

Transparente Filme aus CO₂-basierten polyungesättigten Polyethercarbonaten: eine neue Synthesestrategie und schnelle Vernetzung

Muhammad Afzal Subhani, Burkhard Köhler, Christoph Gürtler, Walter Leitner und Thomas E. Müller*

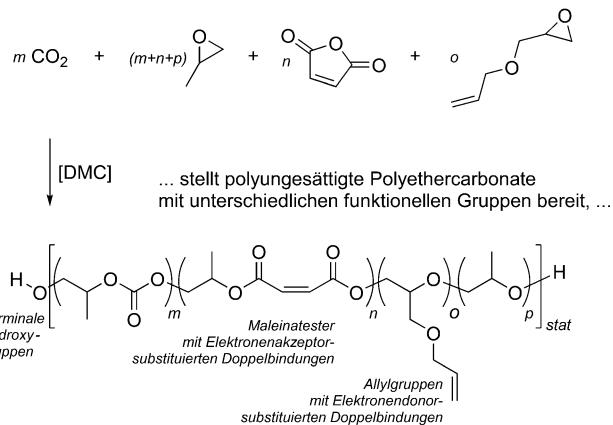
Abstract: Transparente Filme wurden durch Vernetzung polyungesättigter Polyethercarbonate hergestellt, die durch Mehrkomponentenpolymerisation von CO₂, Propylenoxid, Maleinsäureanhydrid und Allylglycidylether erhalten wurden. Polyethercarbonate mit ABXBA-Multiblockstruktur wurden über sequenzielle Zugabe von Mischungen aus Propylenoxid/Maleinsäureanhydrid und Propylenoxid/Allylglycidylether während der Polymerisation erzielt. Die simultane Zugabe beider Monomermischungen ergab Polyethercarbonate mit ABA-Triblockstruktur. Beide Typen polyungesättigter Polyethercarbonate sind durch unterschiedliche funktionelle Gruppen gekennzeichnet. Terminale Hydroxygruppen, Maleinatestereinheiten entlang des Polymerrückgrats und laterale Allylgruppen ermöglichen eine vielfältige polymeranaloge Chemie. Die Kombination aus Doppelbindungen, die mit Elektronenakzeptoren und -donoren substituiert sind, fördert die wirkungsvolle UV- oder redoxinitiierte radikalische Vernetzung. Die resultierenden Materialien sind transparent und interessant für Lackanwendungen.

Die Verwendung von Kohlendioxid (CO₂) als vorteilhafter und erneuerbarer C₁-Rohstoff^[1] ist von strategischer Bedeutung für die Verringerung unserer Abhängigkeit von petrochemischen Rohstoffen.^[2] Der direkte Aufbau von Polymeren aus CO₂ (zumindest anteilmäßig) ist ein besonders interessanter Ansatz.^[3] In diesem Kontext hat sich die katalytische Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden zu Polycarbonaten als vielversprechend erwiesen.^[4] Aliphatische Polycarbonate weisen eine hohe Transparenz auf^[5] und haben ein großes

Potenzial für Lackanwendungen. Alternierende Polycarbonate sind amorph, mit Glasübergangstemperaturen (T_g) von 25–45 °C.^[6] Ihre geringe Permeabilität für Sauerstoff und Wasser macht sie zu vielversprechenden Barriermaterialien.^[7] Terminale Hydroxygruppen spielen eine herausragende Rolle bei den Klebstoffanwendungen.^[7] Die hohe Reaktivität der Hydroxygruppen macht nichtalternierende Polyethercarbonatpolyole, die einen niedrigen T_g -Wert von –40 bis –60 °C aufweisen, zu vielversprechenden Zwischenprodukten für die Herstellung von Polyurethanen.^[8] Dieser neuartige Einsatz von CO₂ als Polymerbaustein zeigt beispielhaft das industrielle Potenzial der Reaktion auf.^[9]

Angeregt durch die bemerkenswerte Kombination von Eigenschaften und mit dem Ziel, neue Materialien für künftige Anwendungen zu identifizieren, liegt der Fokus dieser Studie auf der Synthese und Anwendung maßgeschneiderter polyungesättigter Polyethercarbonate. Diese wurden durch Mehrkomponentenpolymerisation von CO₂ und Propylenoxid (PO) mit geeigneten Comonomeren erhalten (Schema 1). Maleinsäureanhydrid (MA) und Allylglycidylether (AGE) wurden als Comonomere zur Einführung von Doppelbindungen mit Elektronenakzeptor- und Elektronendonator-Eigenschaften in die Polyethercarbonat-Hauptkette genutzt. Das gleichzeitige Vorhandensein dieser beiden Gruppen in den Präpolymeren sollte dabei die UV-^[10] oder redoxinitiierte^[11] Vernetzung der Polyethercarbonat-Ketten zu widerstandsfähigen Materialien erleichtern.

Mehrkomponentenpolymerisation ...



... die eine vielfältige Polymerchemie ermöglichen.

Schema 1. Polyungesättigte Polyethercarbonate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen sind über Mehrkomponentenpolymerisation leicht zugänglich.

[*] Dr. M. A. Subhani, Dr. B. Köhler, Priv.-Doz. Dr. T. E. Müller
CAT Catalytic Center, RWTH Aachen University
Worringerweg 2, 52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: thomas.mueller@catalyticcenter.rwth-aachen.de

Dr. C. Gürtler, Priv.-Doz. Dr. T. E. Müller
Covestro Deutschland AG
Building B103, Leverkusen (Deutschland)
Prof. Dr. W. Leitner
Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrochemie, ITMC
RWTH Aachen University
Worringerweg 2, 52074 Aachen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509249> zu finden.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Für die Polymerisation wurden Doppelmetallcyanide (DMCs) auf Basis von Zinkhexacyanocobaltat als Katalysator eingesetzt.^[12] Die Verwendung von DMC-Katalysatoren^[13] für die Homopolymerisation von Epoxiden^[14] wie auch für die Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden^[13a,15] und anderen Comonomeren, wie cyclischen Anhydriden^[16] und Lactonen, ist bekannt.^[17] Die katalytisch aktiven Metallzentren sind tetraedrisch koordinierte Zn-Atome mit benachbarten Cl-Atomen, wie durch Röntgenfeinstrukturanalyse gezeigt wurde.^[18] Die Möglichkeit, unterschiedliche Substrate mit DMC-Katalysatoren zu polymerisieren, veranlasste uns, funktionelle Comonomere (MA und AGE) in einer Mehrkomponentenpolymerisation einzusetzen. Das Molekulargewicht der polyungesättigten Polyethercarbonate wurde durch Einsatz bifunktioneller α,ω -Dihydroxypolypropylenoxide als Kettenüberträger kontrolliert.^[19] Da die Copolymerisation stark exotherm ist, wurden Monomermischungen aus MA/PO und/oder AGE/PO im semi-diskontinuierlichen Betrieb über einen längeren Zeitraum zugegeben, wodurch die Konzentration von Epoxid in der Reaktionsmischung gering gehalten wurde. Zur Abführung der Reaktionswärme wurde die Reaktionsmischung gleichzeitig gekühlt. Während der Reaktion wurde der Druck konstant gehalten, indem umgesetztes CO₂ nachgeführt wurde.

Über die Reihenfolge der Monomerzugabe wurde die Architektur der polyungesättigten Polyethercarbonate verändert. Eine sequenzielle Zugabe von zunächst MA/PO und nachfolgend AGE/PO zur Reaktionsmischung ergab polyungesättigte Polyethercarbonate **3** mit ABXBA-Multiblockstruktur (Abbildung 1). Die Menge an MA und AGE wurde systematisch in einer Experimentreihe variiert, wobei polyungesättigte Polyethercarbonate **3a–c** mit 3, 6 und 12 Mol-% Doppelbindungen erhalten wurden (Tabelle 1). Bei allen Proben wurde das Verhältnis von Elektronenakzeptor- zu Elektronendonator-Gruppen auf 1:1 eingestellt. Aufgrund der immortalen Natur von DMC-katalysierten Polymerisations-

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Molekulargewicht der polyungesättigten Polyethercarbonate **3a–c** und **4**.^[a]

Probe	S _{Polymer} ^[b,c] [Gew.-%]	CO ₂ -Gehalt ^[c,e] [Gew.-%] ^[b]	Zusammensetzung [Mol-%] m/n/o/p ^[c,d,e]	M _n ^[f] [kg mol ⁻¹]	PDI ^[f] [-]
3a	98.2	19.1 (23.7)	31.8/1.6/1.4/65.2 (42.4/2.1/1.9/53.6)	4.7	1.3
3b	98.3	15.9 (19.8)	26.1/3.3/2.8/67.8 (34.8/4.4/3.7/57.1)	4.5	1.8
3c	99.1	13.1 (16.3)	21.8/5.9/5.9/66.4 (29.1/7.9/7.9/55.2)	4.0	1.3
4	99.3	14.3 (17.8)	24.2/6.0/5.9/63.9 (32.3/8.0/7.9/51.9)	4.1	1.5

[a] Reaktionsbedingungen: Umsetzung in Reinsubstanz, 100 °C, p(CO₂) = 15 bar, 200 ppm DMC-Katalysator. [b] S_{Polymer}: Selektivität zu polyungesättigtem Polyethercarbonat in Gewichtsprozent – das einzige Nebenprodukt waren Spuren des cyclischen Propylencarbonats. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [d] m = Carboneinheit, n = Maleinatesterguppe, o = Allylethergruppe, p = Ethergruppe. [e] Die Werte in Klammern beziehen sich auf die neu gebildeten Polymersegmente. [f] Bestimmt über Gelpermeationschromatographie.

reaktionen^[15b,16a,17a,20] erwarteten wir, dass alle Kettenenden mit annähernd gleicher Geschwindigkeit wachsen und dass die Comonomere statistisch eingebaut werden sollten (siehe unten).

Alternativ wurden beide Monomermischungen (MA/PO und AGE/PO) gleichzeitig zur Reaktionsmischung zugegeben, wobei polyungesättigtes Polyethercarbonat **4** mit AXA-Triblockstruktur resultierte (Abbildung 2). Eine vergleichbare Reaktivität der Comonomere MA und AGE gegenüber PO^[21] ergab eine gleichmäßige Verteilung der doppelbindungstragenden Monomere entlang des Polymerrückgrats in den neu gebildeten Polymerblöcken. Die in dieser Studie verwendete semi-diskontinuierliche Methode mit langsamer Zugabe der Monomermischung(en) führte zu einer stationär geringen Konzentration nicht umgesetzter Monomere. Unabhängig von den tatsächlichen Copolymerisationsparametern sollte daher die chemische Zusammensetzung des jeweils gebildeten polyungesättigten Polyethercarbonat-Blocks der Zusammensetzung der zu diesem Zeitpunkt im Reaktor vorliegenden Monomermischung entsprechen.^[22] Demgemäß

Strategie für die Herstellung von ABXBA-Blockstrukturen

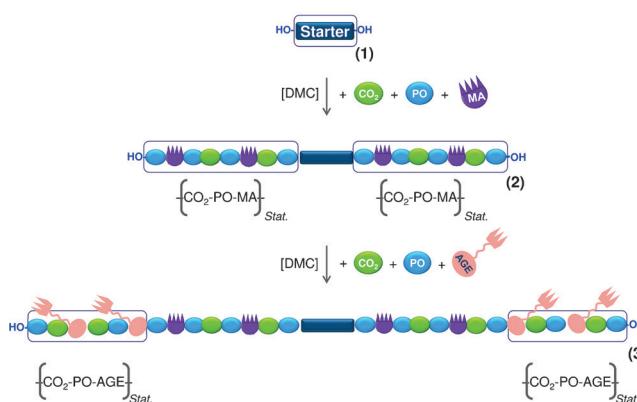


Abbildung 1. Die Synthese von polyungesättigten Polyethercarbonaten **3** mit ABXBA-Multiblockstruktur erfolgt durch sequenzielle Zugabe der Comonomere.

Strategie für die Herstellung von AXA-Blockstrukturen

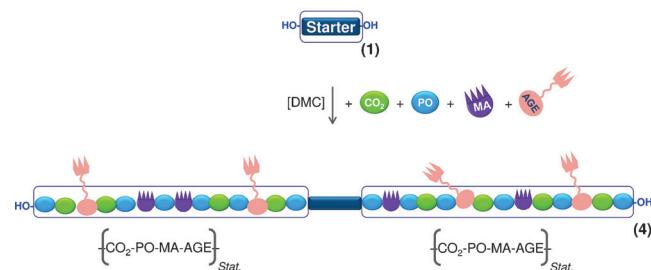


Abbildung 2. Die Synthese von polyungesättigtem Polyethercarbonat **4** mit ABA-Triblockstruktur erfolgt durch gleichzeitige Zugabe der Comonomere.

sollte der Copolymer-Block einen Aufbau aufweisen, der einer nahezu idealen azeotropen Polymerisation entspricht. Das Comonomer CO_2 kann bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden, da es entsprechend dem Verbrauch unter Aufrechterhaltung eines konstanten Drucks nachgeliefert wurde. Der Einbau von CO_2 oder MA am Kettenende führt jeweils zur Bildung einer terminalen Carbonat- oder Carboxylatgruppe. Folglich muss das anschließende Monomer ein Epoxid sein, da keine Homopolymerisation von Säureanhydriden unter unseren Reaktionsbedingungen möglich ist.

Die Analyse der Reaktionsmischung mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigte den vollständigen Umsatz (> 99 %) der Monomere PO, MA und AGE. Die erhaltenen, polyungesättigten Polyethercarbonate **3a–c** mit ABXBA- und **4** mit ABA-Blockstruktur wurden mit ausgezeichneter Selektivität erhalten (98.2–99.3 %). Bereits bei dem verhältnismäßig geringen Druck von 15 bar lag bei den polyungesättigten Polyethercarbonaten **3a–c** und **4** der Gehalt an eingebautem CO_2 bei 14.3–19.1 Gew.-%. Dies entspricht einem CO_2 -Gehalt in den neu gebildeten Polymerblöcken von 16.3–23.7 Gew.-%. Demzufolge ist etwa jede dritte Wiederholungseinheit der Polymerkette ein Carbonatester. Ein solcher CO_2 -Gehalt ist ein optimaler Kompromiss zwischen Flexibilität der Polymerkette, die in einer niedrigen Glasübergangstemperatur resultiert (siehe unten), und einer hohen Nachhaltigkeit über den Einbau ein möglichst großen Mengen an CO_2 . Das polyungesättigte Polyethercarbonat wurde in allen Fällen mit dem erwarteten Molekulargewicht ($M_n = 4.0\text{--}4.7 \text{ kg mol}^{-1}$) und einer engen Molgewichtsverteilung (Polydispersitätsindex (PDI) = 1.3–1.8) erhalten. In diesem Stadium wurde kein Abbau des Gehalts an Doppelbindungen beobachtet, was zeigt, dass die Maleinatest- und Allylfunktionalitäten unter unseren Reaktionsbedingungen stabil sind.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des polyungesättigten Polyethercarbonats **3c** (siehe Abbildung S2^[23]) ist repräsentativ für die Reihe polyungesättigter Polyethercarbonate. Eine nähere Betrachtung zeigt ein Multiplett mit einem Zentrum bei $\delta = 6.3$ ppm, das charakteristisch für die Methinprotonen der Maleinatestgruppen im Polymerrückgrat ist. Signale bei $\delta = 5.2$ und 5.9 ppm sind charakteristisch für die Methylen- und Methingruppen der Allylgruppen. Das relative Verhältnis von Maleinat- und Allylgruppen entspricht dem erwarteten Wert. Die Abwesenheit eines Signals bei $\delta = 6.8$ ppm, das charakteristisch für Fumaratestgruppen wäre, zeigt, dass das eingebaute MA nicht zum entsprechenden *trans*-Isomer isomerisiert. Somit wurde die chemische Zusammensetzung der polyungesättigten Polyethercarbonate **3a–c** und **4** bestätigt (Tabelle 1). Nach unserem Kenntnisstand ist dies die erste Studie, in der ein DMC-Katalysator erfolgreich in einer Mehrkomponentenpolymerisation von vier Comonomeren eingesetzt wurde.

Zur Bestätigung der ABXBA-Multiblockstruktur des polyungesättigten Polyethercarbonats **3** wurde die Polymerisation schrittweise durchgeführt. Ausgehend von der Kettentransferreagens-haltigen Reaktionsmischung (i) wurde die PO/MA-Mischung in zwei Portionen zur Reaktionsmischung (ii/iii) hinzugefügt, gefolgt von der Zugabe von zwei Portio-

nen der PO/AGE-Mischung (iv/v).^[23] Nach Beendigung der jeweiligen Monomerzugabe wurde eine Probe der Reaktionsmischung, die das polyungesättigte Polyethercarbonat **3c''** enthielt, entnommen. In allen Fällen zeigte die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse der Mischungen, dass die Monomere mit quantitativem Umsatz und hoher Selektivität (> 99 %) zu polyungesättigtem Polyethercarbonat **3c''** umgesetzt wurden. Eine genauere Betrachtung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt, dass das für das Methinproton des Maleinates charakteristische Multiplett, zentriert bei $\delta = 6.3$ ppm, nach der ersten PO/MA-Zugabe auftritt und an Intensität nach der zweiten Zugabe der PO/MA-Mischung zunimmt (Abbildung 3a, ii, iii). Das für die Methinprotonen der Allylgruppe charakteristische Multiplett, zentriert bei $\delta = 5.9$ ppm, wurde nach der ersten Zugabe von PO/AGE beob-

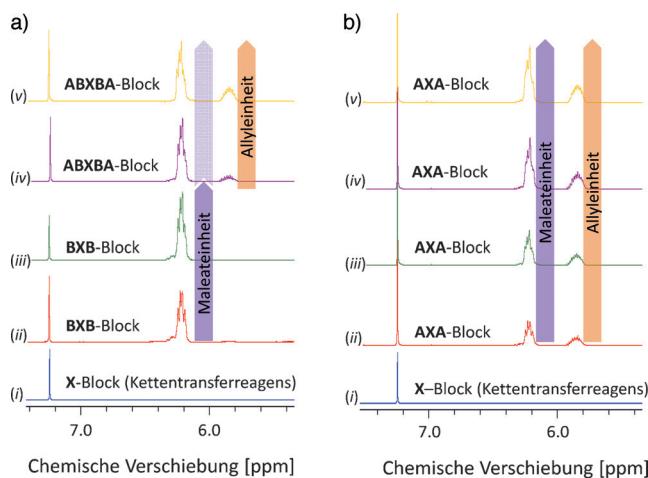


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum a) des polyungesättigten Polyethercarbonats **3a''** mit ABXBA-Multiblockstruktur, das durch sequentielle Zugabe der Comonomere erhalten wird (links); i) Reaktionsmischung mit Kettentransferreagens, ii, iii) nach schrittweiser Zugabe von PO/MA, iv, v) nach schrittweiser Zugabe von PO/AGE; b) des polyungesättigten Polyethercarbonats **4** mit AXA-Triblockstruktur, das durch simultane Zugabe der Comonomere erhalten wird (rechts); i) Reaktionsmischung mit Kettentransferreagens, ii–v) nach schrittweiser Zugabe von PO/MA und PO/AGE. Volles Spektrum siehe Hintergrundinformationen.^[23]

achtet und nahm in seiner Intensität bei der zweiten Zugabe von PO/AGE zu, während die relative Intensität des Signals der Maleinatestgruppe ($\delta = 6.3$ ppm) unverändert blieb (Abbildung 3a, iv, v). Diese Befunde sind vollständig vereinbar mit der ABXBA-Multiblockstruktur des polyungesättigten Polyethercarbonats **3c''** und dem statistischen Einbau von jeweils Maleinatest- oder Allylgruppen zusammen mit Ether- und Ethercarbonat-Wiederholungseinheiten in klar ausgeprägten Blöcken B bzw. A.

Zur Bestätigung der AXA-Triblockstruktur des polyungesättigten Polyethercarbonats **4** wurde ein analoges Experiment durchgeführt, in dem die PO/MA- und die PO/AGE-Mischungen in vier Portionen simultan zur Reaktionsmischung zugegeben wurden (Abbildung 3b). Nach Beendigung der jeweiligen Monomerzugabe wurde eine Probe der Reaktionsmischung entnommen und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektro-

skopie und Gelpermeationschromatographie analysiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt, dass die relative Intensität von Ether- (CH_3 , $\delta = 1.10 \text{ ppm}$), Ethercarbonat- (CH_3 , $\delta = 1.25 \text{ ppm}$), Allyl- (CH_2 , $\delta = 5.9 \text{ ppm}$) und Maleinatestergruppen (CH_2 , $\delta = 6.3 \text{ ppm}$) nach jedem Zugabeschritt parallel zunimmt (Abbildung 3b, ii–v).^[23] Diese Resultate sind völlig vereinbar mit der ABA-Triblockstruktur des polyungesättigten Polyethercarbonats **4'** und dem statistischen Einbau der vier Monomere CO_2 , PO , MA und AGE in den Block A.

Das über Gelpermeationschromatographie bestimmte Molekulargewicht der Polymerkette von **3c''** nimmt nach Zugabe der jeweiligen Monomermisschung schrittweise von 1.5 (entsprechend dem Kettentransferreagens) über 2.1, 3.0, 3.9 und 5.0 kg mol^{-1} zu (Abbildung 4). Das Molekulargewicht

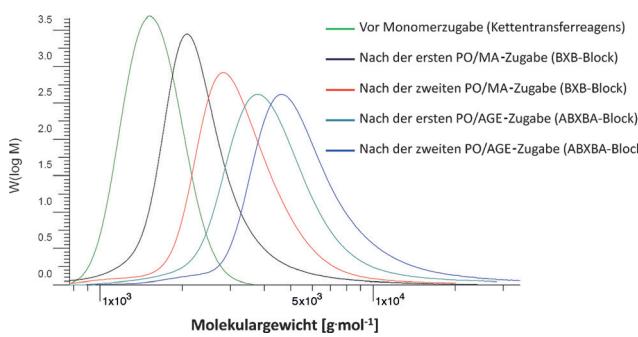


Abbildung 4. Aufbau des polyungesättigten Polyethercarbonats **3c''** in den Schritten i–v (siehe auch Abbildung 3a, links und Legende).

im Oligomerbereich, das gut mit dem erwarteten Molekulargewicht (2.0, 2.8, 3.7 und 4.5 kg mol^{-1} ; unter Berücksichtigung eines CO_2 -Einbaus von 13.1 Gew.-% und eines systematischen Fehlers, der durch Verwendung eines inneren Polystyrolstandards verursacht wird) übereinstimmt, und die enge Molgewichtsverteilung ($\text{PDI} = 1.06\text{--}1.27$) zeigen, dass das Molekulargewicht tatsächlich durch das als Kettentransferreagens eingesetzte Diol geregelt wird. Dieser Befund ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Konzept einer immortalen Polymerisation. Auch das kontrollierte, schrittweise Wachstum der Polymerkette und die Möglichkeit des Neustarts der Reaktion sind ein starkes Indiz dafür, dass die DMC-katalysierte Polymerisation dem Mechanismus einer immortalen Polymerisation folgt.

Die polyungesättigten Polyethercarbonate **3a–c** und **4** sind farblose Flüssigkeiten mit einer geringen Viskosität (17.0–22.0 Pas);^[23] diese steigt mit zunehmendem Gehalt von Carbonatestereinheiten geringfügig. Dies ist vereinbar mit dem Einbau von weniger flexiblen Carbonatestereinheiten in das Polymerrückgrat. Ebenso ist eine geringe Glasübergangstemperatur von -43.1 bis -47.4°C charakteristisch für die Weichsegmente aus Ethergruppen im Polymerrückgrat.^[23]

Die geringe Viskosität und die geringe Glasübergangstemperatur dieser polyungesättigten Polyethercarbonate machen sie zu besonders geeigneten Präpolymeren für die weitere Verarbeitung. Zur Herstellung von Polyethercarbonat-Filmen wurden die Doppelbindungen des polyungesättigten Polyethercarbonats über eine mit UV-Licht initiierte

radikalische Reaktion vernetzt. Dazu wurde eine Probe des polyungesättigten Polyethercarbonats **3a** mit Dibenzoylperoxid als Photoinitator (PI) gemischt und das viskoelastische Verhalten während der Vernetzung zeitaufgelöst verfolgt. Dazu wurde die Vernetzung auf einem Rheometer unter isothermen Bedingungen (40°C) und geringer Scherung (1 Hz, 10 % Scherung) durchgeführt. Unter UV-Bestrahlung ($\lambda = 300\text{--}500 \text{ nm}$, $I_{\text{UV}} = 22.5 \text{ W c}^{-2}$) begann der Speichermodul (G'), der anfänglich entsprechend der flüssigen Konsistenz des Polyethercarbonats geringer als der Verlustmodul (G'') war, nach 3.6 min zuzunehmen (t_{onset} ; Abbildung 5). Der

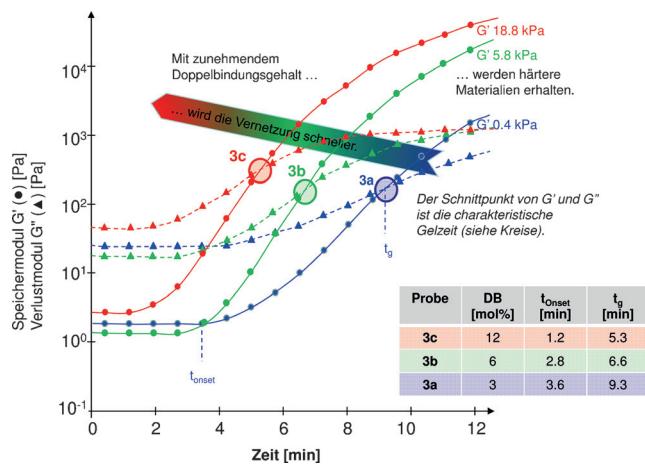


Abbildung 5. Einfluss des Doppelbindungsgehaltes auf das viskoelastische Verhalten der polyungesättigten Polyethercarbonate **3a–c** während Bestrahlung mit UV-Licht.

Aushärtungsprozess ist gekennzeichnet durch die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks durch Vernetzung der Polymerketten über radikalische Polymerisation der Doppelbindungen. Der Gelpunkt (t_g), bei dem G' und G'' gleich sind,^[24] wurde nach 9.3 min erreicht. Der endgültige Wert von G' war größer als der Wert von G'' des Polyethercarbonats **3a**. Dies bestätigt die erfolgreiche Vernetzung des Polyethercarbonats **3a**. Auf ähnliche Weise zeigte sich der Beginn der Vernetzung der ungesättigten Polyethercarbonate **3b** und **3c** nach 2.8 bzw. 1.2 min. Der jeweilige Gelpunkt wurde nach 6.6 bzw. 5.3 min erreicht. Dies zeigt, dass die Aushärtung schneller wird, je größer die Zahl der Doppelbindungen im Polyethercarbonat ist. Für den Einsatz des Materials in tatsächlichen Anwendungen kann die Vernetzungszeit über Veränderung der UV-Lichtintensität, der Initiatorkonzentration und der Temperatur eingestellt werden.^[24]

Die Bedeutung des gleichzeitigen Vorhandenseins von Maleinatester- und Allylgruppen mit Elektronenakzeptor- und Elektronendonator-Eigenschaften wurde in einer Reihe von Vergleichsexperimenten untersucht. Bei 60-minütiger Bestrahlung des polyungesättigten Polyethercarbonats **5**, das nur Maleinatestergruppen (6 Mol-%) enthielt, mit UV-Licht unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen^[23] wurde keine Veränderung der Werte von G' und G'' beobachtet. Ebenso führte die Bestrahlung des polyungesättigten Polyethercarbonats **6**, das nur Allylgruppen (6 Mol-%) enthielt,

mit UV-Licht zu keiner Vernetzung. Dagegen wurde der Gelpunkt mit einer 1:1-Mischung der polyungesättigten Polyethercarbonate **5** und **6** nach 6 min erreicht. Somit erfordert die effiziente Vernetzung der Polymerketten das gleichzeitige Vorhandensein von Elektronenakzeptor- und Elektronendonator-Gruppen. Dies lässt sich hervorragend mit der Bildung von Elektronendonator-Akzeptor-Komplexen durch den teilweisen Transfer von π -Elektronen der Allylgruppe zum π -Orbital der Maleinatestergruppe erklären. Die Bildung dieser Komplexe erleichtert als einleitender Schritt die Vernetzung der Polymerketten. Vermutlich ist die an der Kettenfortpflanzung beteiligte Spezies eher ein Elektronendonator-Akzeptor-Komplex als ein diskreter Allyl- oder Maleinatester-Rest.^[25] Bei einer diffusionskontrollierten Reaktion der Doppelbindungen, ohne vorausgehende Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes, würde die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Erhöhung der Viskosität des Mediums während der Vernetzung signifikant abnehmen.

Um den Einfluss der Polymerarchitektur auf das viskoelastische Verhalten zu untersuchen, wurde die Vernetzung von polyungesättigten Polyethercarbonaten mit unterschiedlichem Aufbau verglichen. Gegenüber der Gelzeit für **3c** mit ABXBA-Multiblockstruktur ($t_g = 5.3$ min; Tabelle 2, Versuch Nr. 3) war diejenige für das Polyethercarbonat **4** mit ABA-Triblockstruktur viel kürzer ($t_g = 4.3$ min; Tabelle 2, Versuch Nr. 4). Die schnellere Vernetzung des polyungesättigten Polyethercarbonats **4** lässt sich auf die bessere örtliche Verteilung der Elektronenakzeptor- und Elektronendonor-Doppelbindungen zurückführen, die die effiziente Vernetzung der Polymerketten erleichtert.

Tabelle 2: Gehalt an ungesättigten Gruppen der Polyethercarbonate **3a–c, 4–6** und viskoelastisches Verhalten bei UV-Bestrahlung der Probe.

Nr.	Probe	ungeättigte Gruppe ^[a]	$t_{\text{onset}}^{[b]}$ [min]	$t_g^{[b]}$ [min]	$G'_{12\text{min}}$ [kPa]		
						Maleinat [Mol-%]	Allyl [Mol-%]
1	3a	1.6	1.4	3.6	9.3	0.4	
2	3b	3.3	2.8	2.8	6.6	5.8	
3	3c	5.9	5.9	1.2	5.3	18.8	
4	4	6.0	5.8	0.8	4.3	41.8	
5	5	6.0	—	>60	n.b.	n.b.	
6	6	—	6.0	>60	n.b.	n.b.	
7	5+6	3.0	3.0	2.0	6	6.0	

[a] Bestimmt über ^1H -NMR-Spektroskopie. [b] 40°C , bestimmt auf einem Rheometer mit Platte-Platte-Konfiguration; t_{onset} = Vernetzungsbeginn, t_g = Gelzeit; $G'_{12\text{min}}$ = Speichermodul nach 12 min UV-Bestrahlung; n.b.: nicht beobachtet.

Zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf die Filmhärte wurde der nach 12 min UV-Bestrahlung erzielte Wert des Speichermoduls G' verglichen (Abbildung 5 und Tabelle 2, Versuche Nr. 1–3). Für die polyungesättigten Polyethercarbonate **3a–c** nahm der Speichermodul G' des vernetzten Films mit ansteigender Zahl von Doppelbindungen in der ursprünglich vorliegenden Polymerkette zu. Ferner ist bemerkenswert, dass das vernetzte Material umso härter war, je mehr Doppelbindungen ursprünglich vorhanden

waren und – damit verbunden – desto höher die Vernetzungsdichte war. Gegenüber einem aus Polyethercarbonat **3c** hergestellten Film war der Film ausgehend von Polyethercarbonat **4** (Tabelle 2, Versuch Nr. 4) viel härter und wies einen signifikant höheren Speichermodul G' (18.8 gegenüber 41.8 kPa) auf. Ähnlich wie die kürzere Gelzeit ist die erhöhte Härte des aus Polyethercarbonat **4** hergestellten Films auf die ABA-Architektur zurückzuführen, die eine bessere Verteilung der Vernetzungspunkte ermöglicht. Die Werte des Speichermoduls der vernetzten Filme sind ideal für die Anwendung dieser Materialien als Weichbeschichtungen,^[24,26] die sich durch eine besondere Haptik (Wahrnehmung als warm) auszeichnen.

Zusammengefasst konnten transparente Filme aus CO_2 -basierten, ökologisch nachhaltigen, polyungesättigten Polyethercarbonaten erhalten werden. Letztere wurden durch DMC-katalysierte Mehrkomponentenpolymerisation von CO_2 mit Propylenoxid, Maleinsäureanhydrid und Allylglycidylether synthetisiert. Obwohl durch eine Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen charakterisiert, zeigte das polyungesättigte Polyethercarbonat sowohl während als auch nach der Polymerisation eine bemerkenswerte Stabilität. Dies ist ein wichtiges Kriterium beim Einsatz von Polyethercarbonaten bei der Herstellung von Hochleistungsmaterialien. Der Einbau spezieller ungesättigter Comonomere entlang des Polymerrückrats führt zu maßgeschneiderten polyungesättigten Polyethercarbonaten mit klar definierter Zusammensetzung und Architektur. Die sequenzielle Zugabe von Comonomeren ergibt polyungesättigte Polyethercarbonate mit ABXBA-Multiblockstruktur; die gleichzeitige Zugabe der Comonomere führt zu polyungesättigten Polyethercarbonaten mit ABA-Triblockstruktur. Dies ermöglicht die Einstellung der physikochemischen und makroskopischen Eigenschaften, wie Viskosität, Gelzeit und Härte. Diese neue Methode ist eine vielversprechende Ergänzung zur Herstellung nachhaltiger Hochleistungsmaterialien.

Danksagung

Die Experimente wurden von Dario Gottschalk und Sibel Ciftci durchgeführt. Wir danken V. Marker und A. Keldenich für Unterstützung im Labor. Muhammad Afzal Subhani würdigte die finanzielle Unterstützung als Alexander von Humboldt Fellow.

Stichwörter: CO_2 -Verwendung · Copolymerisationen · Mehrkomponenten-Reaktionen · Polyethercarbonate · Transparente Materialien

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5591–5596
Angew. Chem. **2016**, *128*, 5681–5686

[1] J. E. Seong, S. J. Na, A. Cyriac, B. W. Kim, B. Y. Lee, *Molecules* **2010**, *43*, 903–908.

[2] a) P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281–7305; b) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216–1240; c) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger,

- W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; d) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387; e) E. A. Quadrelli, G. Centi, J. L. Duplan, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1194–1215; f) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; g) D. J. Daresbourg, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10765–10780.
- [3] a) D. J. Daresbourg, J. R. Andreatta, A. I. Moncada, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) T. E. Müller, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **2008**, *53*, 317; c) D. J. Daresbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155–174.
- [4] a) D. J. Daresbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665–2671; b) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210; c) A. Rokicki, W. Kuran, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1981**, *C21*, 135–186; d) S. Elmas, M. A. Subhani, M. Harrer, W. Leitner, J. Sundermeyer, T. E. Müller, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1652–1657.
- [5] G. P. Wu, S. H. Wei, W. M. Ren, X. B. Lu, T. Q. Xu, D. J. Daresbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15191–15199.
- [6] a) S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460–1479; b) G. A. Luinstra, E. Borchardt in *Synthetic Biodegradable Polymers*, Vol. 245 (Hrsg.: B. Rieger, A. Kunkel, G. W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus, T. A. Zevaco), Springer, Berlin, **2012**, S. 29–48.
- [7] a) A. Cyriac, S. H. Lee, B. Y. Lee, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 950–956; b) Y. S. Qin, X. H. Wang, *Biotechnol. J.* **2010**, *5*, 1164–1180; c) L. Eun-Sung, J.-Y. Choi, K. Seul-Ki, Y. Seon-Mi, N.-S. Baik, J. Yong-Jun, US2007/0001608, **2007**; d) G. A. Luinstra, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 192–219.
- [8] J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1865–1870.
- [9] N. von der Assen, A. Bardow, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3272–3280.
- [10] S. Faure, S. PivaLeBlanc, O. Piva, J. P. Pete, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1045–1048.
- [11] I. D. Sideridou, D. S. Achilias, O. Karava, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2072–2080.
- [12] S. Ehlers, U. Esser, T. Fechtel, F. Foehles, J. Hofmann, B. Klinksieck, M. Ruhland, J. Scholz (Bayer AG), WO-A 01/80994, **2001**.
- [13] a) N. J. Robertson, Z. Q. Qin, G. C. Dallinger, E. B. Lobkovsky, S. Lee, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2006**, 5390–5395; b) S. Chen, Z. J. Hua, Z. Fang, G. R. Qi, *Polymer* **2004**, *45*, 6519–6524; c) S. Chen, L. Chen, *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 288–291; d) L. C. Wu, A. F. Yu, M. Zhang, B. H. Liu, L. B. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1302–1309; e) I. Kim, S. H. Byun, C. S. Ha, J. *Polym. Sci. Part A J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4393–4404; f) W. Y. Zhang, L. B. Lu, Y. Cheng, N. Xu, L. S. Pan, Q. Lin, Y. Y. Wang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2701–2703; g) X. H. Zhang, S. Chen, X. M. Wu, X. K. Sun, F. Liu, G. R. Qi, *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18*, 887–890; h) S. Klaus, M. W. Lehenmeier, E. Herdtweck, P. Deglmann, A. K. Ott, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13151–13161.
- [14] B. Le-Khac (Arco Chemical Technology, L.P.), US 08/302,296, **1996**.
- [15] a) G. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Klesczewski, D. Koch, R.-J. Kumpf, H. Orzesek, H.-G. Pirk, C. Six, C. Steinlein, M. Weisbeck, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 303–335; b) Y. Dienes, W. Leitner, M. G. J. Müller, W. K. Offermans, T. Reier, A. Reinholdt, T. E. Weirich, T. E. Müller, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1168–1177.
- [16] a) Y. Liu, K. Huang, D. Peng, H. Wu, *Polymer* **2006**, *47*, 8453–8461; b) C. Gürtler, T. E. Müller, A. Kermagoret, Y. Dienes, J. Barruet, A. Wolf, S. Grasser (Bayer Intellectual Property GmbH), WO2013087582, **2013**.
- [17] a) S. Liu, H. Xiao, K. Huang, L. Lu, Q. Huang, *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 53–62; b) T. E. Müller, C. Gürtler, M. Wohak, J. Hofmann, A. M. Subhani, W. Leitner, I. Peckermann, A. Wolf (Bayer MaterialScience AG), WO2014033070, **2014**.
- [18] K. Lawniczak-Jablonska, E. Dynowska, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Chruściel, A. Hreczuch, J. Libera, A. Reszka, *X-Ray Spectrom.* **2015**, *44*, 330–338.
- [19] T. E. Müller, C. Gürtler, M. Wohak, J. Hofmann, M. A. Subhani, M. Cosemans, W. Leitner (Bayer Intellectual Property GmbH, Germany), WO2013011014, **2013**.
- [20] T. E. Müller, C. Gürtler, A. Kermagoret, Y. Dienes, I. Busygina, B. Köhler, W. Leitner (Bayer MaterialScience AG), WO2012059550, **2012**.
- [21] T. E. Müller, A. Subhani, B. Köhler, W. Leitner, C. Gürtler (Bayer MaterialScience AG), EP20130183208, **2015**.
- [22] T. Cherubin, Universität-Gesamthochschule-Essen **1999**.
- [23] Siehe Hintergrundinformationen.
- [24] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, Vincentz Network, Hannover, **2011**.
- [25] a) R. Auvergne, G. Colomines, J. J. Robin, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 690–701; b) B. Klumperman, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 558–562.
- [26] H. Zeng, *Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication*, Wiley, Hoboken, **2013**.

Eingegangen am 3. Oktober 2015,
veränderte Fassung am 25. Januar 2016
Online veröffentlicht am 30. März 2016