. Albertsson, M. Svensson *Macromolecules* **2002**, 35(5), 1556.

- [79] Z. Zhong, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863.
- [80] Z. Zhong, M.J.K. Ankoné, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 51.
- [81] W.M. Stevels, M.J.K. Ankoné, P.J. Dijkstra, J. Feijen *Macromolecules* **1996**, *29*, 3332.
- [82] W.M. Stevels, P.J. Dijkstra, J. Feijen *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5(9)*, 300.
- [83] B.M. Chamberlain, Y. Sun, J.R. Hagadorn, E.W. Hemmesch, V.G. Young Jr., M. Pink, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman *Macromolecules* **1999**, *32*, 2400.
- [84] K.B. Aubrecht, K. Chang, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 284.
- [85] B.M. Chamberlain, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitt, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [86] H.R. Kricheldorf, D.-O. Damrau *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1753.
- [87] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 771.
- [88] I. Kreiser-Saunders, H.R. Kricheldorf *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1081.
- [89] M. Cheng, A.B. Attygalle, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- [90] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher *Polymer* **1995**, *36 (6)*, 1253.
- [91] H.R. Kricheldorf, S.-R. Lee, S. Bush *Macromolecules* **1996**, *29 (5)*, 1375
- [92] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3431.
- [93] X. Zhang, M. McDonald, F.A. Goosen, K.B. Auley *J. Polym. Sci.* **1994**, *32*, 2965.
- [94] P. Degée, P. Dubois, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, R. Jérôme *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2413.
- [95] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek *Makromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 567.
- [96] K.B. Aubrecht, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman *Macromolecules* **2002**, *35(3)*, 644.
- [97] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker *Macromolecules* **2000**, *33*, 702.
- [98] M Ryner, A. Finne, A.-C. Albertsson, H.R. Kricheldorf *Macromolecules* **2001**, *34*, 7281.
- [99] H.R. Kricheldorf, B. Fechner *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 691.
- [100] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders *Polymer* **1994**, *35*, 4175.
- [101] K.M. Stridsberg, M. Ryner, A.-C. Albertson *Advances in Polymer Science* **2002**, *157*, 41.
- [102] S. Matsumura, K. Mabuchi, K. Toshima *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 477.
- [103] S. Matsumura, K. Mabuchi, K. Toshima *Macromol. Symp.* **1998**, *130*, 285.
- [104] B Kalra, M. Kunioka, A. Kumar, R.A. Gross *Polymer Preprints* **2002**, *43(1)*, 591.
- [105] H.-J. Sterzel, M. Laun *DE 4321355 A1* (BASF AG, **05.01.1995**).
- [106] S.H. Kim, Y.-K. Han, Y.H. Kim, S.I. Hong *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1623.
- [107] S.H. Kim, Y.-K. Han, K.-D. Ahn, Y.H. Kim, T. Chang *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3229.
- [108] A.Finne, A.-C. Albertsson *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 684.
- [109] H.R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen, G. Schwarz *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 492.
- [110] Y. Cui, X. Tang, X. Huang, Y. Chen *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1491.
- [111] Y.-L. Zhao, Q. Cai, J. Jiang, X.-T. Shuai, J.-Z. Bei, C.-F. Chen, F. Xi *Polymer* **2002**, *43*, 5819.
- [112] Y.-L. Zhao, X.-T. Shuai, C.-F. Chen, F. Xi *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2836.
- [113] B. Atthoff, M. Trollsas, H. Claesson, J.L. Hedrick *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1333.
- [114] M. Trollsas, M.A. Kelly, H. Claesson, R. Siemens, J.L. Hedrick *Macromolecules* **1999**, *32*, 4917.

- [115] F. Tasaka, Y. Ohya, T. Ouchi *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 820.
- [116] A. Breitenbach, T. Kissel *Polymer* **1998**, *39*, 3261.
- [117] F. Tasaka, H. Miyazaki, Y. Ohya, T. Ouchi *Macromolecules* **1999**, *32*, 6386.
- [118] Y. Ohya, S. Maruhashi, T. Ouchi *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2017.
- [119] Y. Ohya, S. Maruhashi, T. Ouchi *Macromolecules* **1998**, *31*, 4662.
- [120] K.Y. Cho, C.-H. Kim, J.-W. Lee, J.-K. Park *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 598.
- [121] T. Ouchi, T. Kontani, Y. Ohya *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2462.
- [122] Y.X. Li, J. Nothnagel, T. Kissel *Polymer* **1997**, *38*, 6197.
- [123] M. Möller, F. Nederberg, L.S. Lim, R. Kånge, C.J. Hawker, J.L. Hedrick, Y. Gu, R. Shah, N.L. Abbott *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3529.
- [124] G.L. Baker, J.-B. Kim, Z. Bao, C. Wang, W. Huang, M.L. Bruening *Polymer Preprints* **2003**, *44(1)*, 474.
- [125] L. Kenner, B. Lindberg *The Polysaccharides: Bacterial Polysaccharides*, Academic Press: London, New York, **1983**; Vol. 2.
- [126] P.A. Sandford, J. Baird *The Polysaccharides: Industrial Utilization of Polysaccharides*, Academic Press: London, New York, **1983**; Vol. 2.
- [127] R. Geddes *The Polysaccharides: Glycogen: a structural viewpoint*, Academic Press: London, New York, **1985**; Vol. 3.
- [128] A. Guilbot, C. Mercier *The Polysaccharides: Starch*, Academic Press: London, New York, **1985**; Vol. 3.
- [129] H. Staudinger, E. Husemann *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *527*, 195.
- [130] S. Cannizzaro *Ann. Chem. Pharm.* **1854**, *90*, 252.
- [131] C. Friedel, J.M. Crafts *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1885**, *43*, 53.
- [132] W.H. Hunter, G.H. Wollett *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 135.
- [133] P.J. Flory *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- [134] Y.H. Kim, O.W. Webster *Polym. Prepr.* **1988**, *29*, 310.
- [135] Y.H. Kim, O.W. Webster *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592.
- [136] A. Burgath, A. Sunder, H. Frey *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 782.
- [137] A. Sunder, J. Heinemann, H. Frey *Chem. Eur. J.* **2000**, *6(14)*, 2499.
- [138] C. Schlenk, A.W. Kleij, H. Frey, G. van Koten *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39(19)*, 3445.
- [139] J.W.J. Knapen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, P.W.N.M. Leeuwen, P. Wijkens, D.M. Grove, G. van Koten *Nature* **1994**, *372*, 659.
- [140] F. Hollfelder, A.J. Kirby, D.S. Tawfik *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9578.
- [141] K. E. Uhrich, S.M. Cannizzaro, R.S. Langer, K.M. Shakesheft *Chem. Rev.* **1999**, *99(11)*, 3181.
- [142] H.-J. Weinmann, W. Ebert, B. Misselwitz, B. Radüchel, H. Schmitt-Willich, J. Platzek *Eur. Radiol.* **1997**, *7*, 196.
- [143] H.A. Bruson *US Patent*, Rohm and Haas Company **1931**.
- [144] C.J. Hawker, R. Lee, J.M.J. Fréchet *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113(12)*, 4583.
- [145] D. Hoelter, A. Burgath, H. Frey *Acta Polym.* **1997**, *48*, 30.
- [146] H. Frey, D. Hoelter *Acta Polym.* **1999**, *50*, 67.
- [147] L.J. Markoski, J.L. Thompson, J.S. Moore *Macromolecules* **2000**, *33*, 5315.
- [148] A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey *Macromolecules* **2001**, *34*, 7692.
- [149] E. Malmstroem, M. Johansson, A. Hult *Macromolecules* **1995**, *28*, 1698.
- [150] A. Hult, M. Johansson, E. Malmstroem *Macromol. Symp.* **1995**, *98(61)*, 1159.
- [151] H. Magnusson, E. Malmstroem, A. Hult *Macromolecules* **2000**, *33*, 3099.
- [152] M. Trollsas, J.L. Hedrick *Macromolecules* **1998**, *31*, 4390.
- [153] M. Trollsas, B. Atthoff, H. Claesson, J.L. Hedrick *Macromolecules* **1998**, *31*, 3439.

- [154] M. Trollsås, J.L. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, H. Ihre, A. Hult *Macromolecules* **1997**, *30*, 8508.
- [155] M. Trollsås, J.L. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, H. Ihre, A. Hult *Macromolecules* **1998**, *31*, 2756
- [156] M. Liu, N. Vladimirov, J.M.J. Fréchet *Macromolecules* **1999**, *32*, 6881.
- [157] M. Trollsås, P. Löwenhielm, V.Y. Lee, M. Möller, R.D. Miller, J.L. Hedrick *Macromolecules* **1999**, *32*, 9062.
- [158] S. Skaria, M. Smet, H. Frey *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 292.
- [159] C. Gottschalk *Diplomarbeit*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2002**.
- [160] C. Gottschalk, H. Frey *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2003**, *88*, 363.
- [161] K Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto *Science* **2000**, *290*, 1140.
- [162] K Wakasugi, T. Misaki, K. Yamada, Y. Tanabe *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5249.
- [163] F. Deng, K.S. Bisht, R.A. Gross, D.L. Kaplan *Macromolecules* **1999**, *32*, 5159.
- [164] S. Kobayashi, H. Uyama, M. Ohmae *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 613.
- [165] S. Skaria *persönliche Mitteilung*.
- [166] M. Bero, J. Kasperczyk *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3251.
- [167] J.L. Espartero, I. Rashkov, S.M. Li, N. Manolova, M. Vert *Macromolecules* **1996**, *29*, 3535.
- [168] J. Mauduit, N. Bukh, M. Vert *J. Controlled Release* **1993**, *23*, 209.
- [169] S. Mori, H.G. Barth *Size Exclusion Chromatography*, Springer, 1. Auflage, **1999**.
- [170] M. Smet, C. Gottschalk, S. Skaria, H. Frey *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, im Druck.
- [171] S.R. Turner, B. Voit, T.H. Monrey *Macromolecules* **1993**, *26*, 4617.
- [172] A. Södergård, M. Stolt *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1123.
- [173] M. Trollsås, J.L. Hedrick, D. Mecerreyes, Ph. Dubois, R. Jérôme, H. Ihre, A. Hult *Macromolecules* **1997**, *30*, 8508.
- [174] M. Trollsås, J.L. Hedrick *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4644.
- [175] M. Trollsås, H. Claesson, B. Atthoff, J.L. Hedrick *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3132.
- [176] M. Trollsås, J.L. Hedrick, D. Mecerreyes, Ph. Dubois, R. Jérôme, H. Ihre, A. Hult *Macromolecules* **1998**, *31*, 2756.
- [177] M. Trollsås, B. Atthoff, H. Claesson, J.L. Hedrick *Macromolecules* **1998**, *31*, 3439.
- [178] M. Trollsås, B. Atthoff, H. Claesson, J.L. Hedrick *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1174.
- [179] T.W. Greene, P.G. Wuts *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley New York, 3. Auflage, **1999**.
- [180] J. Otera *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2099.
- [181] M.T. Zell, B.E. Padden, A.J. Paterick, K.A.M. Thakur, R.T. Kean, M.A. Hillmyer, E.J. Munson *Macromolecules* **2002**, *35*, 7700.
- [182] H.-G. Elias *Makromoleküle Bd.2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, Weinheim, 6. Auflage, **2002**.
- [183] J.M.G. Cowie *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Wiesbaden, **1997**.
- [184] J.D. Hoffmann, G.T. Davis, J.I. Lauritzen *Treatise on Solid State Chemistry Vol. 3 – Crystalline and Noncrystalline Solids*, Ed. N.B. Hannay, Plenum Press New York **1976**.
- [185] P. de Santis, A.J. Kovacs *Biopolymers* **1968**, *6*, 299.
- [186] B. Eling, S. Gogolewski, A.J. Pennings *Polymer* **1982**, *23*, 1587.
- [187] W. Hoogsteen, A.R. Postema, A.J. Pennings, G. ten Brinke, P. Zugenmaier *Macromolecules* **1990**, *23*, 634.
- [188] D. Brizzolara, H.-J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A.J. Domb *Macromolecules* **1996**, *29*, 191.

- [189] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz *Polymer* **2000**, *41*, 8909.
- [190] J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara, B. Lotz *Polymer* **2000**, *41*, 8921.
- [191] R. Vasanthakumari, A.J. Pennings *Polymer* **1983**, *24*, 175.
- [192] T. Miyata, T. Masuko *Polymer* **1998**, *39*, 5515.
- [193] M.L. Di Lorenzo *Polymer* **2001**, *42*, 9441.
- [194] M. Gazzano, M.L. Focarete, C. Riekkel, M. Scandola *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 553.
- [195] Y. Kikkawa, H. Abe, M. Fujita, T. Iwata, Y. Inoue, Y. Doi *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1822.
- [196] M. Fujita, Y. Doi *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1301.
- [197] D. Brizzolara *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **1996**.
- [198] M. Kanchanasopa, E. Manias, J. Runt *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1203.
- [199] H. Abe, M. Harigaya, Y. Kikkawa, T. Tsuge, Y. Doi *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 457.
- [200] <http://www.bphys.uni-linz.ac.at/bioph/download/BioNano-Praktikum.pdf>
- [201] H. Tsuji, T. Miyase, Y. Tezuka, S.K. Saha *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 244.
- [202] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner *Kolloid ZZ Polym.* **1973**, *251*, 980.
- [203] H. Kropfinger *Diplomarbeit*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2004**.
- [204] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon *Macromolecules* **1987**, *20*, 906.
- [205] H. Tsuji, F. Horii, S.-H. Hyon, Y. Ikada *Macromolecules* **1991**, *24*, 2719.
- [206] H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada *Macromolecules* **1991**, *24*, 5651.
- [207] H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada *Macromolecules* **1991**, *24*, 5657.
- [208] H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada *Macromolecules* **1992**, *25*, 2940.
- [209] H. Tsuji, Y. Ikada *Macromolecules* **1992**, *25*, 5719.
- [210] H. Tsuji, F. Horii, M. Nakagawa, Y. Ikada, H. Odani, R. Kitamaru *Macromolecules* **1992**, *25*, 4114.
- [211] T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K.-I. Katayama, H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada *J. Macromol. Sc. Phys.* **1991**, *30*, 119.
- [212] L. Cartier, T. Okihara, B. Lotz *Macromolecules* **1997**, *30*, 6313.
- [213] S.J. de Jong, S.C. de Smet, M.W.C. Wahls, J. Demeester, J.J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink *Macromolecules* **2000**, *33*, 3680.
- [214] D.W. Lim, S.H. Choi, T.G. Park *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 464.
- [215] D.W. Grijpma, J. Feijen *J. Controlled Release* **2001**, *72*, 247.
- [216] W.E. Hennink, S.J. de Jong, G.W. Bos, T.F.J. Veldhuis, C.F. van Nostrum *Int. J. Pharm.* **2004**, *277*, 99.
- [217] C.F. van Nostrum, T.F.J. Veldhuis, G.W. Bos, W.E. Hennink *Macromolecules* **2004**, *37*, 2113.
- [218] L. Li, Z. Zhong, W.H. de Jeu, P.J. Dijkstra, J. Feijen *Macromolecules* **2004**, *37*, 8641.
- [219] L.A. Utracki *Polymer Alloys and Blends* 1st ed., Hanser Verlag, München, **1989**.
- [220] S. Steinmann *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2002**.
- [221] D. Paul, S. Newman *Polymer Blends*, 1st ed., Academic Press, San Diego, **1978**.
- [222] H. Younes, D. Cohn *Eur. Polym. J.* **1988**, *24*, 765.
- [223] S.E.M. Ibim, A.M.A. Ambrosio, M.S. Kwon, S.F. El-Amin, H. Allcock, C.T. Laurecin *Biomaterials* **1997**, *18*, 1565.
- [224] E. Blümm, A.J. Owen *Polymer* **1995**, *36*, 4077.
- [225] M.L. Focarete, G. Ceccorulli, M. Scandola, M. Kowalczyk *Macromolecules* **1998**, *31*, 8485.
- [226] I. Ohkoshi, H. Abe, Y. Doi *Polymer* **2000**, *41*, 5985.
- [227] M.L. Focarete, M. Scandola, P. Dobrzynski, M. Kowalczyk *Macromolecules* **2002**, *35*, 8472.
- [228] Y. Takagi, R. Yasuda, M. Yamaoka, T. Yamane *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2363.
- [229] N.-S. Choi, C.-H. Kim, K.Y. Cho, J.-K. Park *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1892.

- [230] Y.-H. Na, Y. He, X. Shuai, Y. Kikkawa, Y. Doi, Y. Inoue *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1179.
- [231] H. Tsuji, T. Yamada *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 412.
- [232] S. Li, L. Liu, H. Garreau, M. Vert *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 372.
- [233] T. Ke, S.X. Sun, P. Seib *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3639.
- [234] P. Sarazin, B.D. Favis *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1669.
- [235] K.S. Anderson, S.H. Lim, M.A. Hillmyer *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3757.
- [236] C.G. Pitt, Y. Cha, S.S. Shah, K.J. Zhu *J. Controlled Release* **1992**, *19*, 189.
- [237] A.M. Gajria, V. Davé R.A. Gross, S.P. McCarthy *Polymer* **1996**, *37*, 437.
- [238] B. Riedl, R.E. Prud'Homme *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 2565.
- [239] A.J. Nijenhuis, E. Colstee, D.W. Grilpma, A.J. Pennings *Polymer* **1996**, *37*, 5849.
- [240] M. Sheth, R.A. Kumar, V. Davé, R.A. Gross, S.P. McCarthy *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1495.
- [241] K. Nakane, Y. Hata, K. Morita, T. Ogihara, N. Ogata *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 965.
- [242] J.L. Eguiburu, J.J. Iruin, M.J. Fernandez-Berridi, J. San Román *Polymer* **1998**, *39*, 6891.
- [243] H. Tsuji, Y. Ikada *Polymer* **1996**, *37*, 595.
- [244] H. Tsuji, I. Fukui *Polymer*, **2003**, *44*, 2891.
- [245] H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 116.
- [246] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, 2. Auflage, **1996**.
- [247] L.A. Wood *J. Polym. Sci.* **1958**, *28*, 319.
- [248] J.D. Ferry *Viscoelastic Properties of Polymers* Wiley, New York, **1980**.
- [249] *Rheometrics Solids Analyser RSA II Operation Manual*, Publication Number 902-00013, **1988**, 4.
- [250] S.P. Meneghetti, P.J. Lutz, D. Rein In *Star and Hyperbranched Polymers* (Hrsg.: M.K. Mishra, S. Kobayashi), Marcel Dekker, Inc.: New York, **1999**, 27.
- [251] P. Rempp, V.I. Volkov, J. Parrod, C. Sadron *Bull. Soc. Chiem. Fr.* **1960**, 919.
- [252] H. Eschwey, M.L. Hallensleben, W. Burchard *Macromol. Chem.* **1973**, *173*, 235.
- [253] H. Eschwey, W. Burchard *Polymer* **1975**, *16*, 180.
- [254] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240.
- [255] A. Sunder *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2000**.
- [256] *Solvay Produktinformation: Glycerol Oligomers*.
- [257] H. Frey, R. Haag *Molecular Biotechnology* **2002**, *90*, 257.
- [258] R. Knischka, P.J. Lutz, A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey *Macromolecules* **2000**, *33*, 315.
- [259] A. Burgath, A. Sunder, I. Neuner, R. Mülhaupt, H. Frey *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 792.
- [260] L. Gehringer *persönliche Mitteilung*.
- [261] A. Sunder, H. Frey, R. Mülhaupt *Macromolecules* **2000**, *33*, 309.
- [262] K. Aoi, T. Hatanaka, K. Tsutsumiuchi, M. Okada, T. Imae *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 378.
- [263] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151.
- [264] M. Karas, F. Hillenkamp *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299.
- [265] D.C. Schriemer, L. Li *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4169.
- [266] D.C. Schriemer, L. Li *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4176.
- [267] F.W. Zeng, S.C. Zimmermann *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
- [268] A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [269] M. Fischer, F. Vögtle *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 884.

-
- [270] S. Hecht, J.M.J. Fréchet *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 74.
- [271] G.R. Newkome, C.N. Moorefield, G.R. Baker, M.J. Saunders, S.H. Grossmann *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207.
- [272] J.F.G.A. Jansen, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [273] A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, H. Frey *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3758.
- [274] M. Krämer, J.-F. Stumbé, H. Türk, S. Krause, A. Komp, L. Delineau, S. Prokhorova, H. Kautz, R. Haag *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4426.
- [275] P. Anton, P. Köberle, A. Laschewsky *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1.
- [276] S.-E. Stiriba, H. Kautz, H. Frey *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9698.
- [277] M.A.R. Meier, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, U.S. Schubert *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11517.

11. Anhang

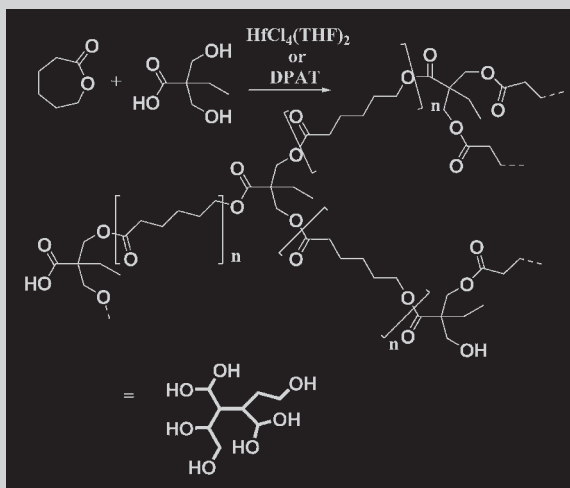
Im Verlauf der im Rahmen dieser Dissertation beschriebenen experimentellen Arbeiten kam es zu einer Reihe von erfolgreichen Kollaborationen, deren Ergebnisse über den Inhalt dieser Arbeit hinausgehen und teilweise bereits publiziert wurden.

Der im folgenden Abschnitt gezeigte Nachdruck einer Publikation verdeutlicht die neuen Möglichkeiten zum Aufbau verzweigter aliphatischer Polyesterarchitekturen, welche sich durch die Verwendung von $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ als Katalysator eröffnen.

11.1. Aliphatic Hyperbranched Copolyesters by Combination of ROP and AB₂-Polycondensation (8 Seiten)

Summary: Hyperbranched aliphatic copolyesters have been prepared by the copolymerization of ϵ -caprolactone and 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (AB_2 -monomer), catalyzed by (i) $HfCl_4(THF)_2$ and (ii) diphenylammonium trifluoromethanesulfonate (DPAT), respectively. In both cases, copolymerization by combined ROP/ AB_2 -polycondensation was achieved. The degree of branching (DB) and consequently the density of functional groups of the resulting copolyesters were controlled by the comonomer ratio in the feed. Molecular weights in the range $\bar{M}_n = 22\,000$ – $166\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (GPC, PS standards) were obtained, with apparent polydispersity indices of 1.20 to 1.95. The DB was in the range 0.03–0.35. Remarkably, $HfCl_4(THF)_2$ appeared to cause no transesterification of the ester bonds in the hyperbranched polymer formed. Further esterification or functionalization of the hydroxyl end groups of the hyperbranched polymers is therefore possible in a convenient two step/one pot process. The prepared hyperbranched polycaprolactones can be used as multifunctional initiators for the ROP of ϵ -caprolactone, which is also catalyzed by $HfCl_4(THF)_2$, resulting in multi-arm star polymers. Diphenylammonium trifluoromethanesulfonate (DPAT) was also found to catalyze the combination of ROP and AB_2 poly-

condensation. However, the applicability of this system is restricted due to side reactions that can lead to crosslinking.



Synthesis of hyperbranched copolyesters by combined ROP/polycondensation.

Aliphatic Hyperbranched Copolyesters by Combination of ROP and AB_2 -Polycondensation

Mario Smet,^{1,2} Carsten Gottschalk,¹ Sunny Skaria,¹ Holger Frey*¹

¹Institut für Organische Chemie, Abteilung für Makromolekulare Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz, Germany
Fax: 0049-(0) 6131-39-26106; E-mail: hfrey@uni-mainz.de

²Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001 Heverlee (Leuven), Belgium

Received: August 28, 2005; Accepted: October 7, 2005; DOI: 10.1002/macp.200500397

Keywords: biomedical materials; dendrimers; hyperbranched polymers; polyesters

Introduction

Polymers with a branch-on-branch (i.e., tree-like) structure are generally known as “cascade-branched” or “dendritic”.^[1,2] Such materials are obtained by the polycondensation of AB_m monomers or via the polymerization of iminer type AB^* -structures, representing “latent AB_m monomers”.^[3,4] Despite many recent advances in the field of hyperbranched polymers, the main challenge still lies in the development of synthetic strategies on the basis of readily available commercial monomers.

Hyperbranched polyesters represent a particularly important class of materials that is of interest for advanced

coatings and nanostructured networks as well as biomedical applications.^[5] However, almost all syntheses reported for hyperbranched polyesters to date require rigorous conditions, i.e., reaction temperatures exceeding $160\text{ }^\circ\text{C}$ and catalysts such as sulfuric acid. These harsh conditions do not only promote transesterification, but can also lead to the undesirable formation of ether bonds, as demonstrated recently for the polycondensation of bis(hydroxymethyl)propionic acid.^[6]

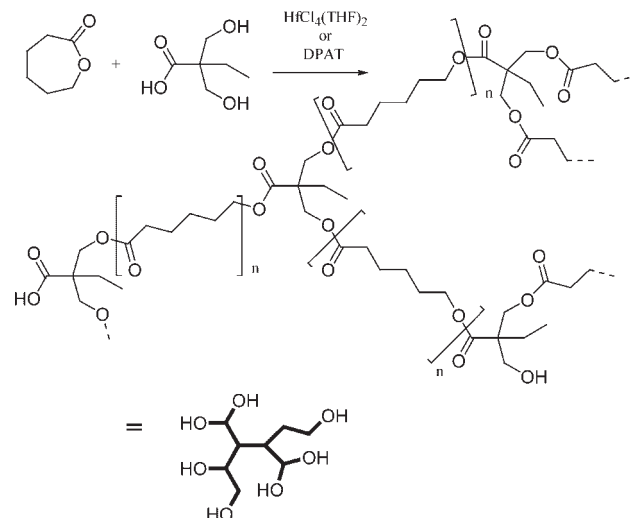
Hyperbranched aliphatic polyesters comprising ϵ -CL units are promising materials, due to their biocompatibility and biodegradability, and therefore appear to be suitable for controlled or slow release applications. Both Fréchet and

coworkers, as well as Hedrick et al., have presented elegant pathways to such materials, based on the multibranching polymerization of ϵ -CL based cyclic imers.^[7] Unfortunately, synthesis of the respective monomers necessitates multistep protocols, impeding preparation on a larger scale. Various star polymer architectures have also been prepared.^[8] Hedrick and coworkers have described the synthesis of dendrimer-like star polymers by a divergent approach based on a hexahydroxy-functional 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid derivative as coinitiator for the ROP of ϵ -caprolactone.^[9] This route has recently been improved by Kwak and Choi, who polymerized the AB₂-type macromonomers 2,2-bis[ω -hydroxy oligo-(ϵ -caprolactone) methyl]propionic acids via a vacuum melt polycondensation, leading to hyperbranched poly(ϵ -caprolactone)s.^[10]

In a recent communication, we described an enzymatic polymerization strategy based on ring-opening polymerization concurrent with AB₂ polycondensation, i.e., a peculiar type of AB/AB₂ polycondensation,^[11,12] employing a cyclic AB comonomer.^[13] This methodology was demonstrated to provide a convenient entry to biodegradable hyperbranched polyesters with a tailored degree of branching. However, there are currently two drawbacks with the enzymatic methodology: (i) the molecular weights of the resulting copolyesters are limited, particularly at high degrees of branching and (ii) transesterification reactions render direct (i.e., one pot) functionalization of the polyester-polyols prepared impossible. Both problems represent limitations of the enzymatic strategy and motivated us to look for alternative mild esterification catalysts leading to high conversion.

Despite the large number of transition metal based esterification catalysts known,^[14] such catalysts have not yet been used for the preparation of hyperbranched structures. Recently, two new high efficiency esterification catalysts have been discovered,^[15] namely HfCl₄(THF)₂^[16] and diphenylammonium trifluoromethanesulfonate (DPAT).^[17] Both compounds are convenient to handle, air stable and commercially available or readily prepared. Moreover, the latter catalyst does not require strict water removal from the reaction medium, which is a drawback of most of the other systems described. In preliminary work, HfCl₄(THF)₂ has been found to be suitable for the synthesis of linear polyesters by A₂/B₂ polycondensation.^[16] However, the ROP of lactones and lactides catalyzed by HfCl₄(THF)₂ or DPAT has not yet been demonstrated.

The requirements for a concurrent ring-opening polymerization/AB₂-polycondensation can be summarized as follows: (i) efficient ROP catalyst for the cyclic AB-monomer employed; (ii) high conversion in the AB₂-polycondensation step; (iii) hydroxyl groups of the AB₂ structure and related condensation products have to be capable of initiating the ROP; (iv) the rate constants of ROP and polycondensation should be similar in order to obtain random copolymers.



Scheme 1. Copolymerization of ϵ -caprolactone and 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid, leading to hyperbranched copolyesters.

In this paper we summarize the results of a study on the use of these systems to catalyze both ROP of ϵ -caprolactone as well as combined ring opening polymerization/AB₂ polycondensation (Scheme 1), leading to hyperbranched copolyesters. We also show the complementarity with the enzymatic methodology developed previously with respect to the further modification of the copolyesters.

Experimental Part

Materials

ϵ -Caprolactone (99%, Aldrich) was dried over CaH₂ and distilled under reduced pressure (100–102 °C at 10–11 mbar) under an argon atmosphere. Toluene was distilled over CaH₂ and collected under argon over molecular sieves (4 Å). All liquid transfers were carried out via syringes. Solids were transferred under an argon atmosphere. L-Lactide and 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (BHB) were obtained from Aldrich and used as received.

Measurements

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker ARX-300 NMR spectrometer in CDCl₃. Determination of the degree of branching relied on ¹H NMR spectroscopy. Size exclusion chromatography of the samples was carried out either in chloroform or DMF at concentrations of 6–10 mg · mL⁻¹. For measurements using DMF as the eluent, Knauer Microgel C11 (at 45 °C), equipped with the Polymer Laboratories evaporative mass detector EMD 960, operating at 110 °C, was used. For measurements using CHCl₃ as the eluent a Knauer system with a refractive index (RI) detector was used under the following conditions: microgel set A22 column-combination; CHCl₃ as the eluent at a flow rate of 1 mL · min⁻¹. The instrument was calibrated with linear polystyrene standards.

Synthesis

Typical Polymerization Procedure Using HfCl₄(THF)₂ as the Catalyst

ϵ -CL (3.49 g; 30.6 mmol), 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (25 mol-%; 1.51 g; 10.2 mmol) and HfCl₄(THF)₂ (1 mol-%; 0.10 mmol; 47 mg) were dissolved in toluene (9 mL). The mixture was refluxed in such a way that the condensing toluene passed over molecular sieves (4 Å; 3 g) before reentering the reaction mixture. After 24 h, the mixture was cooled to room temperature and chloroform was added (30 mL). The solution was washed twice with water (50 mL) and the organic layer was dried over sodium sulfate and concentrated in a vacuum, yielding the desired hyperbranched polymer as a colorless, viscous oil.^[18] The yield was 4.08 g (84%).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 5.43 (–OH), 4.49–4.33 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–), 4.14 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 3.83–3.68 (–CH₂OH), 2.42 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 1.72 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 1.51–1.46 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–) and (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–), 1.03–0.93 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–).

One Pot Preparation of Multiarm Star Polymers with Hyperbranched Macroinitiator Core

ϵ -CL (7.0 g; 61 mmol), 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (15 mol-%; 1.6 g; 11 mmol) and HfCl₄(THF)₂ (1 mol-%; 0.11 mmol; 51 mg) were dissolved in toluene (9 mL). The mixture was refluxed in such a way that the condensing toluene passed over molecular sieves (4 Å; 3 g) before reentering the reaction mixture. After 24 h, the mixture was cooled to room temperature and ϵ -CL (49 g; 0.43 mol), HfCl₄(THF)₂ (1 mol-%; 0.11 mmol; 51 mg) and toluene (180 mL) were added and reflux was continued for another 24 h. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated in a vacuum. The polymer was precipitated from methanol (1.7 L) and obtained in a 92% yield.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 4.19 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–), 3.98 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 3.55 (–CH₂OH), 2.23 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 1.62–1.48 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 1.35–1.25 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–) and (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–), 0.84 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–).

Esterification of the Free Hydroxy End Groups of the Hyperbranched Copolyesters

Hyperbranched poly(ϵ -caprolactone) containing 6 mol-% of 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (0.77 g), phenylbutyric acid (1.9 g; 12 mmol) and HfCl₄(THF)₂ (1 mol-%; 0.12 mmol; 57 mg) were dissolved in toluene (7 mL) and the solution was refluxed for 24 h under the water removing conditions described in the previous section. The mixture was cooled to room temperature and chloroform was added (25 mL). The organic layer was extracted with a saturated solution of NaHCO₃ (3 × 30 mL). After drying with sodium sulfate, the solution was concentrated, which yielded the desired fully esterified material in a 95% yield.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.37–7.22 (CH₃CH₂CH(C₆H₅)-COO–), 4.38–4.21 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–), 4.13 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 2.71 (CH₃CH₂CH(C₆H₅)-COO–),

2.37 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 2.04–1.99 (CH₃CH₂-CH(C₆H₅)COO–), 1.72 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 1.52–1.39 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), (–OOC(CH₂-CH₃)CH₂O–) and (CH₃CH₂CH(C₆H₅)COO–), 1.03–0.93 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–).

Typical Polymerization Using DPAT

ϵ -Caprolactone (2.00 g; 17.5 mmol), 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (25 mol-%; 0.865 g; 5.85 mmol) and DPAT (1 mol-%; 0.058 mmol; 19 mg) were dissolved in toluene (6 mL). The mixture was stirred at 80 °C under an argon atmosphere. After 24 h, the mixture was allowed to cool to room temperature and chloroform was added (30 mL). The solution was washed twice with water (50 mL) and the organic layer was dried over sodium sulfate and concentrated in a vacuum yielding the desired hyperbranched polymer as a colorless, viscous oil.^[18] The yield was 2.44 g (87%).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 5.43 (–OH); 4.49–4.33 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–); 4.14 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–); 3.83–3.68 (–CH₂OH), 2.42 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–); 1.72 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–), 1.51–1.46 (–OOCCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O–) and (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–), 1.03–0.93 (–OOC(CH₂CH₃)CH₂O–).

Results and Discussion

HfCl₄(THF)₂ as Esterification Catalyst

Although HfCl₄(THF)₂ has been demonstrated to be a powerful esterification catalyst, the suitability of this compound for the ring-opening polymerization (ROP) of lactones has not yet been demonstrated. In order to demonstrate the feasibility, in a first series of experiments, the homopolymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) was studied in order to compare it with other methods, such as enzyme-catalyzed polymerization^[19] or Sn-based catalysts.^[20] ϵ -CL and the HfCl₄(THF)₂ catalyst (1 mol-%) were refluxed in toluene for 24 h under water removal conditions. Poly(ϵ -caprolactone) samples with molecular weights in the range \bar{M}_n = 60 000–80 000 and apparent polydispersities of 1.05 to 1.10 (SEC, PS standards) were obtained after precipitation from methanol (Table 1, entry 1), clearly showing the capability of HfCl₄(THF)₂ to catalyze the ROP. This result is very interesting since it confirms that relatively high molecular weight polycaprolactone can be obtained without the use of highly sensitive and toxic Sn-based catalysts.

Based on the success of the ROP of ϵ -CL, we studied the combined ROP/AB₂ copolymerization of ϵ -CL with the AB₂ monomer, 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid (BHB). All monomer mixtures were refluxed in toluene for 24 h. Since water is formed during the copolymerization, we used molecular sieves (4 Å) as a drying agent in such a way that the condensing toluene passed over the molecular sieves before reentering the reaction mixture. The results of all copolymerizations are summarized in Table 1. In all cases,

Table 1. Performance of the $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ catalyst.

	% I-CL/AB ₂ (feed)	% AB ₂ (NMR)	\bar{M}_n (GPC ^{a)})	\bar{M}_w/\bar{M}_n (GPC ^{a)})	Yield %	% cat. ^{c)}
1	100/0	0	69 100 ^{b)}	3.30 ^{b)}	87	3
2	92/8	8.3	73 900	1.23	83	3
3	75/25	19	26 100	1.19	78	3
4	60/40	36	20 600	1.13	85	3
5	92/8	7.5	72 500	1.14	82	1
6	92/8	7.3	68 400	1.13	79	0.3
7	98/2	1.9	127 100	1.10	89	1
8	60/40	23	21 600	1.30	85	1 ^{d)}

^{a)} GPC in DMF as the eluent except when stated otherwise.

^{b)} GPC in chloroform as the eluent.

^{c)} Measured with respect to AB₂ monomer present.

^{d)} Run without removal of water.

polymers were obtained consisting of both ϵ -CL and BHB units, as confirmed by NMR (Figure 1). The amount of AB₂-monomer in the copolymers was determined from integration of ¹H NMR signals. Clearly, the degree of branching DB and consequently the number of end groups of the hyperbranched copolymers can be controlled by the monomer ratio in the feed. The incorporated BHB units showed a characteristic resonance for the methyl group at 0.9 ppm that can be used to quantify their fraction by comparison with the resonance of the (–OOC–CH₂) group of the ϵ -CL units located at 2.3 ppm. The fraction of BHB incorporated in the hyperbranched copolymers was generally slightly lower than in the monomer feed. The degrees of branching, *DB*, for the copolymers were in the range 0.03–0.34 according to the common definition for AB/AB₂ copolymers.^[21]

In addition to ¹H NMR data, ¹³C NMR spectroscopy also evidenced incorporation of the AB₂-monomer BHB. The presence of different resonances between 173 and 175 ppm is clearly due to ester groups in slightly different micro-environments. Analogously, multiple resonances were observed for the quaternary carbon of the BHB unit between 50 and 53 ppm. A signal at 175 ppm could be observed when the incorporation of BHB exceeded 8%. This signal is characteristic of the free carboxylic acid groups at the focal monomer unit.

In comparison to the recently reported enzymatic strategy,^[13] the $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ route offers several advantages. In order to achieve a similarly high degree of incorporation of the AB₂ comonomer, the lipase-based route reported recently necessitated the use of benzene as a solvent, whereas the new system can be operated in the less toxic toluene. No significant differences could be detected concerning polymer yields. However, considerably higher molecular weights were obtained, compared to the analogs previously prepared by enzyme catalysis.

If the polymerization was not carried out under continuous water removal, incorporation of the AB₂ monomer and consequently the *DB* dropped dramatically. The

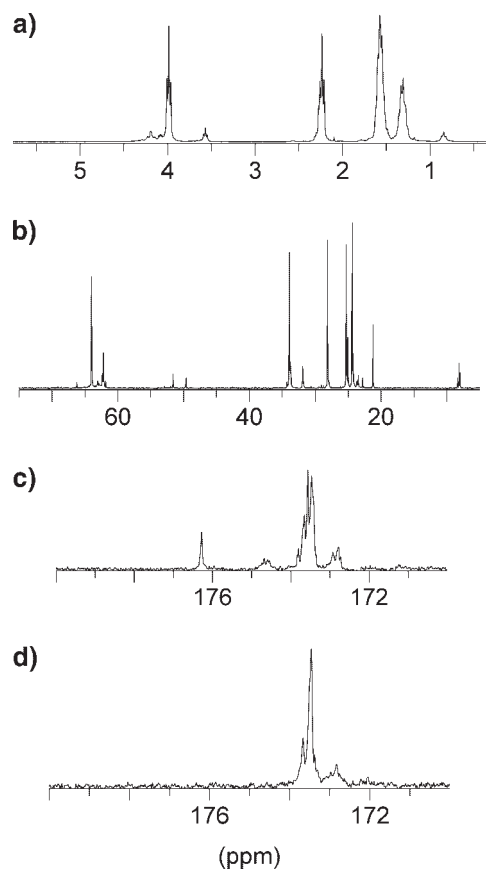


Figure 1. (a) ¹H NMR spectrum of a copolymer of caprolactone and BHB with a degree of branching of 0.28; (b) ¹³C NMR spectrum of the same polymer; (c) ¹³C NMR spectrum of the carboxyl region of this polymer prepared with $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$; (d) ¹³C NMR spectrum of the carboxyl region of this polymer prepared with DPAT.

molecular weight was also affected, albeit to a lower extent (Table 1, compare entry 4 and 8).

Polymerization experiments were also performed in order to establish the influence of the catalyst load (entry 2, 5 and 6). No significant difference could be detected within the range 3–0.3 mol-%. This is in accordance with the esterification data in the literature for the transformation of low molecular weight compounds, in which the catalyst load could be lowered to 0.1 mol-% in most cases without significant loss of performance.

Ring-opening polymerization of L-lactide using the conditions described above was not possible. As an alternative, we studied the polymerization in bulk. L-lactide and the $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ catalyst (1 mol-%) were heated up to 150 °C and the melt was stirred for 24 h. The crude product was dissolved in chloroform. Precipitation in methanol gave a colorless to light brown powder. The product was identified as polylactide via ¹H NMR spectroscopy. Polylactide samples with molecular weights in the range $\bar{M}_n = 6\,000\text{--}10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and apparent polydispersities of 1.2 to 1.6 (SEC, PS standards) were obtained. These

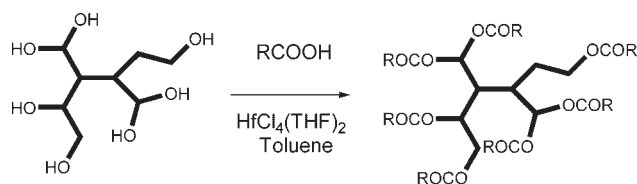
results show the suitability of HfCl₄(THF)₂ as a catalyst for the ROP of lactides. However, in comparison to the commonly used Sn(Oct)₂, the Hf catalyst is less active, thus molecular weights are lower and racemization of L-lactide was observed, leading to nearly amorphous materials. On the other hand, the HfCl₄(THF)₂ catalyst leads to polylactides with narrow apparent polydispersities. Because of this result we assume that, in contrast to the Sn-catalyzed ROP, no transesterification reaction of the polymer chains occurred, probably as a consequence of the lower catalyst activity.

In the second part of this study, we studied the capability of HfCl₄(THF)₂ to catalyze further esterification of the peripheral alcohol groups of the hyperbranched polyesters prepared. This is of central interest, since it opens pathways to a large variety of ϵ -CL based materials, e.g., multi-arm star polymers and block copolymers as well as functionalized aliphatic copolyesters.

To this end, a hyperbranched polymer ($\bar{M}_n = 55\,200$) containing 8 mol-% of branching units was treated with a twofold excess of phenylbutyric acid and 1 mol-% (both with respect to the OH groups present in the polymer) of the catalyst at reflux temperature in toluene (Scheme 2). After 24 h, a fully esterified derivative was obtained, and no free CH₂OH-groups could be detected by ¹H NMR spectroscopy. This is obvious from Figure 2, as the triplets and singlets between 3.5 and 3.7 ppm have completely disappeared.

The molecular weight was determined to be 84 200 g · mol⁻¹ by GPC (DMF, same conditions as used for the hydroxyl-terminated polymers). Again, this transformation is in sharp contrast to the analogous enzyme-catalyzed polymerization. In the presence of enzyme and phenylbutyric acid, the initial polymer was degraded by transesterification, and the molecular weight of the final material was determined to be below 3 000 g · mol⁻¹. Clearly, the fact that HfCl₄(THF)₂, in accordance with the literature,^[16] does not catalyze transesterification at the polymer structure formed to a significant extent constitutes an important advantage over other catalysts.

Esterification of the hyperbranched polyesters can also be performed in a one pot process. First, polymerization was carried out using 15 mol-% of AB₂ monomer and 1 mol-% of HfCl₄(THF)₂ as a catalyst. After 24 h, one equivalent of phenylbutyric acid and another 1 mol-% of catalyst were



Scheme 2. One-pot functionalization of hyperbranched copolyesters.

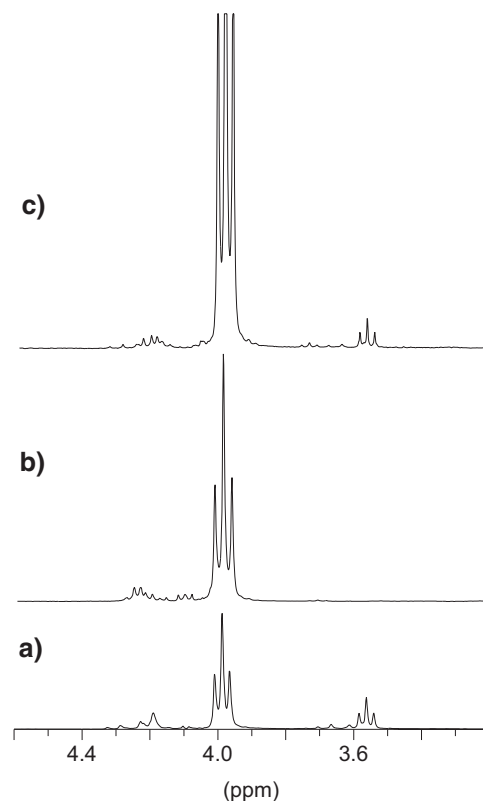
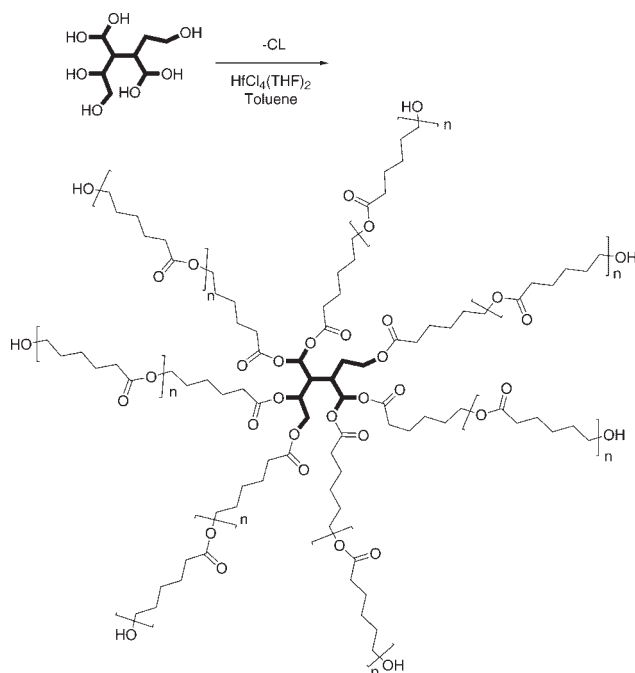


Figure 2. ¹H NMR spectra of (a) a copolymer of caprolactone and BHB with DB of 0.2; (b) the same copolymer after esterification of the terminal hydroxyl groups; (c) the same copolymer after poly(ϵ -CL) polymerization initiated by the terminal alcohol groups.

added. After another 24 h of reflux, this approach resulted in 65% esterification of the free hydroxyl end groups. This is evident from ¹H NMR spectroscopy, since the relative intensity of signals for the CH₂OH end groups decreased by 2/3 compared to the starting material. Even full esterification of the hydroxyl groups can conveniently be achieved, if a slight excess (10 mol-%) of the endcapping reagent is employed.

In summary, the HfCl₄(THF)₂ catalyst system is not only a very useful catalyst for the synthesis of hyperbranched copolymers by ROP/AB₂ copolymerization, but also renders it possible to quantitatively functionalize the hyperbranched polymers prepared by an esterification step subsequent to the polymerization in the same reaction vessel.

Based on the absence of transesterification of the polymer structure, which is obvious from the findings described above, we decided to employ HfCl₄(THF)₂ for the preparation of multiarm star structures, using a hyperbranched poly(ϵ -caprolactone) containing 15 mol-% of AB₂ monomer as the initiator (Scheme 3). After the reaction, the resulting polymer was precipitated from methanol in order to remove possibly present unreacted



Scheme 3. Synthesis of multi-arm star polymers based on hyperbranched copolyester core.

core materials, since the latter does not precipitate under these conditions. ¹H NMR of the precipitate clearly showed that the core material was incorporated, since a characteristic triplet at 0.9 ppm, originating from the methyl group of the branching unit, was present. Moreover, the spectra showed that the terminal CH₂OH groups of the branching unit were almost fully consumed, indicating that functionalization of the core polymer was nearly complete. Indeed, the ¹H NMR spectrum of the initial hyperbranched polymer showed multiple singlets between 3.6 and 3.75 ppm, originating from the CH₂OH groups of the branching unit. In the spectrum of the star polymer, the intensities of these signals are significantly reduced. From the intensity ratios of the triplet at 3.59 ppm (terminal caprolactone units, integrating for 3.0 protons) and the triplet at 3.99 ppm (internal caprolactone unit, integrating for 97 protons) it is clear that the average arm length is of the order of 32 units. SEC showed a molecular weight of 20 800 with an apparent polydispersity of 1.32. The combination of this data leads to the conclusion that, on average, 5.7 arms were present in each macromolecule. The high solubility of this material in polar solvents, such as acetone and DMF, confirms the significant property changes compared to linear polycaprolactone, reflecting the peculiar multi-arm star architecture.

Similar materials have been prepared before in several successive reaction steps, using initiators prepared and worked up separately.^[22] In this case, Sn(Oct)₂ had been used as the catalyst. Since this catalyst is very sensitive to

moisture and results in the presence of toxic tin residues in the final material, our method, using a far less toxic and more air and moisture stable catalyst, represents two clear advantages. Moreover, we found that the procedure for the preparation of the multi-arm-star polymers could be simplified without affecting the performance of the method. Therefore, a polymerization reaction was run using 15 mol-% of AB₂ monomer and 1 mol-% of HfCl₄(THF)₂ as the catalyst. After 24 h ε-CL and another 1 mol-% of catalyst were added and reflux was continued for another 24 h. Precipitation of the polymer formed resulted in a 92% yield of a multiarm-star polymer with $\bar{M}_n = 17\,400$ and a polydispersity of 1.22. This experiment was run on a 50 g scale, demonstrating the convenient scale-up of the procedure. These findings clearly demonstrate the suitability of HfCl₄(THF)₂ for the preparation of ε-CL based on polymeric structures with various architectures.

Diphenylammonium Triflate as the Polymerization Catalyst

Diphenylammonium triflate (DPAT) has also recently been discovered to be a powerful esterification catalyst. Thus, this catalyst was also tested with respect to its suitability for ROP-copolycondensation (Scheme 1). All experiments were run at 80 °C. In accordance with the literature, we observed strong catalytic activity in 1,2-dichloroethane, although the molecular weights were slightly lower than of analogs prepared in toluene. In both solvents, incorporation of the AB₂-monomer could be considered quantitative and hyperbranched polymers were formed. Moreover, the molecular weights obtained in both solvents were even higher than in the case of HfCl₄(THF)₂. However, in contrast to the Hf-based catalyst, molecular weights showed a decreasing tendency with lower catalyst loads (Table 2, entry 1–3 and 4–6). Since the catalyst is difficult to remove from the final reaction product, 1% seems to be a reasonable compromise.

Especially in experiments where dichloroethane was used as the solvent, a considerable fraction of very high molecular weight polymer (in the order of 2 000 000 g · mol⁻¹) was observed in the GPC chromatogram, baseline separated from the desired fraction around 100 000 g · mol⁻¹. From ¹H NMR spectra, it can be concluded that this high molecular weight fraction is due to ether formation between terminal hydroxyl groups, resulting in a molecular weight increase (–CH₂OCH₂– shows up as a triplet at 3.3 ppm whereas the alcohol end group (CH₂OH) shows up at 3.5 ppm). This ether formation was confirmed by a model experiment in which benzyl alcohol was treated with 5% DPAT in refluxing dichloroethane, which resulted in the formation of considerable amounts (of the order of 60% in 48 h) of dibenzyl ether. This undesirable side reaction can, however, be reduced to an acceptable level by working in toluene at temperatures not exceeding 80 °C.

Table 2. Performance of the diphenylammonium triflate catalyst (DPAT).

	% ϵ -CL/AB ₂ (feed)	% AB ₂ (NMR)	\bar{M}_n (GPC ^a)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (GPC ^a)	Yield %	% cat.	Solvent
1	92/8	7.8	166 100	1.07	83	3	Toluene
2	92/8	8.0	128 500	1.06	91	1	Toluene
3	92/8	7.5	91 700	1.16	86	0.3	Toluene
4	92/8	7.1	136 000	1.12	87	3	(CH ₂ Cl) ₂
5	92/8	7.4	134 100	1.08	83	1	(CH ₂ Cl) ₂
6	92/8	7.6	91 600	1.20	79	0.1	(CH ₂ Cl) ₂
7	98/2	1.9	200 300	1.15	81	1	Toluene
8	96/4	3.7	121 400	1.16	86	1	Toluene
9	85/15	14.7	63 200	1.23	85	1	Toluene
10	75/25	25.0	61 700	1.95	89	1	Toluene
11	60/40	40.5	40 000	1.55	85	1	Toluene

^a) GPC in DMF as the eluent except when stated otherwise.

In order to demonstrate that ether formation is responsible for the presence of the observed high molecular weight fraction, preparative GPC, using THF as the eluent, was used to fractionate the samples prepared in dichloroethane (with a catalyst load of 3%, entry 4), yielding two fractions. Analytical GPC of each fraction in DMF confirmed the molecular weights observed before (on the order of 2×10^6 for the first and 1×10^5 for the second fraction). ¹H NMR clearly showed that ether residues were present in the high molecular weight fraction and only to a lower extent in the lower molecular weight fraction (relative intensity ether/alcohol = 1/1 in the high molecular weight fraction and 1/5 in the low molecular weight fraction).

Another particular feature of the hyperbranched polyesters prepared by DPAT catalysis is the reduced presence of free carboxylic acid. This was readily revealed by ¹³C NMR spectroscopy. Free carboxylic acid groups lead to a characteristic signal at 176.5 ppm. In polymers prepared with DPAT, the relative intensity of this signal is dramatically reduced. This can be explained to some extent by the higher molecular weights obtained. In addition, we assume that cyclization occurs to a large extent, consuming free carboxylic acid groups without further increase of the molecular weights.

Conclusion

HfCl₄(THF)₂ and diphenylammonium trifluoromethanesulfonate (DPAT) were found to exhibit excellent catalytic activity for the combined ROP/AB₂ polycondensation of ϵ -caprolactone and 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid, fulfilling the requirements stated in the Introduction. The polymers obtained exhibited slightly higher molecular weights than the analogs prepared by enzymatic catalysis before. Quantitative incorporation of the branching AB₂ unit was achieved without the use of benzene.

The Hf-based catalyst permitted facile and complete esterification of the terminal hydroxyl groups present in the polymer without a molecular weight decrease, in pronounced contrast to Novozyme 435. Thus, this catalyst is suitable for the one pot synthesis of complex polyesters, as demonstrated for multi-arm poly(ϵ -caprolactone) stars. Since HfCl₄(THF)₂ turned out to be suitable for catalyzing the homopolymerization of caprolactone with the hyperbranched polycaprolactones as initiators, this catalyst is a promising candidate to replace the more sensitive and toxic Sn(Oct)₂ in several cases. Reactions run at a higher scale (50 g) showed promising results with respect to easy scale-up of the procedure.

Although the molecular weights obtained with diphenylammonium triflate were slightly higher than in the case of HfCl₄(THF)₂, the drawbacks of this catalyst render it less favorable than the latter system. The main drawbacks of DPAT are its difficult removal from the reaction product, cyclization, which occurs to a large extent, and crosslinking by ether formation of the terminal alcohol groups of the polymer. This side reaction, however, can be avoided by working in toluene at 80 °C.

Screening of the catalytic polymerization of a variety of lactones via a multiparallel combinatorial approach is underway and will be reported in due course.

Acknowledgements: M. S. would like to thank the *FWO Vlaanderen* for a postdoctoral fellowship. H. F. is grateful to the *Fonds der Chemischen Industrie* for continuous financial support.

- [1] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183.
 [2] [2a] Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1998**, *36*, 1685; [2b] B. Voit, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2505; [2c] M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1233; [2d] C. R. Yates, W. Hayes, *Eur. Polymer. J.* **2004**, *40*, 1257.

- [3] A. Sunder, J. Heinemann, H. Frey, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2499.
- [4] Hyperbranched polymers have long been known as “random AB_(f-1) polycondensates”: P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- [5] [5a] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 1; [5b] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 1; [5c] U. Edlund, A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 67.
- [6] H. R. Kricheldorf, personal communication.
- [7] [7a] M. Trollsås, P. Löwenhielm, V. Y. Lee, M. Möller, R. D. Miller, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1999**, *32*, 9062; [7b] M. Liu, N. Vladimirov, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6881.
- [8] [8a] K. M. Stridsberg, M. Ryner, A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 41; [8b] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
- [9] M. Trollsås, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4644.
- [10] J. Choi, S.-Y. Kwak, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8630.
- [11] H. Frey, D. Hölder, *Acta Polymer.* **1999**, *50*, 67.
- [12] [12a] L. J. Markosi, J. Thompson, J. S. Moore, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5315; [12b] P. F. W. Simon, A. H. E. Müller, T. Pakula, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1674; [12c] C. Paulo, J. E. Puskas, *Macromolecules* **2001**, *34*, 734; [12d] M. Jikei, K. Fujii, G. Yang, M.-A. Kakimoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6228; [12e] L. J. Markosi, J. S. Moore, I. Sendijarevic, A. J. McHugh, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2695.
- [13] S. Skaria, M. Smet, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 292.
- [14] R. C. Larock, “*Comprehensive Organic Transformations*”, VCH, New York 1989, 966.
- [15] J. Otera, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2099.
- [16] K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *Science* **2000**, *290*, 1140.
- [17] K. Wakasugi, T. Misaki, K. Yamada, Y. Tanabe, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5249.
- [18] Polymers containing only 2% of branching units still behave similarly to linear poly(ϵ -CL) and can be precipitated from methanol.
- [19] A. Kumar, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 133.
- [20] [20a] H. R. Kricheldorf, T. Mang, J. M. Jonté *Macromolecules* **1984**, *17*, 2173; [20b] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 567; [20c] S. Penczek, A. Duda, A. Kowalski, J. Libiszowski, *Proceedings of the Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 95.
- [21] D. Hölder, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 30.
- [22] M. Trollsås, M. A. Kelly, H. Claesson, R. Siemens, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4917.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verzweigte Copolymerstrukturen auf der Basis von Milchsäure synthetisiert. Über die Kombination der AB-Ringöffnungspolymerisation (ROP) des Dilactids mit der AB₂-Polykondensation symmetrischer Bishydroxy-Carbonsäuren waren langketten- und hyperverzweigte Polylactidcopolyester zugänglich, wobei der Verzweigungsgrad über das Verhältnis der Monomere gezielt variiert werden konnte. Weiterhin wurde ausgehend von hypervverzweigtem Polyglycerin in einer „core-first“ Strategie erstmals PLA-Multiarmsterne aufgebaut. Durch die Kombination verschiedener analytischer Methoden (NMR, GPC, Osmometrie, MALDI-TOF, DSC, DMTA, Lichtmikroskopie, AFM,) erfolgte die vollständige Charakterisierung.

Bei der Copolymerisation von Dilactid mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Buttersäure (BHB), 2,2-Bis(hydroxymethyl)-Propionsäure (BHP) bzw. N,N-Bis(hydroxyethyl)-Glycin (Bicin) konnte gezeigt werden, daß die Copolymerisation in allen Fällen stöchiometrisch und statistisch abläuft und sich somit der gewünschte Verzweigungsgrad des Copolymers einstellen läßt. Die Molekulargewichtsbestimmung gestaltete sich aufgrund der verzweigten Molekülstrukturen erwartungsgemäß sehr problematisch. Die mittels GPC-Messungen ermittelten Molmassen liegen zwischen $M_w = 300$ bis 23.000 g/mol ($M_w/M_n < 1,8$), wobei die Molekulargewichte mit zunehmendem Verzweigungsgrad abnehmen. Die zusätzlich durchgeführte Charakterisierung der Molekulargewichte mittels Dampfdruckosmose und MALDI-TOF-MS belegt auch in dem Fall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten verzweigten Copolyester, daß die GPC-Messungen das tatsächliche Molekulargewicht deutlich unterschätzen und somit die verwendeten AB₂-Monomere an der Lactidpolymerisation nicht als Regler sondern als verzweigende Einheiten beteiligt sind.

Zur weiteren Verifizierung der verzweigten Struktur wurde das Kristallisationsverhalten der verzweigten P(LLA_x-co-BHB_y)-Copolyester in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad im Detail untersucht. Mit Hilfe lichtmikroskopischer Untersuchungen konnten die Nukleierungs- und Wachstumsraten der verzweigten Copolyester bestimmt werden. Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Copolyester die Nukleierungsrate deutlich abnimmt und folglich die Sphärolithgröße zunimmt. Bei der Betrachtung der Wachstumsraten findet sich zunächst eine Beschleunigung durch den Einbau von Verzweigungen, welcher auf die Abnahme der Schmelzviskosität zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad kommt es dann allerdings zu der erwarteten Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit. Durch den Vergleich mit dem Kristallisationsverhalten linearer Proben unterschiedlicher Molmassen konnte gezeigt werden, daß die beobachteten Effekte deutlich über den Molekulargewichtseinfluß hinausgehen.

Der Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Morphologie von verzweigten Polylactiden konnte durch Beobachtungen im Lichtmikroskop und durch AFM-Messungen untersucht werden. Auffallend war hierbei, daß mit ansteigendem Verzweigungsgrad der Copolyester die Ordnung der Lamellen innerhalb der Sphärolithe bei geeigneten Kristallisationstemperaturen zunimmt. Dieses Verhalten läßt sich auf den Rückgang der Sekundärnukleierung an bereits bestehenden Lamellen sowie auf die Wachstumsraten zurückführen, wodurch es letztendlich zur Verbreiterung der einzelnen Lamellen kommt. Die Zunahme der lamellaren Ordnung kann bis zur Ausbildung einkristalliner Strukturen führen. WAXS-Messungen zeigten, daß durch den Einbau von Verzweigungen keine Änderung in der Kristallstruktur auftritt, sondern diese durch Gitterdefekte nur aufgeweitet wird.

Eine wichtige Methode zum Einstellen von Materialeigenschaften ist die Herstellung von Polymermischungen. Untersuchungen zum Mischungsverhalten der verzweigten Copolyester mit linearem PLLA zeigten, daß die verwendeten Komponenten vollständig miteinander mischbar sind. Weiterhin ergab die Untersuchung der mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften der hergestellten Blends, daß sich die Materialeigenschaften über den Verzweigungsgrad des verwendeten Copolyesters sowie über die Zusammensetzung des Blends beeinflussen lassen.

Neben den langketten- und hypervverzweigten Copolyestern gelang zum ersten Mal die kontrollierte Synthese von PLA-Multiarmsterncopolymeren ausgehend von hypervverzweigtem Polyglycerin. Es zeigte sich, daß Die Hydrophobisierung der hydrophilen Polyglycerinstruktur durch Anbindung der Lactidarme zur Ausbildung amphiphiler Kern-Schale-Strukturen führt, welche in der Lage sind polare Gastmoleküle in eine apolare Phase zu transferieren.

