

Sophorolipide und deren Derivate als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Maresa Sonnabend, geb. Schröder

aus Stuttgart

Köln, 2019

Berichtersteller/in: Prof. Dr. Annette M. Schmidt

Prof. Dr. Marc C. Leimenstoll

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 18.06.2019

“One is always a long way from solving a problem until one actually has the answer.”

Stephen W. Hawking

„Wissenschaft bedeutet Neugier und Offenheit, aber auch Skepsis und Reflexion. Wissenschaft ist die Liebe für Fakten, ohne Angst vor Komplexität und Differenziertheit. Wissenschaft ist gewissermaßen auch Demut. Es ist das Bewusstsein nicht im Besitz der „Wahrheit“ zu sein und die Gewohnheit, seine eigenen Argumente immer wieder selbst zu überprüfen.“

Dr. Mai Thi Nguyen-Kim

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Marc C. Leimenstoll*, der mich darin bestärkt hat diesen Weg einzuschlagen. Ich danke ihm für die interessante Themenstellung und dass er meine Ideen immer tatkräftig unterstützt hat. Dankbar bin ich auch für seine Diskussionsbereitschaft und seine motivierenden Worte, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein ebenso großer Dank gilt *Frau Prof. Dr. Annette M. Schmidt*, die die Betreuung dieser Arbeit als Erstgutachterin übernommen hat. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich möchte mich bei ihr für die Unterstützung, die fruchtbaren Diskussionen und die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis bedanken.

Für die Bereitstellung der Sophorolipide und der HPLC-Analytik möchte ich mich bei *Christian Zerhusen* und *Prof. Dr. Ulrich Schörken* bedanken. Die Zusammenarbeit in unserem Projekt hat wirklich sehr viel Spaß gemacht.

Der *Covestro Deutschland AG* möchte ich für die Bereitstellung einiger verwendeter Edukte danken und auch Herrn *Dr. Martin Melchior*s und Herrn *Wolfgang Arndt* für ihre Diskussionsbereitschaft im Rahmen des Projekts.

Für die Unterstützung bei der Analytik möchte ich mich bei *Roxanne Engstler* und *Marcus Schief* bedanken. Ohne ihr Know-how wäre so manche Messung nicht möglich gewesen.

Meine Kollegen an der TH Köln haben maßgeblich dazu beigetragen, dass ich gerne an meine Zeit als Doktorandin zurück denken werde. Die Kaffeerunden, Weinproben, B8-Meetings u. v. m. mit *Jan, Johanna, Jonas, Roxy, Sara, Simon, Son, Timo* und *Yifei* aus dem 1. OG – grandios! Vielen Dank für die schöne Zeit!

Ganz besonders möchte ich mich auch beim *AK Schmidt* bedanken. Danke für die freundliche Aufnahme, für eure Hilfe und eure Unterstützung. Ihr seid klasse!

Außerdem danke ich *Suzanne G. Aubin* für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Erstellung ihrer Masterarbeit unter meiner Leitung und die tollen Ergebnisse.

Ich möchte mich ganz herzlich bei meinen *Eltern* für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt bedanken. Mein ganz besonderer Dank geht an meinen Mann *Mark*, für seine Geduld, seinen Rückhalt und die stetige Versorgung mit Schokolade während der Schreibphase.

Inhaltsverzeichnis

I	Kurzzusammenfassung	I
II	Abstract.....	II
III	Abkürzungen und Symbole	III
1	Einleitung.....	1
2	Ziel der Arbeit.....	4
3	Theorie.....	5
3.1	Polyurethan-Chemie	5
3.1.1	Isocyanat-Chemie.....	6
3.1.2	Polyolkomponente	8
3.1.3	Prepolymere	12
3.1.4	Kinetik der Urethanbildung	13
3.1.5	Weitere Isocyanat-Reaktionen	15
3.2	Biobasierte Bausteine für Polyurethane	17
3.2.1	Sophorolipide	18
3.2.2	Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden.....	20
4	Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Sophorolipide als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme.....	25
4.1.1	Löslichkeitsuntersuchungen.....	25
4.1.2	Modellreaktionen	27
4.1.3	Kinetikuntersuchungen zur Umsetzung mit Isocyanaten.....	36
4.1.4	Synthese von Polyurethan-Prepolymeren	44
4.1.5	Zusammenfassung Sophorolipide als biobasierte Bausteine für PU-Systeme..	57
4.2	Hydroxyfettsäuren als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme	59
4.2.1	Gewinnung von Hydroxyfettsäure	60
4.2.2	Polyesterdiole aus (ω -1)HFA <i>via</i> Prekondensationsroute	68
4.2.3	Polyesterdiole aus (ω -1)HFA <i>via</i> „OnePot“-Methode.....	73

4.2.4	Synthese von Polyurethanen aus (ω -1)HFA-Polyester	80
4.2.5	Synthese von (ω -1)HFA-Polyurethanen <i>via</i> Curtius-Umlagerung	83
4.2.6	Zusammenfassung HFAs als biobasierte Rohstoffe für Polyurethansysteme ..	88
5	Zusammenfassung und Ausblick	90
6	Experimentalteil	94
6.1	Lösemittel und Reagenzien	94
6.2	Analytische Methoden	96
6.2.1	Charakterisierung von Polymeren und Substanzen	96
6.2.2	Umsatzüberwachung von Alkohol/Isocyanat-Reaktionen	99
6.2.3	Anwendungstechnische Prüfungen	100
6.3	Löslichkeitsuntersuchungen	101
6.4	Synthese von L-SL-(Poly)Urethanen	101
6.4.1	Modellreaktionen mit Monoisocyanaten	101
6.4.2	Modellreaktionen von L-SL mit Diisocyanaten	102
6.4.3	Modellreaktionen zur Uretdion-Bildung	102
6.5	Kinetische Untersuchungen	103
6.5.1	Kinetische Untersuchungen von L-SL mit Isocyanaten	103
6.5.2	Kinetische Untersuchungen von Polyesterdiol mit Isocyanaten	104
6.5.3	Kinetische Untersuchungen von Mischsystemen aus PE225B und L-SL	105
6.6	Synthese von „Misch-PUs“ mit L-SL	105
6.6.1	L-SL, PE225B, HDI Variationen $KZ = 0,5$	105
6.6.2	Kennzahl-Variation PE-HDI-10%LSL	108
6.6.3	PE-HDI-10%LSL-0,5 Prepolymerisation	110
6.7	Synthese von A-SL	111
6.8	Synthese von Hydroxyfettsäure	112
6.8.1	Synthese von (ω -1)HFA nach Rau. et. al.	112
6.8.2	Synthese von (ω -1)HFA	113

6.8.3	Synthese von ω HFA.....	115
6.9	Synthese von Hydroxyl-terminiertem Hydroxyfettsäure-Polyester.....	116
6.9.1	Prekondensation.....	116
6.9.2	„One-Pot“-Synthese.....	117
6.9.3	12-Hydroxystearinsäure-Polyester.....	120
6.10	Synthese von (ω -1)HFA-PES-Polyurethan.....	122
6.11	Synthese von A/B-Polyurethanen <i>via</i> Curtius-Umlagerung.....	123
6.11.1	Azid-Synthese.....	123
6.11.2	Polyurethan-Synthese.....	125
7	Quellen.....	127
IV	Anhang.....	138
V	Abbildungen.....	145
VI	Tabellen.....	151
VII	Eidesstattliche Erklärung.....	153

I Kurzzusammenfassung

Durch ihr weites Eigenschaftsspektrum sind Polyurethane (PU) vielfältig einsetzbar. Sie finden unter anderem in Schaumstoffen, Isolierungen, Beschichtungen, Klebstoffen und Farben Verwendung. Da die meisten Polyurethane Komponenten beinhalten, die auf petrochemischen Ressourcen basieren, besteht ein großes Interesse an der Synthese von PU aus nachwachsenden Rohstoffen.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zum Einsatz von mikrobiell hergestellten Sophorolipiden und deren Derivaten in Polyurethansystemen vorgestellt. Als Substrate für die Fermentation dienen Zucker und Pflanzenöle. Die Implementierung des Sophorolipids als natives Molekül in Polyurethansysteme wird beleuchtet. Weiterhin wird die Gewinnung von ω - bzw. (ω -1)Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden und deren Verwendung in Polyurethanen betrachtet.

Wie die Ergebnisse zeigen, eignen sich lactonische Sophorolipide (L-SL) für den Einbau in Polyurethan-Prepolymersysteme. Aufgrund ihrer hohen Funktionalität bilden sie bei vollständigem Umsatz mit Diisocyanaten Netzwerke. Als Additive zeigen L-SL in den betrachteten PU-Systemen weichmachende Eigenschaften. Natives L-SL besitzt ausschließlich sekundäre OH-Gruppen. Kommerzielle Polyole mit vorrangig primären OH-Funktionalitäten reagieren mit Isocyanat-Komponenten im Vergleich zu L-SL ca. 2- bis 3,4-mal schneller. Aufgrund der verminderten Reaktivität ihrer sekundären Hydroxyl-Gruppen werden L-SL in PU-Misch-Systeme mit $KZ < 1$, die auch primäre Polyole enthalten, nicht vollständig eingebaut.

Zur Erschließung von neuartigen biobasierten Monomeren werden Hydroxyfettsäuren (HFA) aus Sophorolipiden gewonnen. Die erhaltenen (ω -1)HFAs werden zunächst zu Polyester-Diolen und anschließend zu Polyurethanen umgesetzt. Bereits kleinste Glucose-Verunreinigungen können zu Vernetzungsreaktionen führen. Bei entsprechender Reinheit eignen sich die hergestellten (ω -1)HFAs mit ihren flexiblen Kohlenstoffketten zur Herstellung von unpolaren amorphen linearen Polyestern. Diese können zu Polyurethanen mit niedrigen Glasübergangstemperaturen umgesetzt werden.

Darüber hinaus wird aus den (ω -1)Hydroxyfettsäuren *via* Curtius-Umlagerung ein Syntheseweg zur Herstellung von biobasierten Phosgen-freien A/B-Polyurethanen erschlossen. Ihre Kohlenstoff-Atome werden zu 100 % aus biobasierten Rohstoffen gewonnen.

II Abstract

Due to their wide range of properties, polyurethanes (PU) can be used in various applications. They are used, for example, in foams, insulations, coatings, adhesives and paints. Since most polyurethanes contain components based on petrochemical resources, there is a great interest in the synthesis of PU from renewable starting materials.

This work presents investigations on the use of microbially produced sophorolipids and their derivatives as building-blocks in polyurethane systems. Sugars and vegetable oils are used as substrates for fermentation. The implementation of the sophorolipid as a native molecule in polyurethane systems is examined. Furthermore the production of ω - resp. (ω -1)hydroxy fatty acids from sophorolipids and their use in polyurethanes is considered.

The results show that lactonic sophorolipids (L-SL) are suitable for incorporation in polyurethane prepolymer systems. Due to their high functionality, they form networks when fully converted with diisocyanates. As additives, L-SL exhibit plasticizing properties in the considered PU systems. Native L-SL contains only secondary OH groups. Commercially available polyols with predominantly primary OH functionalities react with isocyanate components about 2 to 3.4 times faster than L-SL. Due to the reduced reactivity of their secondary hydroxyl groups, L-SL is not fully incorporated into PU blends with $KZ < 1$, which also contain primary polyols.

Hydroxy fatty acids (HFA) are obtained from sophorolipids for the development of novel biobased monomers. The resulting (ω -1)HFAs are first converted to polyester diols and then to poly-urethanes. Even the smallest glucose impurities can lead to crosslinking reactions. The (ω -1)HFAs with their flexible carbon chains are suitable for the production of nonpolar amorphous linear polyesters. These can be converted into polyurethanes with low glass transition temperatures.

In addition, the (ω -1)hydroxy fatty acids can be used to synthesize biobased Phosgene-free A/B-polyurethanes *via* Curtius rearrangement. 100 % of their carbon atoms are obtained from biobased raw materials.

III Abkürzungen und Symbole

Abkürzung Bedeutung

1,4-BDO	1,4-Butandiol
1,6-HDO	1,6-Hexandiol
[]	Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
A	Fläche [mm^2]
A-SL	acidisches deacetyliertes Sophorolipid
AcA-SL	acidisches diacetyliertes Sophorolipid (aus <i>C. kuoi</i>)
d	Doublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBTDL	Dibutyzinndilaurat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ε	Dehnung
E	E-Modul [MPa]
EG	Ethylenglykol
ELSD	Lichtstredetektor (Evaporative Light Scattering Detector)
f	Funktionalität
F	Kraft [N]
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HFA	Hydroxyfettsäure
ω HFA	18-Hydroxyoctadec-9-ensäure
(ω -1)HFA	17-Hydroxyoctadec-9-ensäure
HIC	Hexylmonoisocyanat
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HSA	12-Hydroxystearinsäure
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
k	Geschwindigkeitskonstante [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
KZ	Kennzahl
l	Länge [mm]

L-SL	lactonisches diacetyliertes Sophorolipid (aus <i>S. bombicola</i>)
M	Molekulargewicht [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
m	Multipllett
mit	mittel
M_n	Zahlenmittel der Molmassen [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_w	Massenmittel der Molmassen [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
MS	Massenspektroskopie
NCO	Isocyanat-Gruppen
NMR	magnetische Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
OH	Hydroxyl-Gruppe
OHZ	OH-Zahl [$\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$]
p	Umsatz
P_n	Mittlerer Polymerisationsgrad
p_i	Umsatz der Komponente i
PDI	Polydispersität
PE225B	Polyester ($M_n \approx 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Poly(1,4-butylen)adipat)
PES	Polyester
PIC	Phenylisocyanat
PU	Polyurethan
σ	Spannung [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$] bzw. [MPa]
s	Singulett
st	stark (strong)
SL	Sophorolipid
SZ	Säurezahl [$\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$]
t	Triplett
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_C	Kristallisationstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_G	Glasübergangstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
THF	Tetrahydrofuran
T_M	Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
w	schwach (weak)
XRD	Röntgendiffraktion (X-Ray Diffraction)

1 Einleitung

Polyurethane gehören zu den wichtigsten polymeren Materialien.^[1-3] Durch ihre vielseitigen Eigenschaften können sie in verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Sie finden unter anderem Verwendung als Lacke, Farben, elastische Fasern, starre oder flexible Schäume, „high-performance“ Klebstoffe oder in Medizinprodukten.

Das Verfahren zur Polyurethanherstellung wurde zum ersten Mal 1937 von Otto Bayer und Mitarbeitern beschrieben.^[4] Bei dem von ihm entwickelten Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren werden difunktionelle Isocyanate mit Polyolen zu Polyurethanen umgesetzt.^[5] Durch die richtige Wahl der Reaktanden wie zum Beispiel kurzkettige Diole (bspw. 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol), langkettige Makrodiole (Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyamine etc.) sowie aromatische oder aliphatische Polyisocyanate können die gewünschten Eigenschaften der Polyurethane maßgeschneidert werden. Die technischen verfügbaren Polyole übersteigen die Zahl der verfügbaren Isocyanate um mehrere Zehnerpotenzen.^[6]

Herkömmliche Rohstoffe für die PU-Synthese basieren auf petrochemisch hergestellten Komponenten.^[7] Die Kohlenstoffketten der verwendeten Polyole werden über Cracken aus Mineralöl hergestellt. Durch ihre schlechte biologische Abbaubarkeit und ihre Neigung zur Schädigung der Umwelt bringen sie viele Nachteile mit sich und das Interesse an nachhaltigen Alternativen für die Polymersynthese steigt.^[8]

Biobasierte Rohstoffe weisen diverse Vorteile auf. So sind sie nahezu unbegrenzt verfügbar, kostengünstig und umweltfreundlich. Ihre physikalischen Eigenschaften ähneln denen der petrochemisch-basierten Polymere sehr.^[7,9] Die drei wichtigsten pflanzenbasierten Polymere sind Proteine, Öle und Kohlenhydrate.^[10] Die am häufigsten in der Natur vorkommenden Polymere sind Polysaccharide, Stärke und Cellulose. Es können aber auch niedermolekulare Komponenten über Fermentation gewonnen und mittels chemischer Polymerisation zu Polymeren umgewandelt werden.^[8,11] Beispielsweise können Polymilchsäure, Polycaprolacton und andere, teilweise nachhaltige biobasierte Polyester wie Polybutylensuccinate mittels chemischer Polymerisation synthetisiert werden.^[12,13] Als Rohstoffe können beispielsweise Pflanzenöle, Zucker oder Algen dienen. Einige biobasierte Polymere können preislich und aufgrund ihrer Eigenschaften schon mit petrochemisch-basierten Polymeren konkurrieren.^[9] Die meisten biobasierten Polymere sind aber wegen des hohen Aufwands in der Herstellung der Rohstoffe und der Prozesstechnologie noch nicht konkurrenzfähig.

Sophorolipide sind vielversprechende biobasierte Ausgangsstoffe, deren Herstellung bereits gut erforscht ist.^[14,15] Sie werden fermentativ aus biobasierten Rohstoffen wie Zucker und Pflanzenölen gewonnen (s. Abbildung 1-1). Sophorolipide sind eine der vielversprechendsten Arten von Glykolipid-Biotensiden, da die Produktionsorganismen nicht pathogen sind und sich durch eine hohe Produktivität und Substratumwandlung auszeichnen.^[14]

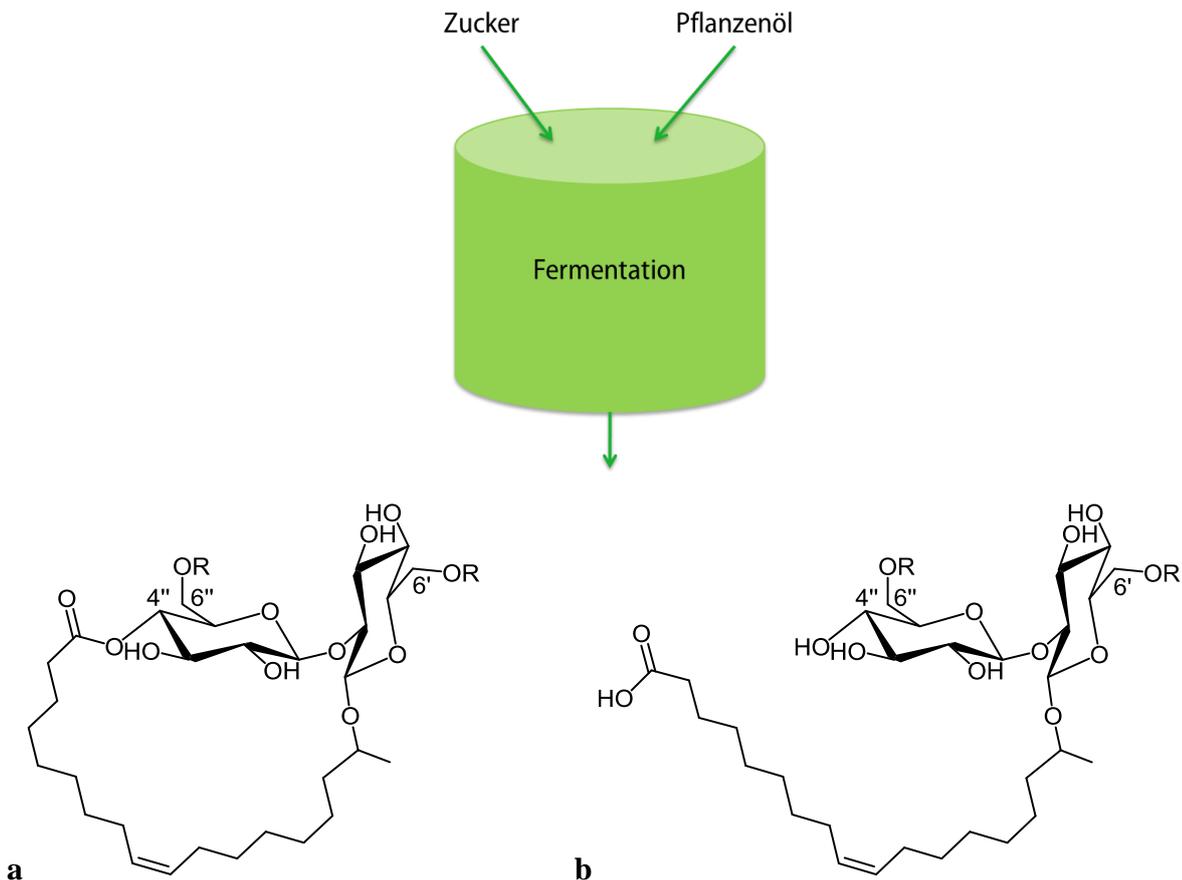


Abbildung 1-1: Schematische Herstellung und Strukturen von Sophorolipiden a) Lactonform b) acidische Form mit R=Ac, H.

Die Bestandteile von Sophorolipiden sind Sophorose, eine Diglucose und Hydroxyfettsäure (HFA). Sie sind über eine glykosidische Bindung verbunden. Die Sophoroseeinheit kann Acetyl-Gruppen an 6'- und/oder 6''-Position enthalten. Es können lactonische Sophorolipide (L-SL) gebildet werden, indem die Carboxyl-Gruppe der HFA und die 4''-Hydroxyl-Gruppe der Sophoroseeinheit eine Bindung eingehen.^[16-19]

Erste Arbeiten von Cramail et. al.^[8] haben gezeigt, dass sich Glykolipide zur Herstellung von Polyurethansystemen einsetzen lassen. Als Ausgangsmolekül dient hier eine funktionalisierte Kohlenstoffkette. Über eine Epoxidierung der Doppelbindung und eine anschließende Ringöffnung wird zunächst Hydroxyl-Funktionalitäten generiert. Danach wird die Kohlenstoffkette chemisch mit einer Zuckereinheit zu einem Glykolipid umgesetzt. Über die Hydroxyl-

Funktionalitäten der Kohlenstoffkette wurden durch Reaktionen mit Diisocyanaten Polyurethane gebildet. Eine systematische Untersuchung zum Einfluss von Reaktionsbedingungen sowie zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist noch nicht erfolgt.

Sophorolipide besitzen allerdings bereits an ihren Sophoroseeinheiten OH-Gruppen, die mit Isocyanaten (Poly)Urethane bilden können. Aufgrund der hohen Funktionalität der Sophorolipide (≥ 4) neigen sie bei der Reaktion mit Diisocyanaten zur Netzwerkbildung.^[2] Dadurch könnten sie beispielsweise als biobasierte Vernetzer-Polyole in Polyurethansystemen Anwendung finden. Außerdem liefern die verschiedenen Reaktivitäten der primären und sekundären Hydroxyl-Gruppen an den Sophoroseeinheiten neue Möglichkeiten für die Umsetzung mit Isocyanaten.^[20–22] Diese Herangehensweise wurde bisher noch nicht beschrieben.

Durch chemische Spaltung, wie zum Beispiel durch Verseifung, können Sophorolipide weitere Grundbausteine für Polymerisationen liefern.^[23] Dadurch können z. B. (ω -1) oder ω Hydroxyfettsäure zugänglich gemacht werden (s. Abbildung 1-2). Hydroxyfettsäuren bieten ein großes Potential für die Anwendung in der Polyurethan-Synthese. Funktionalisierte Ricinolsäureester wurden bereits für die Synthese von Polyurethansystemen eingesetzt.^[24,25] Der Einsatz von (ω -1) oder ω Hydroxyfettsäure aus der Spaltung von Sophorolipiden wurde bisher noch nicht untersucht.

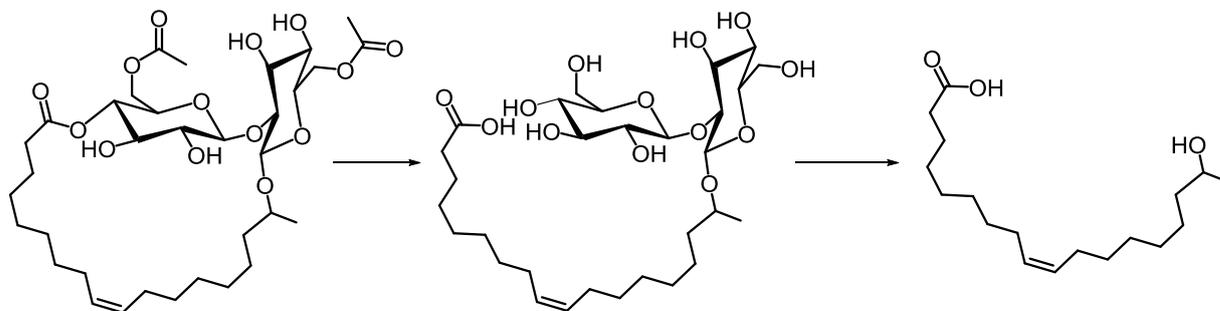


Abbildung 1-2: Durch Fermentation erhaltenes lactonisches diacetyliertes Sophorolipid und mögliche Derivate für die PU-Synthese.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Sophorolipide im Hinblick auf ihre Einsetzbarkeit in Polyurethansystemen untersucht. Um die Einflussfaktoren auf die Reaktion von Sophorolipiden mit Isocyanaten zu verstehen, werden Modellreaktionen und Kinetikuntersuchungen durchgeführt. Basierend auf diesen Ergebnissen werden erste Polyurethansysteme, die Sophorolipide enthalten, synthetisiert und eingehend charakterisiert. Darüber hinaus wird die Gewinnung von (ω -1) bzw. ω Hydroxyfettsäure und deren Implementierung in PU-Systeme unter-

sucht. Die vorliegende Arbeit gliedert sich daher in zwei Hauptteile: 1) Sophorolipide als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme 2) Hydroxyfettsäuren als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme.

2 Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neuartige Polyurethansysteme mit einem möglichst hohen Anteil an biobasierten Rohstoffen hergestellt werden. Als Edukte für Polyurethansysteme eignen sich insbesondere Diole, Polyole und Dicarbonsäuren.^[1,5] Auch Hydroxycarbonsäuren sind als Ausgangsstoffe für die Synthese von Polyurethanen von Interesse.^[26–28]

Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit sind über Fermentation (*Candida kuoi*, *Starmerella bombicola*) von Pflanzenölen und Zuckern hergestellte Sophorolipide.^[17] Nach der Fermentation können diese durch verschiedene Aufreinigungsschritte mit Reinheiten von ca. 85 % bis 97 % erhalten werden.^[29] Diese Sophorolipide sollen über die Hydroxyl-Funktionalitäten als ganze Moleküle in Polyurethansysteme eingebaut werden. Da dieser Weg bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde, müssen entsprechende Syntheserouten entwickelt und die Reaktivitäten der Hydroxyl-Gruppen mit Isocyanaten untersucht werden. Ein vorrangiges Ziel der Arbeit ist, den Einfluss der eingesetzten biobasierten Moleküle auf die resultierenden PU-Systeme detailliert zu beleuchten. Dies erfolgt insbesondere durch umfassende Charakterisierung der neuartigen Edukte und Produkte, wobei das Molekulargewicht und ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften im Fokus stehen.

Ein weiteres Augenmerk liegt auf der Synthese von Derivaten aus den L-SL und der Aufklärung über deren Einsatzpotential für Polyurethane. Der Vergleich der erhaltenen neuartigen biobasierten Polymere mit bereits vorhandenen petrochemisch-basierten Polymeren ist ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit.

3 Theorie

3.1 Polyurethan-Chemie

Polyurethane sind Polymere, die aus organischen Molekülen bestehen, welche über Urethan-Gruppen verknüpft sind (Abbildung 3-1).^[3-5,22] Sie werden *via* Polyadditionsreaktionen von mindestens difunktionellen Alkoholen und Isocyanaten gebildet. Bei Verwendung von ausschließlich difunktionellen Reaktanden entstehen lineare Moleküle, während höhere Funktionalitäten zu Netzwerkbildung führen.^[5,22,30]

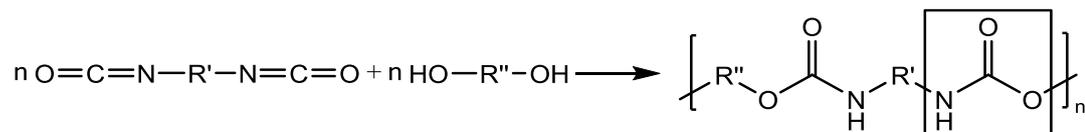


Abbildung 3-1: Schematische Reaktion von einem Diisocyanat mit einem Diol zu einem Polyurethan. Rechteckiger Kasten: Urethanbindung. Mit R' und R'' : Alkyl-, Aryl-Rest, etc.

Polyurethane bestehen aus sogenannten Weich- und Hartsegmenten, die entlang eines makromolekularen Grundgerüsts chemisch miteinander verbunden sind. Es kann eine Vielzahl von Weichsegmenten verwendet werden. Meist dienen dazu langkettige Polyolkomponenten, wie bspw. Polyetherpolyole, die nur schwache Van-der-Waals Wechselwirkungen ausbilden können.^[31-33] Den größten Massenanteil im Polyurethan bilden langkettige Polyole. Durch ihre intrinsischen Eigenschaften haben sie einen maßgeblichen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften des hergestellten PUs. Die Glasübergangstemperaturen der Weichsegmente liegen in der Regel deutlich unter der Betriebs- oder Umgebungstemperatur. Hartsegmente werden durch die Umsetzung von Diisocyanaten mit niedermolekularen Diolen oder Diaminen erhalten und umfassen Urethan- und Harnstoff-Gruppen. Hartsegmente erhöhen lokal die Dichte an Wasserstoffbrückenbindungen. Durch diese entstehen physikalische Quervernetzungen. Die Glasübergangs- oder Schmelztemperatur der Hartsegmente liegt typischerweise deutlich oberhalb des Einsatztemperaturbereichs. Zudem ergibt sich eine Mikrophasenseparation der Polymerketten aufgrund des üblicherweise auftretenden Polaritätsunterschiedes zwischen Hart- und Weichsegmenten. Daraus resultiert die typische Hart-Weich-Morphologie der Polyurethane.^[31-33] Durch diese Kenntnis lassen sich Eigenschaften von Polyurethanen durch gezielte Auswahl von Edukt-Komponenten für eine Vielzahl von Anwendungen maßschneidern.^[1,2,34]

3.1.1 Isocyanat-Chemie

Die für die Urethan-Bildung benötigten Isocyanate werden großtechnisch mittels Phosgenierung von Aminen hergestellt. Diese Reaktion läuft in zwei Schritten, jeweils unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, über ein intermediäres Carbamoylchlorid ab (Abbildung 3-2).^[35-37]

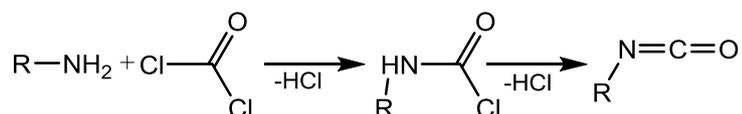


Abbildung 3-2: Bildung von Isocyanat via Phosgenierung eines Amins unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Die hohe Reaktivität der Isocyanate bzw. der NCO-Gruppe gegenüber Wasserstoff-aktiven Komponenten basiert auf ihrer mesomeren Grenzstruktur (Abbildung 3-3).^[38] Im Vergleich zum Kohlenstoff- und Stickstoffatom besitzt das Sauerstoffatom die höchste Elektronendichte. Daraus resultieren eine partielle negative Ladung des Stickstoffatoms und eine positive Partialladung des Kohlenstoffatoms.

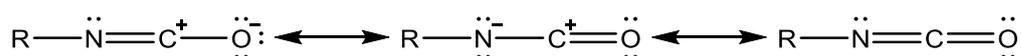


Abbildung 3-3: Mesomere Grenzstrukturen der NCO-Gruppe.^[38]

Am Häufigsten sind Additionsreaktionen von Isocyanaten an Reaktionspartnern mit einem aktiven Wasserstoff.^[39] Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Aminogruppen lassen sich besonders leicht mit Isocyanaten umsetzen.^[1] Bei der Reaktion der NCO-Gruppen mit Wasserstoff-aktiven Komponenten findet ein Angriff des nucleophilen Zentrums auf das elektrophile Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe statt. Bei der exothermen Reaktion von Hydroxyl- und Isocyanatgruppe greift das freie Elektronenpaar des Alkohol-Sauerstoffatoms das elektrophile Kohlenstoffatom der NCO-Gruppe an. Dabei wird das Wasserstoffatom vom Sauerstoff abgespalten und bindet über eine intramolekulare Umlagerung an den Stickstoff (Abbildung 3-4).^[22]

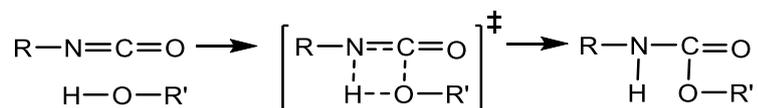


Abbildung 3-4: Addition eines Alkohols an eine Isocyanatgruppe.^[22]

Die Reaktivität der Isocyanate ist stark abhängig von dem am Stickstoff gebundenen Rest des Moleküls. Werden sterische Faktoren vernachlässigt, so führt jede zusätzlich an das Stickstoffatom gebundene elektronenziehende Gruppe zu einer Erhöhung der positiven Ladung am Kohlenstoff und somit zu einer Erhöhung der Reaktivität des Isocyanates gegen-

über einem nucleophilen Angriff.^[38] Umgekehrt resultieren Elektronendonatoren in einer Verringerung der Reaktivität. Es ist bekannt, dass aliphatische Isocyanate weniger reaktiv sind als aromatische Isocyanate.^[3,40] Dies ist darin begründet, dass durch einen Rest aromatischer Natur eine Resonanzstabilisierung möglich ist, die den elektrophilen Charakter weiter verstärkt und somit die Reaktivität erhöht.

Für die Polyurethansynthese können verschiedene Di- oder Polyisocyanate verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zusätzlich die Monoisocyanate Phenylisocyanat (PIC) und 1-Hexylisocyanat (HIC) zur Durchführung von Modellreaktionen eingesetzt (Abbildung 3-5). So können insbesondere Untersuchungen zu den Reaktivitäten der Hydroxyl-Funktionalitäten der biobasierten Polyole ohne Polymerbildung durchgeführt werden. Darüber hinaus lassen sich andere Störfaktoren wie zusätzliche sterische Hinderung und/oder Netzwerkbildung verhindern.



Abbildung 3-5: Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Monoisocyanate.

In Abbildung 3-6 sind die wichtigsten technischen Diisocyanate für die Polyurethanchemie dargestellt. 2,4-TDI und MDI sind die am häufigsten verwendeten und großtechnisch hergestellten Diisocyanate. 2,4-TDI wird insbesondere für die Herstellung von PU-Weichschäumen eingesetzt, MDI ist das wichtigste Isocyanat zur Herstellung von Hartschäumen.^[6] Polymeres MDI wird wegen seiner geringeren Toxizität und hohen Funktionalität als Rohstoff für Schaumstoffe und Reaktivklebstoffe verwendet.^[1,2,6] Spezialprodukte wie beispielsweise Naphthyl-1,5-diisocyanat (NDI) finden in hochwertigen PU-Gießelastomeren ihren Einsatz. Ein neuartiges Polyurethan auf der Basis von biobasierten Rohstoffen ist das aliphatische Pentan-1,5-diisocyanat (PDI). Bis zu 70 % seines Kohlenstoffgehaltes basiert auf Biomasse.^[41] Ebenso wie die aliphatischen Diisocyanate IPDI und HDI, kann PDI aufgrund seiner Resistenz gegen Photooxidation im Lack- und Beschichtungsbereich eingesetzt werden.^[1,2,6,20,41]

Bei symmetrischen Diisocyanaten, wie 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), haben beide NCO-Gruppen die gleiche Reaktivität. Bei Isophorondiisocyanat (IPDI) hingegen weisen

beide NCO-Gruppen aufgrund sterischer Hinderung und unterschiedlicher Substitutionsgrade verschiedene Reaktivitäten auf (vgl. Abbildung 3-6).^[42]

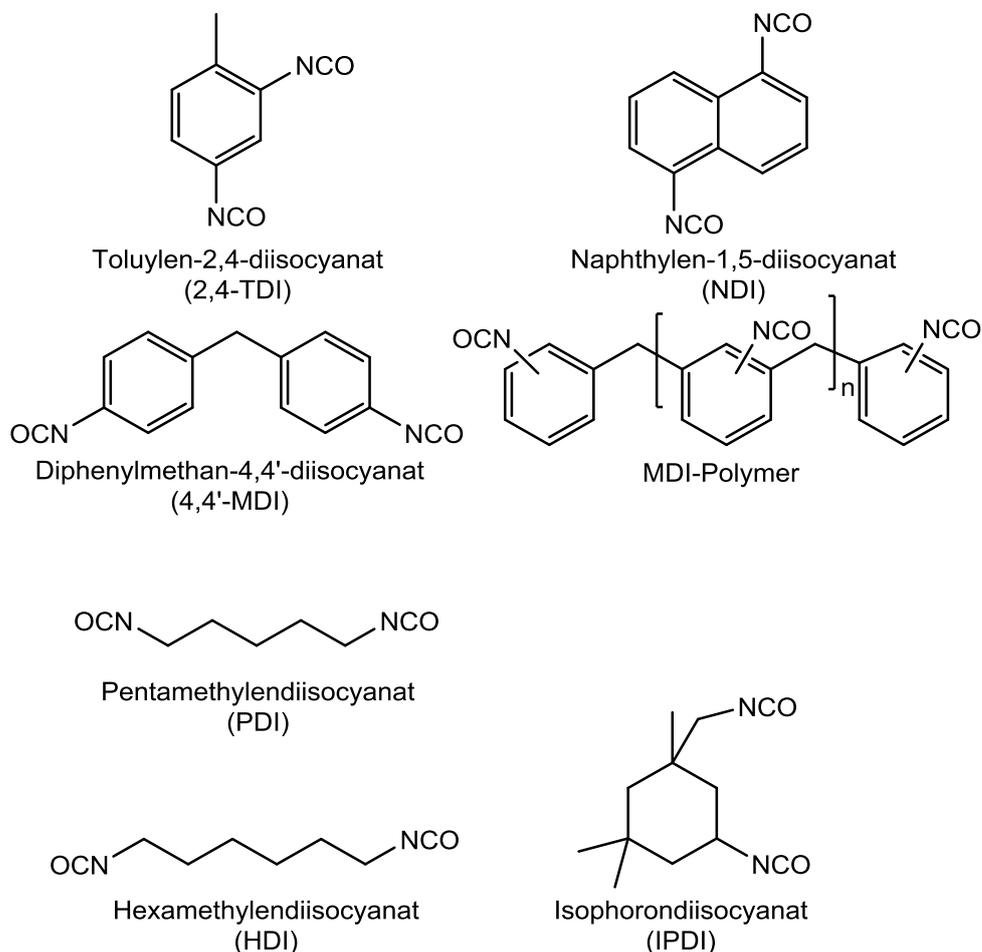


Abbildung 3-6: Wichtige technische Diisocyanate.^[6]

Im Fokus der Arbeit stehen HDI und IPDI, da sie im Vergleich zu den aromatischen Alternativen eine deutlich geringere Reaktivität gegenüber Wasserstoff-aktiven Verbindungen und eine deutlich höhere Selektivität aufweisen. Damit bieten diese Isocyanate ein ausgezeichnetes Fundament für differenzierte und systematische Experimente.^[2,43,44]

3.1.2 Polyolkomponente

Für die Herstellung von Polyurethanen sind Polyole als Reaktionspartner für die Isocyanat-Gruppen von besonderer Bedeutung. Polyole sind organische Verbindungen, die zwei oder mehr Wasserstoff-aktive Gruppen enthalten. Sie haben einen großen Einfluss auf die maßgeblichen Eigenschaften und das Molekulargewicht der Polyurethane, da sie den größten Massenanteil im Molekül ausmachen.^[5,31,45] Die in der Regel terminalen Hydroxyl-Gruppen

der Polyolkomponente sind dafür verantwortlich, dass Polyole die typischen Alkohol-Reaktionen eingehen können.^[26]

Polyole von besonderem Interesse für die Industrie sind Polyester-, Polyether-, Polycarbonat- und Polyacrylatpolyole sowie Polyamine (Abbildung 3-7).^[1,26,46] Daneben können auch bio-basierte Polyolkomponenten, wie bspw. Sophorolipide, als Polyolkomponenten in Polyurethansystemen eingesetzt werden und so den Zugang zu neuartigen Eigenschaften erschließen.^[47]

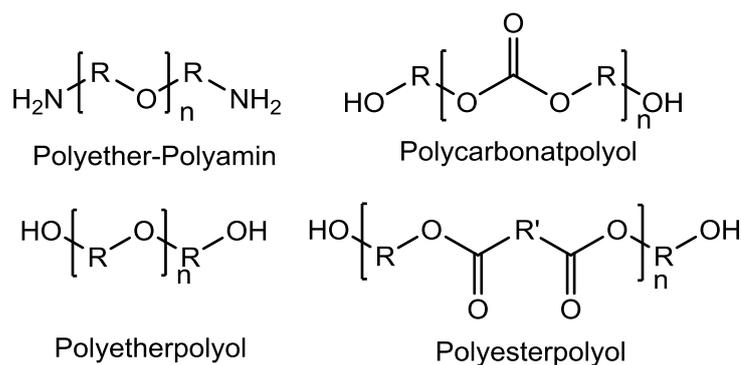


Abbildung 3-7: Wichtige technische Reaktionspartner für Diisocyanate.^[6]

Polyetherpolyole eignen sich zur Herstellung von PU-basierten Bindemitteln oder Beschichtungen, da sie sich durch eine ausgeprägte Flexibilität und Hydrolysestabilität auszeichnen.^[1,48] Aliphatische Polycarbonatpolyole weisen im Vergleich zu Polyesterpolyolen eine deutlich höhere Hydrolysestabilität und Witterungsbeständigkeit auf.^[1,2] Die Carbonat- und Ester-Gruppen zählen wie Harnstoff- und Urethangruppen auch zu den Hartsegmenten.^[48] Werden Polyester oder Polycarbonate in der Polyurethanherstellung verwendet, führt dies zu einer Zunahme an Hartsegmenten.

Polyamine sind gegenüber Isoocyanaten hochreaktiv. Es können sowohl höhermolekulare als auch niedermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei NH_2 -Gruppen eingesetzt werden. Als höhermolekulare Komponenten kommen beispielsweise Polyetheramine zum Einsatz (Abbildung 3-7 links oben). Niedermolekulare Polyamine wie Diethylentriamin (DETA) oder Ethylendiamin (DEA) werden als Vernetzer bzw. Kettenverlängerer verwendet.^[1,2,6] Die durch Reaktion mit Isoocyanaten gebildeten Harnstoff-Gruppen verleihen dem Polyurethan zusätzliche Härte und erhöhen die Temperaturbeständigkeit.^[49,50]

Langkettige Dirole dienen aufgrund ihrer Flexibilität als Weichsegmente in Polyurethanen und sorgen für eine gewisse Flexibilität des resultierenden Polyurethans. Auch kurzketten-

Polyole, wie beispielsweise 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol werden bspw. als Kettenverlängerer und Hartsegment-Bildner in Polyurethansystemen eingesetzt.^[34,51,52]

Polyesterpolyole werden industriell in deutlich geringeren Mengen verwendet als Polyether. Sie sind bei vergleichbarer Kettenlänge durch die Ausbildung von H-Brückenbindungen höher viskos. Allerdings sind sie nicht so empfindlich gegenüber Photooxidation, jedoch anfälliger gegenüber Hydrolyse.^[6,26] Polyester sind geeignete Polyol-Komponenten für Polyurethane, da sich unter anderem ihre Kristallisationseigenschaften in den synthetisierten Polyurethanen wieder finden. Je höher das Molekulargewicht des Polyesters ist, desto höher wird auch die Kristallinität der resultierenden Polyurethane.^[2]

Generell können lineare Polyester über Stufenwachstumreaktionen entweder durch sog. AA/BB- (Abbildung 3-8) oder A/B-Reaktionen hergestellt werden.^[30,53,54] Da es sich bei diesen Kondensationsreaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wird während der Reaktion das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

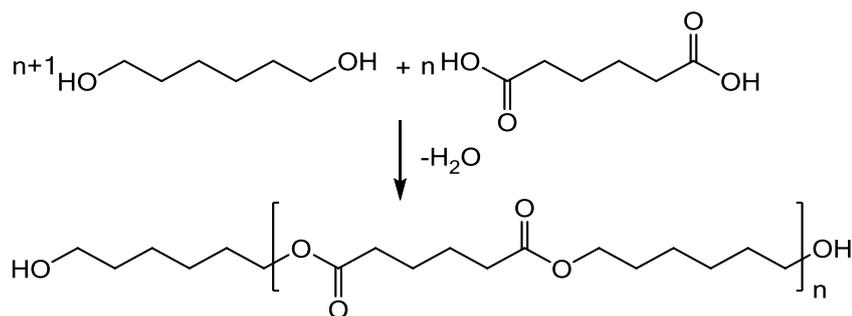


Abbildung 3-8: AA/BB-Polykondensation von 1,6-Hexandiol und Adipinsäure via AA/BB-Polykondensation.

Um lineare *OH-terminierte* Polyesterpolyole nach AA/BB-Kondensation zu erhalten, können Dicarbonsäuren mit einem Überschuss an Diolen umgesetzt werden.^[1] Als Dirole werden meist 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Ethylenglykol, Glykol oder Neopentylglykol verwendet. Um verzweigte Polymere zu erhalten, werden in der Regel höherfunktionelle Polyole eingesetzt. Als Dicarbonsäure wird Adipinsäure verwendet (Abbildung 3-8). Andere Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure oder Glutarsäure sind von geringerer Bedeutung, da die resultierenden Polyester geringere Hydrolysestabilität aufweisen. Sie weisen bei gleichem Molekulargewicht eine höhere Estergruppen-Konzentration auf.^[26]

Polyester sind bis zu einem bestimmten Grad anfällig für Hydrolyse. Problematisch hierbei ist, dass neu gebildete Ester-Gruppen einen autokatalytischen Effekt auf die Hydrolysereaktion besitzen.^[26,54] Die Hydrolyseanfälligkeit wird außerdem durch die gleichen Kompen-

ten erhöht, die die Veresterung katalysieren. Die Hydrolysebeständigkeit der Polyester steigt mit höherem hydrophoben Anteil und geringerem Anteil an Estergruppen im Molekül. Polyester aus langkettigen Diolen und Dicarbonsäuren sind demnach stabiler gegenüber Hydrolyse als Polyester, die kurzkettige Ausgangsmaterialien enthalten.^[55] Die Estergruppen in den Polymerketten sorgen für eine relativ hohe Polarität der Moleküle, was in einer guten Haftung auf polaren Substraten resultiert.^[45] Für die vielfältigen Anwendungen von Polyester-Polyurethanen wird eine große Auswahl von Ausgangsmaterialien benötigt. Reine Polyadipate mit Ethylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol sind wachsartige kristalline Substanzen mit Erweichungstemperaturen von 40 bis 50 °C. Ihre Kristallinität sorgt dafür, dass die Polyurethane herausragende physikalische Eigenschaften aufweisen, insbesondere in Bezug auf Zugfestigkeit und Elastizität.^[26] Herkömmliche Polyester sind meist gut löslich in üblichen organischen Lösemitteln, wie Aceton, Ethylacetat und Toluol.

Als Grundbausteine für Polyesterpolyole und Polyurethane können neben den üblichen industriell verwendeten Monomeren, die meist aus petrochemisch-basierten Rohstoffen hergestellt werden, auch Monomere eingesetzt werden, die beispielsweise aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Pflanzenölen und Kohlenhydraten gewonnen werden.^[19,23,56–58] Sie haben den Vorteil, dass sie nahezu unbegrenzt verfügbar und oft kostengünstig sind. Außerdem ähneln die Eigenschaften der aus biobasierten Rohstoffen hergestellten Polymere denen der petrochemisch-basierten Polymere sehr.^[7,9] Insbesondere Pflanzenöl-basierte Rohstoffe werden industriell genutzt und eignen sich als Diol- und Polyolkomponenten in Polyurethansystemen.^[59–62] Beispielsweise wurden bereits funktionalisierte Ricinolsäureester als biobasierte Bausteine für die Synthese von Polyurethanen eingesetzt.^[25]

Hydroxyfettsäuren, die aus Sophorolipiden gewonnen werden, können ebenfalls als neuartige biobasierte Polymerkomponenten dienen. Da Hydroxyfettsäuren jeweils eine Carboxyl- und eine Hydroxyl-Funktion enthalten, handelt es sich um ein sog. A/B-Monomer. A/B-Polykondensationen führen zu verschiedenen funktionellen Endgruppen. Um Hydroxyl-terminierte Polyester aus A/B-Monomeren zu erhalten, muss eine andere Syntheseroute angewandt werden. Die Verwendung von biobasierten Hydroxyfettsäuren als Bausteine für die Polyestersynthese wird in Abschnitt 3.2.2 ausführlich beschrieben.

3.1.3 Prepolymere

Bei der Herstellung von Polyurethansystemen, wie z. B. für Klebstoffe, werden häufig mehrstufige Prozesse angewandt.^[51,63] Dazu ist die Herstellung von sogenannten Prepolymeren notwendig, die anschließend weiterverarbeitet werden können. Es gibt die Möglichkeit, Isocyanat-terminierte Prepolymere zu erzeugen, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Polyurethanelastomeren oder reaktiven Polyurethanschmelzklebstoffen verwendet werden. Auch Hydroxyl-funktionelle Polymere kommen unter anderem in wässrigen Polyurethandispersionen in 1K- und 2K-Anwendungen als Lacke zur Anwendung.^[1,6,64,65]

Das Verhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen spielt bei Polyurethanreaktionen eine große Rolle. Bei der Reaktion von Polyolen (meistens Diolen) mit einem Überschuss an Diisocyanat werden Isocyanat-terminierte Polyurethane gebildet. Diese Stufenwachstumsreaktion führt zu einer Mischung verschiedener Oligomere.^[66] Zur Berechnung der Molekulargewichtsverteilung linearer Oligomere kann die Schulz-Flory Verteilung herangezogen werden.^[66] Diese Molekulargewichtsverteilung lässt sich bei einem Isocyanatüberschuss nach Formel (3-1) berechnen. So kann der molare Anteil $P_x(NCO)$ jeder NCO-terminierten x -meren Spezies bestimmt werden. Das molare Verhältnis der Hydroxyl- zu Isocyanat-Gruppen wird durch r angegeben ($r = n(OH)/n(NCO)$, $r < 1$). Bei x handelt es sich um eine ungerade Anzahl von Diol- und Diisocyanateinheiten in der Kette ($x = 1, 2, 5, \dots$).^[67] Formel (3-1) ist nur unter der Prämisse gültig, dass alle Reaktanden die gleiche Reaktivität aufweisen.

$$P_x(NCO) = r^{\frac{(x-1)}{2}} \cdot (1 - r) \quad (3-1)$$

Der Polymerisationsgrad P_n kann bei Überschuss eines Reaktanden nach der Carothers-Gleichung in Abhängigkeit vom Umsatz p und r berechnet werden (Formel (3-2)).^[68,69]

$$P_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (3-2)$$

Das stöchiometrische Verhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen wird durch die sogenannte Kennzahl (KZ) ausgedrückt. Diese ist wie folgt definiert (Formel (3-3)).^{[2,52] [2,52]}

$$KZ = \frac{f_{NCO} \cdot n(NCO)}{f_{OH} \cdot n(OH)} \quad (3-3)$$

Mit: f_{NCO}, f_{OH} Funktionalität der NCO- bzw. OH-Komponente
 $n(NCO), n(OH)$ Stoffmenge der NCO- bzw. OH-Komponente

Während bei $KZ > 1$ Isocyanat-terminierte PUs entstehen, werden bei $KZ < 1$ Hydroxyl-terminierte Polyurethansysteme gebildet. Zusätzlich kann durch eine entsprechende Auswahl der Kennzahl das Molekulargewicht des resultierenden Polymers gesteuert werden.^[40] Eine Kennzahl von exakt 1 führt theoretisch zu einem unendlichen Molekulargewicht (Abbildung 3-9).^[70]

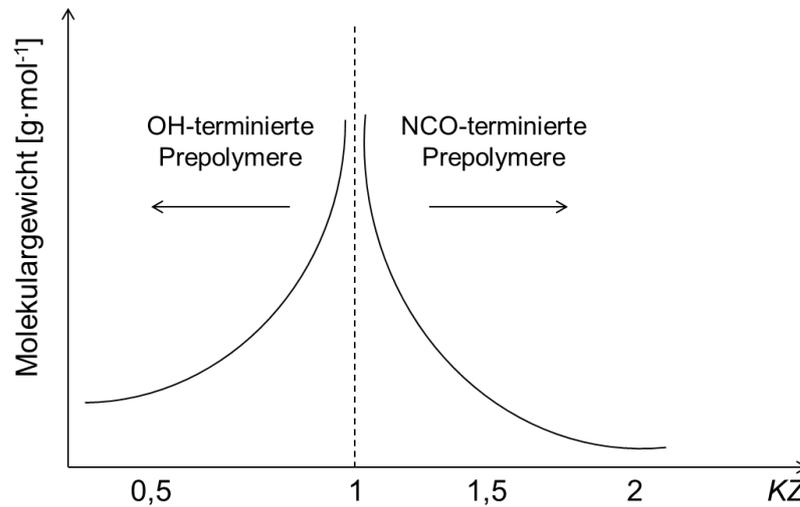


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Einflusses der Kennzahl auf das resultierende Molekulargewicht.^[70]

3.1.4 Kinetik der Urethanbildung

Für die kinetische Betrachtung von nichtkatalysierten Alkohol/Isocyanat-Reaktionen wird eine Reaktionskinetik 2. Ordnung angenommen.^[42,71–76] Die Geschwindigkeitsgleichung ist in Formel (3-4) dargestellt. $[NCO]$ und $[OH]$ stehen für die Konzentrationen der Isocyanat- und Hydroxyl-Gruppe. k ist die Geschwindigkeitskonstante.

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -k \cdot [NCO] \cdot [OH] \quad (3-4)$$

Unter der Annahme, dass für jede OH-Gruppe eine NCO-Gruppe zur Verfügung steht und somit $[OH] = [NCO]$ ist, vereinfacht sich Formel (3-4) zu Formel (3-5).

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -k \cdot [NCO]^2 \quad (3-5)$$

Nach Integration von Formel (3-5) ergibt sich Formel (3-6), welche bei Auftragung von $1/[NCO]$ gegen die Zeit den typischen linearen Verlauf einer Reaktion 2. Ordnung liefert. Der y-Achsenabschnitt ist dabei der Kehrwert der NCO-Konzentration bei Beginn der Reaktion $1/[NCO]_0$.^[77]

$$\frac{1}{[NCO]} = k \cdot t + \frac{1}{[NCO]_0} \quad (3-6)$$

Um die in dieser Arbeit betrachteten Alkohol/Isocyanat-Reaktionen in einem vertretbaren Zeitrahmen ablaufen zu lassen, wird mit einem Katalysator gearbeitet. Die Reaktionen lassen sich dennoch mit Formel (3-6) analysieren, da der Einsatz eines Katalysators die Reaktionsordnung nicht ändert.^[72,73,78] Da allerdings die Katalysatorkonzentration $[Kat.]$ wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat, muss diese in der Geschwindigkeitsgleichung berücksichtigt werden (Formel (3-7)).

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -k \cdot [NCO]^2 \cdot [Kat.] \quad (3-7)$$

Die Katalysatorkonzentrationen werden bei allen Reaktionen konstant gehalten. Damit lassen sich k und $[Kat.]$ zu einer neuen, beobachtbaren Geschwindigkeitskonstante k_{obs} zusammenfassen. Formel (3-5) wird zu Formel (3-8).

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -k_{obs} \cdot [NCO]^2 \quad (3-8)$$

Nach Integration ergibt sich:

$$\frac{1}{[NCO]} = k_{obs} \cdot t + \frac{1}{[NCO]_0} \quad (3-9)$$

Katalyse spielt in der Polyurethanchemie eine große Rolle. Sie beschleunigt nicht nur die Reaktion, sondern hat unter Umständen auch einen Einfluss auf die Selektivität der Isocyanatreaktion.^[46,79] Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von Alkoholen mit IPDI unter Verwendung von Dibutylzinnlaurat (DBTDL, Abbildung 3-10) als Katalysator, die Reaktion mit der sekundären Isocyanatgruppe deutlich bevorzugt ist. Bei der Verwendung von DABCO läuft hingegen die Reaktion mit der primären NCO-Gruppe bevorzugt ab.^[79] Außerdem kann die Wahl des Katalysators ausschlaggebenden Einfluss auf die stattfindenden Nebenreaktionen haben.^[80]

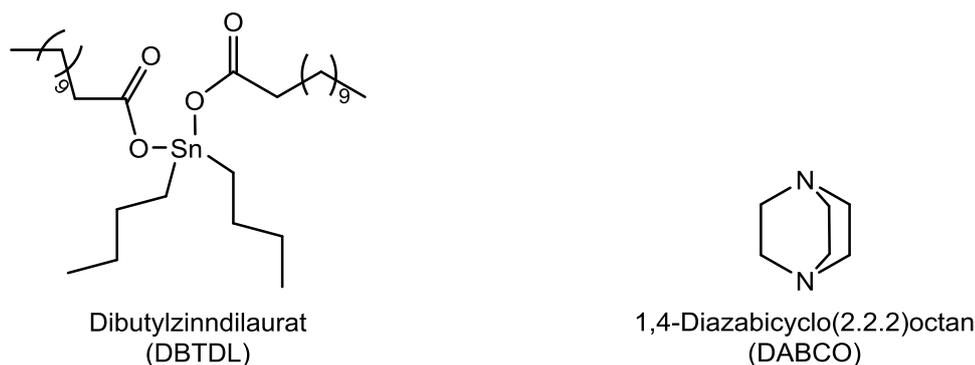


Abbildung 3-10: Typische Katalysatoren für die Polyurethansynthese.

Der katalytische Effekt von DBTDL wird durch seine Eigenschaften als Lewis-Säure hervorgerufen. Metall-Katalysatoren aktivieren die NCO-Gruppe, indem sie den elektrophilen Charakter verstärken.^[81,82] Bei Lewis-Basen, wie DABCO, wird die katalytische Wirkung durch Erhöhung der Nucleophilie der Hydroxyl-Gruppe des Alkohols hervorgerufen.^[83–85] Organozinn-Verbindungen und Amine werden auch in Kombination eingesetzt, da sich ihre Effekte gegenseitig ergänzen.^[22,46] Bei hohen Umsätzen ist die Konzentration an Urethan-Gruppen deutlich erhöht. Dadurch kann es zu einem autokatalytischen Effekt kommen, der zu einer Abweichung von einer Reaktionskinetik 2. Ordnung führt.^[86]

3.1.5 Weitere Isocyanat-Reaktionen

Aufgrund der hohen Reaktivität reagieren NCO-Gruppen bereitwillig mit anderen Wasserstoff-aktiven Verbindungen oder gar mit sich selbst. Mit Wasser entsteht unter CO_2 -Abspaltung Harnstoff (Urea), weshalb bei der Umsetzung von Isocyanaten meist unter strengem Ausschluss von Wasser gearbeitet werden muss (Abbildung 3-11).^[1] Die Reaktion verläuft über die Bildung einer instabilen Carbaminsäure-Zwischenstufe, die in ein primäres Amin und Kohlenstoffdioxid zerfällt.^[87] Das so entstandene Amin reagiert wiederum mit einer NCO-Gruppe, wobei die Harnstoffgruppe gebildet wird. Primäre und sekundäre Amine reagieren schnell mit Isocyanaten. Die Harnstoffbildung erfolgt schon bei Raumtemperatur unkatalysiert.^[1,83]

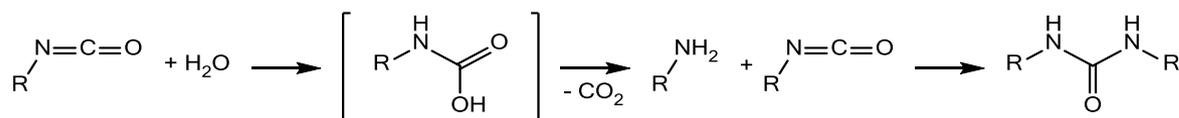


Abbildung 3-11: Reaktion von Isocyanaten mit Wasser zu Harnstoff.

Carbonsäure-Gruppen können ebenfalls mit NCO-Gruppen reagieren und bilden über den Zwischenschritt eines meist instabilen Anhydrids Amide und Kohlenstoffdioxid (Abbildung 3-12).^[1,88]

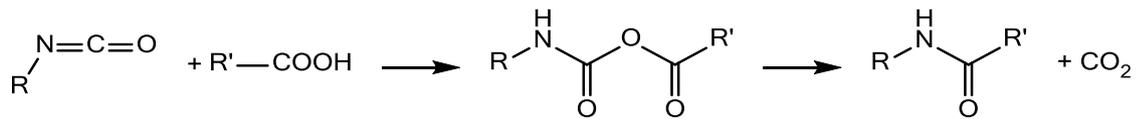


Abbildung 3-12: Reaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren über ein Anhydrid zu Kohlenstoffdioxid und Amid.^[88,89]

Mit dem gebildeten Amid kann wiederum eine weitere Isocyanat-Gruppe zu Acylharnstoff reagieren (Abbildung 3-13).

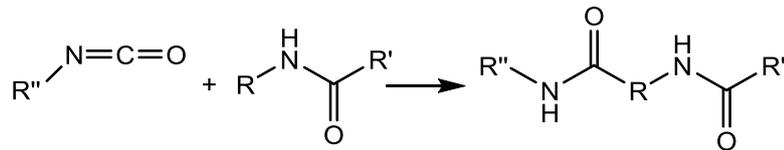


Abbildung 3-13: Reaktion von Isocyanat mit Amid zu Acylharnstoff.

Auch eine Reaktion von Isocyanaten mit Urethanen zu Allophanaten ist möglich. Diese Reaktion findet in der Regel nur bei Isocyanatüberschuss, bei Temperaturen $> 110\text{ }^\circ\text{C}$ und ggf. katalysiert statt. Sie ist reversibel (Abbildung 3-14).^[1,87,89]

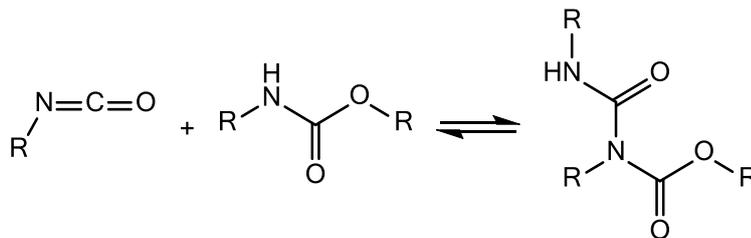


Abbildung 3-14: Reaktion von Isocyanaten mit Urethan-Gruppen zu Allophanaten.

Isocyanatgruppen können auch untereinander reagieren.^[1] Unter Einwirkung eines Katalysators können Isocyanate dimerisieren.^[38] Das so entstandene Additionsprodukt wird Uretidion genannt (Abbildung 3-15).^[80,90,91] Aus aromatischen Isocyanaten lassen sich aufgrund ihrer höheren Reaktivität Uretidione einfacher synthetisieren als aus aliphatischen Isocyanaten.^[80,83] Neben der Dimerisierung von Isocyanaten sind sogar Trimerisierungen von Diisocyanaten zu Isocyanurat möglich. Diese höherfunktionellen Polyisocyanate werden meist in der Lackindustrie als Vernetzerisocyanate eingesetzt.^[26,79,90]

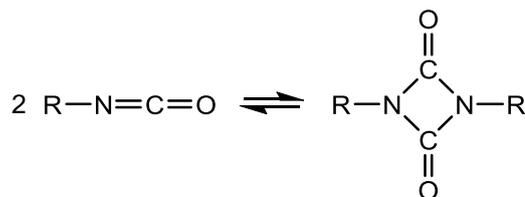


Abbildung 3-15: Uretidionbildung von Monoisocyanaten.^[80]

Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Nebenprodukten bei der Urethansynthese von den eingesetzten Katalysatoren und dem Verhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyl-

Gruppen abhängig ist. Bei nahezu äquimolarem Verhältnis von NCO-/OH-Gruppen und der Verwendung von DABCO oder Zinn-Katalysatoren werden bevorzugt Urethane gebildet. Allophanate und Isocyanurate werden nur in sehr kleinen Mengen gebildet.^[91]

3.2 Biobasierte Bausteine für Polyurethane

Das Interesse an Kunststoffen, die auf der Basis von biobasierten und erneuerbaren Rohstoffquellen hergestellt werden, steigt seit einiger Zeit enorm.^[92,93] Dies liegt zum einen daran, dass fossile Ressourcen geschont werden sollen, zum anderen soll der Ausstoß von Kohlendioxid, insbesondere im Hinblick auf den Klimawandel, reduziert werden.

Zur Synthese von biobasierten Polymeren gibt es generell zwei Möglichkeiten. In der Natur vorliegende Polymere, wie beispielsweise Lignin, können direkt eingesetzt oder derivatisiert werden, um den entsprechenden Anforderungen zu genügen. Es können aber auch Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden und anschließend durch bekannte chemische Verfahren polymerisiert werden (Abbildung 3-16). Bei der Verwendung von biobasierten Monomeren als Ersatz bzw. Teilersatz von petrochemisch-basierten Rohstoffen wird von der sogenannten „Drop-in-Lösung“ gesprochen.^[92] Dabei werden die Polymerisations- und/oder die Verarbeitungsverfahren der herkömmlichen Polymere weitestgehend übernommen. Durch die Polymerisation von biobasierten Monomeren können aber auch neue Polymere erschlossen werden, die bisher nicht auf dem Markt verfügbar waren. Ein Beispiel hierfür ist bspw. Polymilchsäure (PLA), die aus biobasierter 2-Hydroxypropionsäure hergestellt wird.^[27]

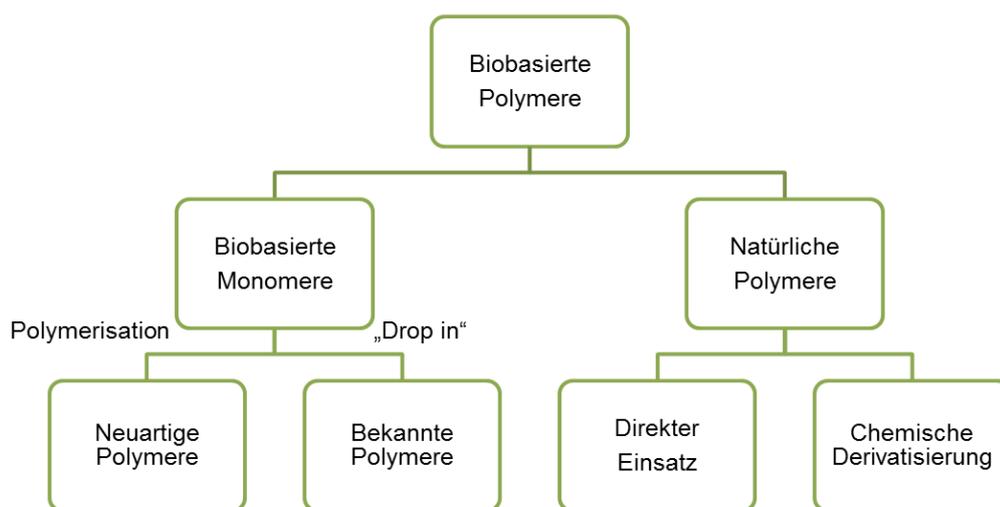


Abbildung 3-16: Mögliche Routen zu biobasierten Polymeren.^[92]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Umsetzung biobasierter Monomere mittels Polymerisation zu neuartigen biobasierten Polymeren untersucht. Das Augenmerk wird sowohl auf die Verwendung von Sophorolipiden als ganze Moleküle als auch auf deren Derivate gelegt. Die verwendeten biobasierten Monomere werden in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben.

3.2.1 Sophorolipide

Sophorolipide (SL) sind mikrobielle Glykolipide, die aus nachwachsenden Rohstoffen wie Pflanzenölen und Zuckern hergestellt werden. Sie sind eine der vielversprechendsten Arten von Glykolipid-Biotensiden, da die Produktionsorganismen nicht pathogen sind und sich durch eine hohe Produktivität und Substratumwandlung auszeichnen.^[14]

SL bestehen aus Sophorose, einer Diglucose, die über eine glykosidische Bindung an eine Hydroxyfettsäure (HFA) gebunden ist (vgl. Abbildung 3-17). Die Sophoroseeinheit kann Acetyl-Gruppen an 6'- und/oder 6''-Position enthalten. Das SL-Molekül kann einen Lactonring bilden, indem die Carboxyl-Gruppe der HFA und die 4''-Hydroxyl-Gruppe der Sophoroseeinheit eine Bindung eingehen.^[16-19]

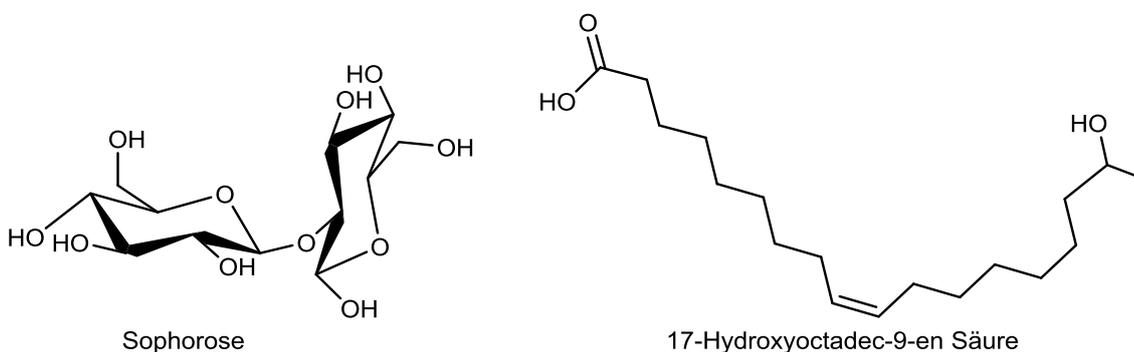


Abbildung 3-17: Strukturformeln von Sophorose und 17-Hydroxyoctadec-9-en Säure.

Die Sophoroseeinheit fungiert als hydrophiler Kohlenhydratkopf und die HFA als hydrophober Lipid-Schwanz. Aus diesem Grund weisen acidische Sophorolipide einen amphiphilen Charakter auf. Die am häufigsten vorkommenden Derivate sind das lactonische Sophorolipid und das acidische Sophorolipid (Abbildung 3-18).^[17,56] Die Produktion von SL mittels des Hefestammes *Torulopsis apicola* (Heute: *Candida apicola*) wurde zum ersten Mal 1961 von Gorin et. al. beschrieben.^[23]

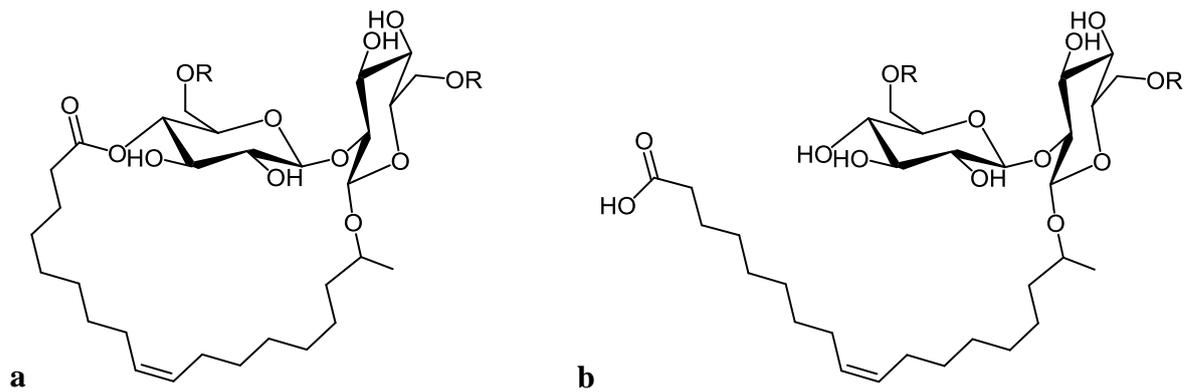


Abbildung 3-18: Strukturen von C18:1 Sophorolipiden a) Lactonform b) acidische Form mit R=Ac, H.

Sophorolipide können durch Fermentation von verschiedenen Hefestämmen während des Stoffwechselprozesses hergestellt werden.^[15] Die größten Ausbeuten können mit *Starmerella bombicola* und *Candida apicola* erzielt werden.^[94] Die so hergestellten Sophorolipide kombinieren die Prinzipien der Green Chemistry mit einem niedrigen CO₂-Fußabdruck.^[93,95] Sie werden in der Literatur als vollständig biologisch abbaubar und mit einer niedrigen akuten Toxizität beschrieben.^[14] Durch alkalische Hydrolyse kann aus lactonischem, diacetyliertem Sophorolipid die offenkettige acidische deacetylierte Form synthetisiert werden. Diese weist aufgrund ihres hydrophilen Zuckerrestes und die lange hydrophobe Kohlenstoffkette einen amphiphilen Charakter auf und kann deswegen u. a. als Tensid eingesetzt werden.^[17,94,96]

Polyurethane aus Alkandiolen und Diisocyanaten sind chemisch stabile Polymere mit einer sehr guten Hydrolysebeständigkeit. Durch den Einbau von Zuckereinheiten in traditionelle Polymere wie Polyester, Polyurethane und Polyamide könnte der Zugang zu neuen biologisch abbaubaren und biokompatiblen Materialien erschlossen werden. Diese können beispielsweise für die Verwendung in biomedizinischen Anwendungen eingesetzt werden.^[97] Aufgrund ihrer nachhaltigen Produktion und ihres strukturellen Aufbaus sind Sophorolipide auch für die Polymersynthese von großem Interesse.^[98]

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschäftigten sich mit dem Einbau von Sophorolipiden in Polyurethansysteme, um neuartige Polymere zu erhalten und den Einfluss von Sophorolipiden im Polyurethan-Rückgrat zu untersuchen. Wegen der in den Sophorolipiden vorhandenen Wasserstoff-aktiven Hydroxyl-Gruppen ist es möglich, diese mit Isocyanaten zu Urethan-Gruppen umzusetzen. Aufgrund der hohen Funktionalitäten der beschriebenen Sophorolipide würde aus einer Umsetzung mit Diisocyanaten, bei einem entsprechenden Verhältnis von $[NCO]/[OH]$, eine vollständige Vernetzung erfolgen.^[1,2,70] Es ist daher notwendig, die Reaktivität der verschiedenen Hydroxyl-Gruppen der Sophorolipide im Hinblick auf ggf.

vorhandene Unterschiede zu untersuchen. Kurita et. al. gelang es bereits, Trehalose, ein Disaccharid mit acht Hydroxyl-Gruppen, selektiv mit MDI umzusetzen und so Polyurethane zu synthetisieren.^[99] Die synthetisierten PUs tragen sechs freie OH-Funktionalitäten in ihrer Kette, die für weitere Modifikationen zur Verfügung stehen.

Durch ihre hohe Funktionalität könnten Sophorolipide beispielsweise auch als Vernetzerkomponente in speziellen Lack- oder Klebstoffanwendungen eingesetzt werden.^[1,2,98] Die hydrophobe Kohlenstoffkette mit der Carbonsäure-Gruppe des acidischen Sophorolipids könnte außerdem als interner Emulgator in PU-Dispersionen dienen.^[1,51] Durch eine selektive Umsetzung mit Diisocyanaten könnten spannende neuartige Eigenschaften erschlossen werden, die bisher noch nicht beschrieben wurden.

3.2.2 Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden

Biobasierte Hydroxyfettsäuren, wie Ricinolsäure, werden bereits als Rohstoff für die Polymersynthese eingesetzt.^[25,47] Ricinolsäure trägt die Hydroxyl-Funktionalität am zwölften Kohlenstoffatom der Kette.^[25,47,100,101] Durch diese Position der OH-Gruppe in der Kohlenstoffkette entstehen bei einer Veresterung Polymerketten mit Seitenketten, die sechs Kohlenstoffatome tragen. Solche Seitenketten werden als „dangling chains“ bezeichnet. Durch diese Seitenketten werden die Eigenschaften des Polymers dahingehend beeinflusst, dass sie als „Weichmacher“ fungieren, indem sie die Glasübergangstemperatur senken. Dadurch wird eine Kristallisation, auch bei sehr niedrigen Temperaturen, verhindert.^[28]

Durch die Spaltung von Sophorolipiden sollen Hydroxyfettsäuren zugänglich gemacht werden, die die Hydroxyl-Funktionalität an terminaler- (ω) bzw. an ($\omega-1$)-Position tragen. Nach Rau et. al. kann aus lactonischen Sophorolipiden über alkalische und saure Hydrolyse sowie diverse Aufreinigungsschritte Hydroxyfettsäure (HFA) hergestellt werden (Abbildung 3-19).^[94] Die so hergestellten HFAs enthalten 100 % Kohlenstoff aus nachwachsenden Rohstoffen.

Hydroxyfettsäuren können beispielsweise *via* A/B-Selbstkondensation zu A/B-Polyestern umgesetzt werden.^[24,26] Für die A/B-Reaktion ist charakteristisch, dass die gleichen Moleküle, die zwei verschiedene funktionelle Gruppen (COOH und OH) tragen, miteinander reagieren. Daraus resultiert ein A/B-Polyester mit eben diesen endständigen funktionellen Gruppen. Die Synthese eines Hydroxyl-terminierten HFA-Polyesters ist ebenfalls möglich, indem entweder ein sog. „Starter“-Diol verwendet wird oder das Reaktionsgemisch nach dem Er-

reichen eines vorher festgelegten Molekulargewichtes mit einem großen Überschuss an linearem Diol „gequenched“ wird. Die Funktionalität des resultierenden Polyesters kann mittels OH-Zahl Titration (vgl. Abschnitt 6.2.1) ermittelt werden.^[102]

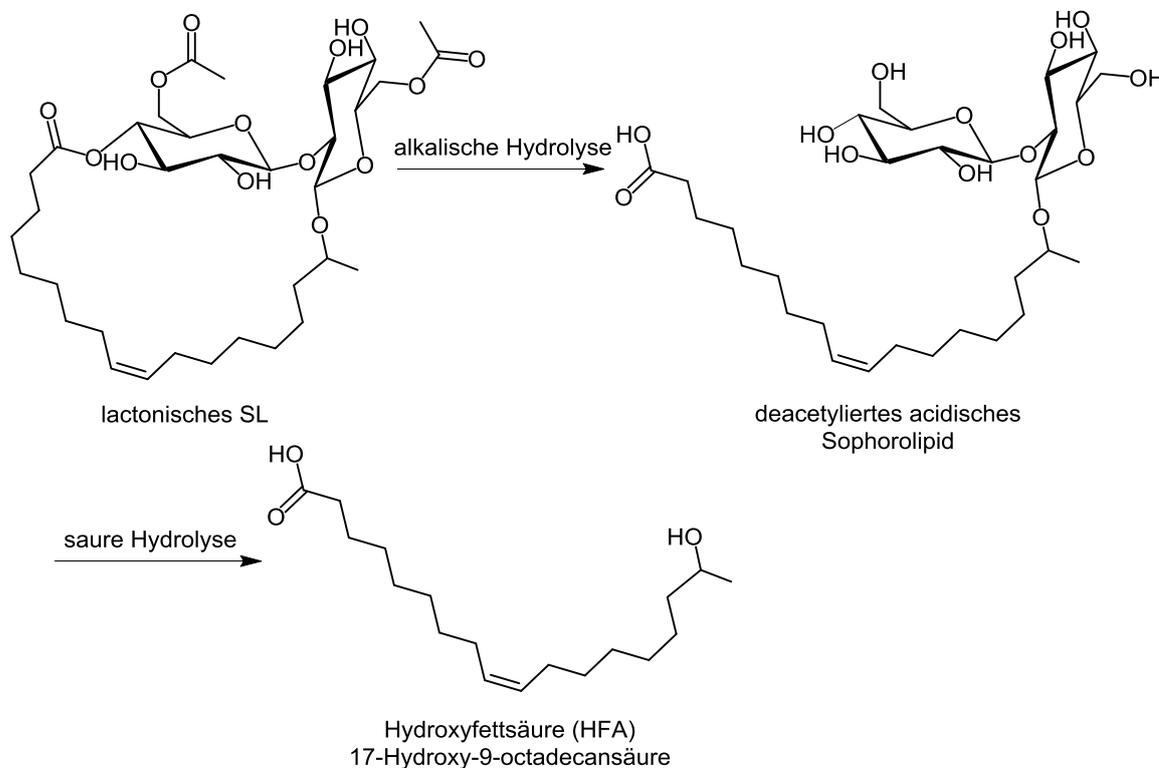


Abbildung 3-19: Schematische Reaktionsgleichung der Gewinnung von Hydroxyfettsäure aus lactonischem Sophorolipid.

Die terminalen Hydroxyl-Gruppen sind verantwortlich dafür, dass die hergestellten Polyester die typischen Alkohol-Reaktionen eingehen können. Insbesondere relevant ist hier die Reaktion mit Diisocyanaten, um Polyurethane zu erhalten.^[26] Sterische Faktoren spielen bei der Reaktionsgeschwindigkeit der verwendeten Alkohole eine große Rolle. Alkohole reagieren in der Reihenfolge primär > sekundär > tertiär mit Isocyanat-Gruppen.^[20,21]

Durch den Einsatz des OH-terminierten HFA-Polyesters in der PU-Synthese könnten herkömmliche petrochemisch hergestellte Polyester ersetzt werden und so der biobasierte Anteil in Polyurethanen erhöht werden. Die Herstellung von linearen hydrophoben PUs wird angestrebt, da eine gute Wechselwirkung zu unpolaren Oberflächen erwartet wird und dies beispielsweise für Klebstoffanwendungen von großem Interesse wäre.

Da die synthetisierten HFAs, im Gegensatz zur Ricinolsäure, keine „dangling chains“ im Molekül tragen, wird erwartet, dass dadurch in den linearen HFA-Polyestern andersartige Eigenschaften als bei Poly(ricinolsäure)estern erzielt werden können.^[103] Die langen hydro-

phoben Kohlenstoffketten und die geringe Menge an Ester-Gruppen, bei hohen Molekulargewichten, sollten in einer guten Hydrolysebeständigkeit des Polyesters resultieren.^[55]

Durch die Verwendung von Hydroxyfettsäuren werden außerdem A/B-Polyurethane zugänglich, die *via* Curtius-Umlagerung ohne Verwendung eines zusätzlichen Isocyanates synthetisiert werden können.^[104,105] Bei der Curtius-Umlagerung (Abbildung 3-20) handelt es sich um die thermische Zersetzung eines Acylazids zu einem Isocyanat unter Bildung von Stickstoff.

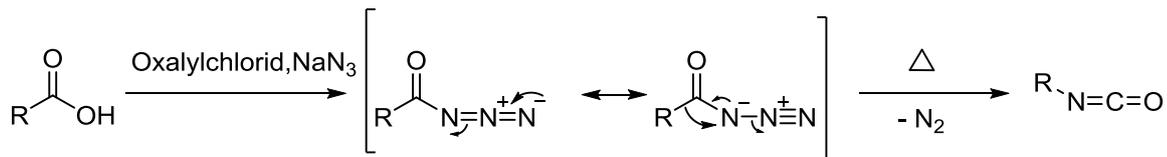


Abbildung 3-20: Mechanismus der Curtius-Umlagerung.^[104]

Mit Abspaltung des Stickstoffs wird ein Acylnitren gebildet, gefolgt von der Umlagerung des Kohlenstoffs der Carbonsäure-Funktionalität. Das Isocyanat wird gebildet. Die Konfiguration des Kohlenstoffs wird vollständig beibehalten. Das Isocyanat kann anschließend die in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.5 beschriebenen Isocyanat-Reaktionen eingehen.

Da es sich bei Hydroxyfettsäuren um Moleküle handelt, die neben der Carboxyl-Funktion auch eine Hydroxyl-Gruppe im Molekül tragen, findet aufgrund der guten Reaktivität von Alkohol/Isocyanaten eine A/B-Selbst-Polyaddition zu einem A/B-Polyurethan statt. Mit Ricinolsäure konnten von Palaskar et. al.^[47] bereits ähnliche A/B-Polyurethane synthetisiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen zum lactonischen Sophorolipid (L-SL, *S. bombicola*) und zum durch alkalische Ringöffnung herstellbaren deacetylierten acidischen Sophorolipid (A-SL) dargestellt. Diese SL-Typen stehen mit einer Reinheit von ca. 97 % zur Verfügung. Für durch *Candida kuoi* produziertes diacetyliertes acidisches Sophorolipid (AcA-SL) hingegen, konnte bisher keine höhere Reinheit als 86,5 % erzielt werden.^[29] Bei den Unreinheiten handelt es sich um verschiedene Fettsäuren und Verbindungen, die denen der AcA-SL ähneln. Diese Bestandteile würden die angestrebten Experimente verfälschen, da sie ebenfalls Reaktionen mit Isocyanaten eingehen würden.^[1] Aus diesem Grund stehen L-SL und A-SL im Fokus der Untersuchungen.

Reaktionen von difunktionellen Isocyanaten und polyfunktionellen ($f > 2$) Alkoholen führen zu einer signifikanten Bildung von Polymernetzwerken.^[1,5,34] Da es sich bei den verwendeten Sophorolipiden um Polyole mit Funktionalitäten ≥ 4 handelt, wird angenommen, dass eine Reaktion mit Diisocyanaten bei vollständigem Umsatz zu einer signifikanten Vernetzung führt.^[106,107] So ist eine Weiterverarbeitung der entstehenden Produkte im Hinblick auf die angedachte Anwendung als reaktives Prepolymer nicht möglich. Deshalb ist eine selektive Umsetzung der vorhandenen Hydroxyl-Gruppen der Sophorolipide notwendig, um geringere Vernetzungsgrade realisieren zu können und eine Weiterverarbeitung möglich zu machen.

OH-Funktionalitäten weisen aufgrund des Substitutionsgrades und sterischer Faktoren unterschiedliche Reaktivitäten auf.^[20,21] Zur Ermittlung von Selektivitäten der Hydroxyl-Gruppen der Sophorolipide mit Isocyanaten dienen Kinetikuntersuchungen. Zur Durchführung dieser Untersuchungen ist die Verwendung eines Lösemittels notwendig, um vergleichbare Ergebnisse für die (Poly)Additions-Reaktionen zu gewährleisten. Die Eignung verschiedener Lösemittel werden im Rahmen eines Lösemittelscreenings untersucht (s. Abschnitt 4.1.1).

Mit Modellreaktionen von Sophorolipiden mit monofunktionellen Isocyanaten können Vernetzungsreaktionen aufgrund der hohen Funktionalitäten der SL ausgeschlossen werden. Dies ermöglicht die Untersuchung von Abhängigkeiten der Reaktivität vom stöchiometrischen Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen ohne störende Vernetzungsreaktionen (s. Abschnitt 4.1.2). Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Untersuchungen zur Umsetzung mit Diisocyanaten verglichen, um auch hier Reaktivitäten und mögliche Nebenreaktionen der Polyadditionsreaktionen zu ermitteln.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden Sophorolipide in Polyurethan-Prepolymere eingebaut. Dazu werden ternäre PU-Systeme aus Mischungen von kommerziell erhältlichem Polyesterdiol PE225B (Poly(1,4-butylen)adipat, $M_n \approx 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), L-SL sowie HDI synthetisiert. Ein besonderes Augenmerk liegt darauf, dass die hergestellten ternären PU-Systeme keine signifikanten Netzwerke bilden und eine Weiterverarbeitung so möglich bleibt. Zur Untersuchung des Einflusses des Sophorolipids auf die resultierenden Eigenschaften des „Misch-PU“ wird der Stoffmengenanteil des Sophorolipids systematisch variiert (s. Abschnitt 4.1.4). Die Proben tragen die Bezeichnungen PE-HDI-X%LSL-Y, wobei sich X auf die verwendeten Stoffmengenanteile des Sophorolipids (in Bezug auf die Polyolkomponente) bezieht und Y die Kennzahl darstellt.

Nicht nur Sophorolipid-Moleküle im Ganzen sind als biobasierte Rohstoffe für die Polyurethan- bzw. Polymersynthese von besonderem Interesse. Auch Derivate der Sophorolipide sind mögliche Kandidaten für neuartige biobasierte Polymere.

Durch Abspaltung der Sophoroseeinheit von der C18-Kette des Moleküls ist die Herstellung von Hydroxyfettsäuren (HFA) möglich.^[23,94] Durch die Entwicklung einer Syntheseroute für HFAs werden diese für die weitere Verwendung zugänglich gemacht (s. Abschnitt 4.2.1). Die Besonderheiten der so zugänglichen HFAs sind, dass sie über eine terminale Carbonylfunktion und eine terminale (ω HFA) bzw. eine Hydroxyl-Funktionalität an ($\omega-1$)-Position ($((\omega-1)$ HFA) verfügen. Die Verwendung der Ricinolsäure, eines Isomers der hier synthetisierten HFAs, ist bereits literaturbekannt.^[25,47,100,101] Ricinolsäure trägt die Hydroxyl-Funktionalität am zwölften Kohlenstoffatom der Kette. Durch diese Position der OH-Gruppe entstehen bei einer Veresterung Polymerketten mit sechs Kohlenstoffatomen in den Seitenketten. Durch diese Seitenketten werden die Eigenschaften des Polymers dahingehend beeinflusst, dass sie als „Weichmacher“ fungieren, indem sie die Glasübergangstemperatur senken. Dadurch wird eine Kristallisation, auch bei sehr niedrigen Temperaturen, verhindert.^[28] Es wird erwartet, dass durch das nicht Vorhandensein der Seitenketten in linearen HFA-Polyestern Eigenschaften wie z. B. eine höhere Festigkeit und eine höhere T_G als bei Poly(ricinolsäure)estern erhalten werden können.^[103] Dies eröffnet die Möglichkeit, Polyester mit langen hydrophoben Kohlenstoffketten herzustellen (s. Abschnitt 4.2.3), die anschließend in Polyurethansysteme eingebaut werden können (s. Abschnitt 4.1.4).

4.1 Sophorolipide als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme

4.1.1 Löslichkeitsuntersuchungen

Die verwendeten Sophorolipide weisen einen Schmelzpunkt im Bereich von 55 bis 65 °C auf (vgl. Anhang IV i). Das geschmolzene Sophorolipid ist hochviskos und nicht rührfähig. Aus diesem Grund ist eine Durchführung von Reaktionen im Bulk nicht möglich. Ein Lösemittel-screening dient zur Identifikation eines geeigneten Lösemittels für die in dieser Arbeit angestrebten Sophorolipid-Typen. Die Löslichkeit in den im Labor üblichen Lösemitteln wird optisch beurteilt und die Ergebnisse in Tabelle 4-1 dargestellt. So soll eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Untersuchungen mit L-SL und A-SL gewährleistet werden.

Tabelle 4-1: Optisch beurteilte Löslichkeiten von lactonischem diacetyliertem Sophorolipid (L-SL) und acidischem deacetyliertem Sophorolipid (A-SL) in einer Auswahl unterschiedlicher Lösemittel ($n_{L-SL} = n_{A-SL} = 0,145$ mmol). (+: löslich, -: nicht löslich).

Lösemittel	L-SL	A-SL	Polaritätsindex ^[108]	
<i>n</i> -Hexan	-	-	0,1	Zunehmende Polarität ↓
Cyclohexan	-	-	0,2	
Toluol	+	-	2,4	
Diethylether	-	-	2,8	
Dichlormethan	+	-	3,1	
2-Propanol	-	-	3,9	
Tetrahydrofuran	+	-	4	
Chloroform	+	-	4,1	
Ethylacetat	-	-	4,4	
Methylethyketon (MEK)	+	-	4,7	
1,4-Dioxan	+	-	4,8	
Aceton	+	-	5,1	
Methanol	+	+	5,1	
Acetonitril	+	-	5,8	
Dimethylformamid (DMF)	+	+	6,4	
N-Methyl-2-pyrrolidion (NMP)	+	-	6,7	
Dimethylsulfoxid (DMSO)	+	+	7,2	
VE-Wasser	+	+	10,2	
Petrolether	-	-	*n.b.	
Methyl- <i>t</i> -Butylether	-	-	*n.b.	
Ethanol	-	-	*n.b.	

*nicht bekannt

Die Löslichkeitsuntersuchungen zeigen, dass das lactonische Sophorolipid wenig selektiv gegenüber der Polarität^[108] der Lösemittel ist. Es löst sich in polaren sowie in unpolaren Lösemitteln gleichermaßen. A-SL hingegen zeigt tendenziell bessere Löslichkeiten in polaren Lösemitteln wie VE-Wasser, DMF, DMSO und Methanol. Allerdings sind diese Lösemittel für Untersuchungen der Reaktion von Alkohol-/Isocyanat-Gruppen nicht geeignet. Wasser und Alkohol bilden mit Isocyanaten Harnstoffe bzw. Urethane.^[1,5] DMF kann unter Katalyse mit DBTDL mit Isocyanaten unter CO₂-Entwicklung zu Amidinen reagieren (Abbildung 4-1).^[109] Nebenreaktionen, wie die Bildung von Biuret, laufen zusätzlich ab.^[109,110] DMSO erweist sich ebenfalls als wenig geeignet für die angestrebten Untersuchungen, da es nicht inert gegenüber der Carboxyl-Gruppe des A-SL ist. Die Carboxyl-Gruppe kann mit DMSO einen Sulfidester bilden.^[88]

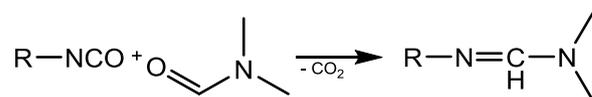


Abbildung 4-1: Reaktion von einem Isocyanat mit DMF zu einem Amidin (R= aliphatisch, aromatisch).

Es kann somit kein gemeinsames Lösemittel identifiziert werden, das für die Synthese von PUs sowohl aus L-SL als auch aus A-SL geeignet ist. Umsetzungen von Isocyanaten mit A-SL werden aus Ermangelung eines geeigneten Lösemittels nicht durchgeführt. Aufgrund der geringen Toxizität, der guten Handhabbarkeit und der günstigen Verfügbarkeit werden alle weiteren Untersuchungen, sofern nicht anders erwähnt, von Isocyanaten mit L-SL in Aceton durchgeführt. Aceton ist außerdem ein gängiges Lösemittel in der PU-Chemie.^[111]

4.1.2 Modellreaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen OH-terminierte Polyurethan-Prepolymere synthetisiert werden. Hydroxyl-terminierte PU-Systeme enthalten keine NCO-Restmonomere und sind daher weniger toxisch. Auch werden so Reaktionen der Isocyanat-Gruppen z. B. auf Oberflächen oder mit Luftfeuchtigkeit vermieden. Langkettige OH-Prepolymere können meist nur unter hohen Temperaturen weiter verarbeitet werden und haben keine chemischen Anbindungsmöglichkeiten an bspw. ein Substrat. Kurzkettige Hydroxyl-terminierte Prepolymere hingegen sind aufgrund ihrer niedrigen Viskosität gut verarbeitbar, benötigen zur Aushärtung allerdings eine zweite Komponente.

L-SL sollen als biobasierte Bausteine in Hydroxyl-terminierte PU-Systeme eingebaut werden. Um die Reaktion von binären L-SL-Isocyanat-Systemen zu verstehen, werden zunächst einfache Analoga des angestrebten Systems synthetisiert. Durch Modellreaktionen von Monoisocyanaten mit L-SL wird untersucht, ob alle im Molekül vorhandenen OH-Funktionalitäten mit Isocyanat-Gruppen reagieren können. Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von L-SL mit Isocyanaten werden verschiedene Reaktionstemperaturen und Katalysatorkonzentrationen untersucht (s. Tabelle 4-2). Zunächst werden Modellreaktionen von 1-Hexylisocyanat mit L-SL durchgeführt.

Tabelle 4-2: Experimentelle Daten für die Reaktion von lactonischem Sophorolipid mit Monoisocyanaten in Aceton bei verschiedenen Kennzahlen, Katalysatorkonzentrationen und Temperaturen.

Probenname	KZ	Katalysatorkonzentration [ppm]	Temperatur [°C]
LSL-HIC-S1	1,1	125	30
LSL-HIC-S2	1,1	125	50
LSL-HIC-S3	1,1	500	50
LSL-HIC-S4	1,5	500	50
LSL-PIC-S1	1,1	125	30
LSL-PIC-S2	1,1	125	50
LSL-PIC-S3	1,1	500	50
LSL-PIC-S4	1,5	500	50
LSL-PIC-S5	5,0	500	50

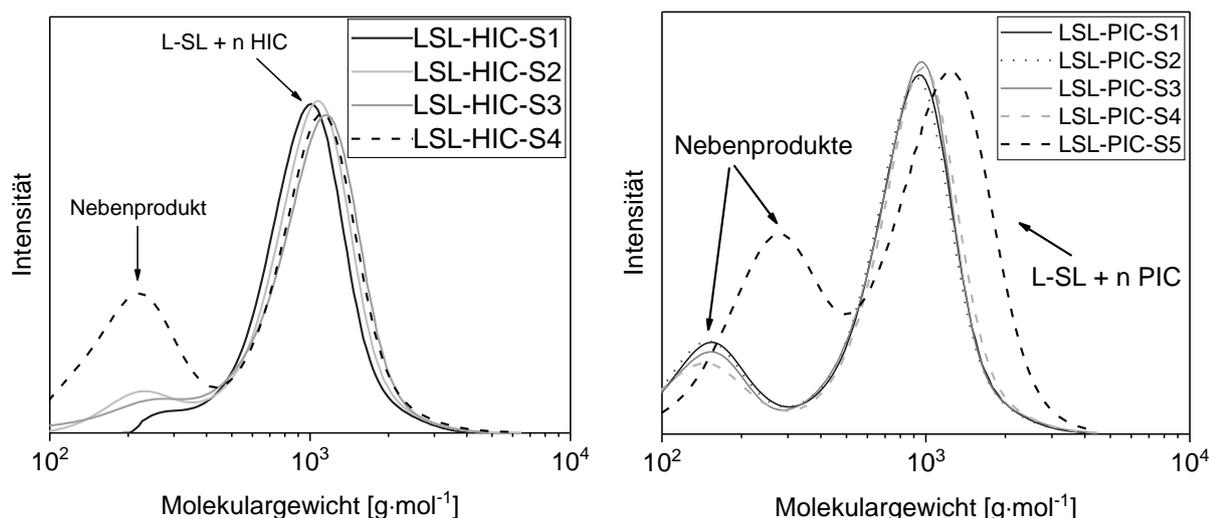


Abbildung 4-2: GPC-Chromatogramme der Reaktionen von HIC (links) bzw. PIC (rechts) mit lactonischem Sophorolipid bei verschiedenen Reaktionsbedingungen in Aceton mit verschiedenen DBTDL Konzentrationen (s. Tabelle 4-2).

Vergleicht man die erhaltenen GPC-Chromatogramme für die Reaktion von L-SL mit HIC für die verschiedenen Reaktionsbedingungen und Kennzahlen miteinander (vgl. Abbildung 4-2), so wird sichtbar, dass weder die Reaktionstemperatur noch die Katalysatorkonzentration einen Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht haben. Jedoch haben Reaktionstemperatur und Katalysatorkonzentration einen Einfluss auf die Gesamtreaktionszeit. Bei höherer Temperatur und/oder einer höheren Katalysatorkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Ein vollständiger Umsatz der Isocyanat-Gruppen wird somit schneller erreicht. Im Falle des vollständigen Umsatzes aller im L-SL Molekül vorhandenen Hydroxyl-Gruppen mit NCO-Gruppen ergibt sich ein theoretisches Molekulargewicht von $1197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das resultierende Addukt aus HIC und L-SL. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der Hauptsignale der GPC betragen knapp $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. Abbildung 4-2). Dies entspricht einem Molekül L-SL mit im Durchschnitt zwei gebundenen HIC. Das Signal mit der geringeren Intensität liegt im Bereich des unteren Ausschlussbereiches der GPC-Säule. Die Intensität des Peaks nimmt mit zunehmender Temperatur/Katalysatorkonzentration und Kennzahl zu. Hierbei muss es sich entweder um nicht umgesetztes Isocyanat ($M_{\text{HIC}} = 127,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) handeln oder um durch Nebenreaktionen entstandene Produkte. Da kein Restisocyanat detektierbar ist, muss es sich um ein Nebenprodukt handeln. Als mögliche Nebenreaktion kommt hier eine Uretdion-Bildung in Frage.

Analoge Versuche werden mit Phenylisocyanat durchgeführt und die entsprechenden GPC-Chromatogramme in Abbildung 4-2 aufgeführt. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Reaktionen mit HIC. Die Katalysatorkonzentration und die Temperatur zeigen keinen

signifikanten Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht, jedoch auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das theoretische Molekulargewicht für den vollständigen Umsatz der L-SL Hydroxyl-Gruppen mit NCO-Gruppen beträgt $1164 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der Hauptsignale betragen rund $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Erst bei Kennzahl 5 wird ein höheres Molekulargewicht von ca. $1155 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht. Das bedeutet, dass alle OH-Funktionalitäten des L-SL erst bei 5-fachem Überschuss an PIC abreagieren (vgl. Abbildung 4-3). Um Sophorolipid-Isocyanat-Reaktionen in einem vertretbaren Zeitrahmen ablaufen zu lassen, erweisen sich eine Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$, eine Katalysatorkonzentration von 500 ppm DBTDL und Aceton als Lösemittel als geeignet.

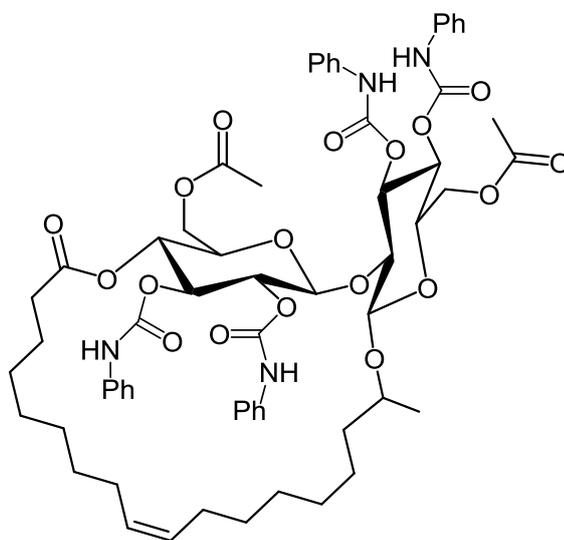


Abbildung 4-3: Struktur des vollständig mit PIC umgesetzten L-SL.

Die Intensität des Signals im niedermolekularen Bereich nimmt mit zunehmender Kennzahl deutlich zu. Auch hier haben vermutlich Nebenreaktionen stattgefunden. Dieses Signal liegt bei ca. $140 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies entspricht ungefähr dem Molekulargewicht eines Phenylharnstoffes ($M = 136,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und lässt darauf schließen, dass dieses Signal durch die etwas geringere Reinheit des Eduktes hervorgerufen wird. Da unter strengem Wasserausschluss gearbeitet wurde, muss der detektierte Phenylharnstoff bereits im Edukt (Reinheit $\approx 97 \%$) vorhanden gewesen sein. Bei $KZ = 5$ verschiebt sich der Peak von niedermolekularen zu höheren Molekulargewichten. Durch den hohen Überschuss an PIC werden Nebenreaktionen der Isocyanat-Gruppen untereinander begünstigt.^[112] Das Signal des Phenylharnstoffes ist nicht mehr sichtbar, da die Auftrennung der verwendeten Säule in diesem Bereich nicht effizient ist und das Signal wahrscheinlich komplett unter dem Signal des anderen Nebenproduktes liegt.

Da unter Wasserausschluss gearbeitet wird, ist die wahrscheinlichste Nebenreaktion die Reaktion von Monoisocyanaten untereinander. Monoisocyanate, insbesondere aromatische Isocyanate, tendieren zur Uretidion-Bildung (vgl. Abbildung 4-4).^[80] Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Bei höheren Temperaturen werden die gebildeten Uretidione gespalten und Monoisocyanate werden wieder frei.^[80] Da die Reaktionen bei niedrigen Temperaturen ($\leq 50\text{ °C}$) durchgeführt werden, ist eine Uretidionbildung sehr wahrscheinlich.

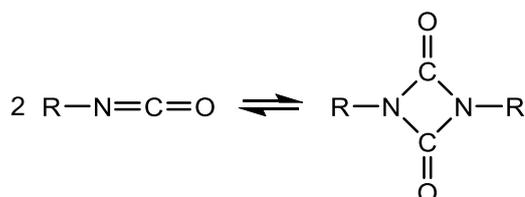


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Uretidionbildung von Monoisocyanaten.^[80]

Die Uretidion-Bildung wird mittels Modellreaktionen von HIC bzw. PIC bei 50 °C mit 500 ppm DBTDL als Katalysator in Aceton untersucht. Die Zugabe eines weiteren Reaktionspartners erfolgt nicht. So wird sichergestellt, dass die Isocyanat-Gruppen nur Reaktionen untereinander eingehen können. In Abbildung 4-5 ist der titrimetrisch bestimmte Umsatz gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Abbildung zeigt, dass der Gehalt von Isocyanat-Gruppen mit der Zeit abnimmt, obwohl kein zusätzlicher Reaktionspartner hinzugegeben wurde. Eine Reaktion von NCO-Gruppen untereinander wird damit bestätigt.

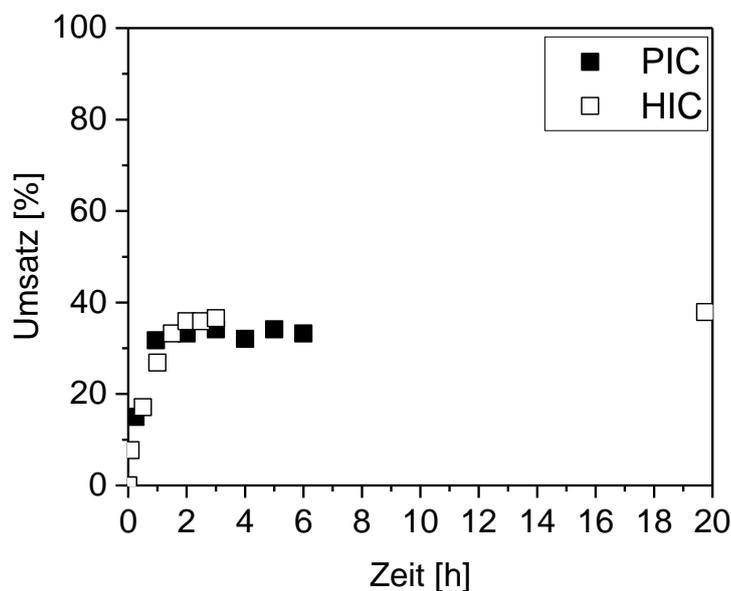


Abbildung 4-5: Berechneter Umsatz aufgetragen gegen die Zeit. Reaktion von PIC und HIC bei $T = 50\text{ °C}$ mit 500 ppm DBTDL ohne weitere Reaktionspartner in Aceton.

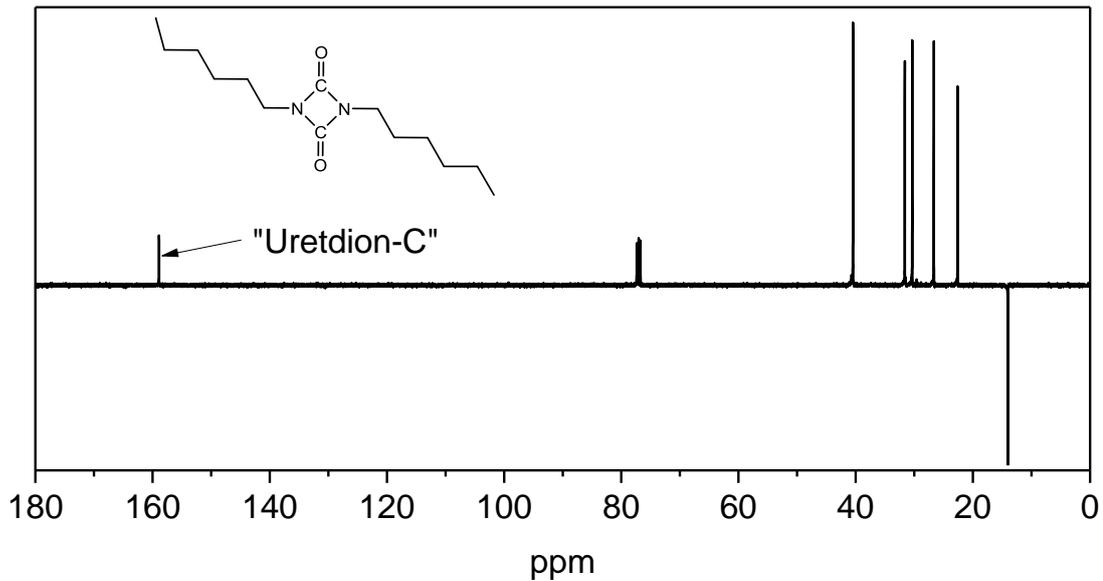


Abbildung 4-6: ^{13}C -NMR von HIC-Uretdion. Die chemische Verschiebung bei ca. 160 ppm ist charakteristisch für die Kohlenstoffe der Uretdion-Gruppe.^[112]

Um das entstandene Produkt untersuchen zu können, wird das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt der PIC-Reaktion ist nicht mehr in den gängigen verfügbaren Lösemitteln löslich. Die ^{13}C -NMR-Messung des Rückstandes der HIC-Reaktion zeigt, wie in Abbildung 4-6 dargestellt, die chemische Verschiebung, die charakteristisch für das „Uretdion-C-Atom“ des HIC-Uretdions ist.^[112] Somit wird bestätigt, dass Uretdion-Bildung stattgefunden hat. Es wird angenommen, dass PIC ebenfalls zum Uretdion dimerisiert, da es deutlich reaktiver ist als HIC. Die Uretdion-Bildung ist der Grund dafür, dass bei niedrigeren *KZ* nicht alle Hydroxyl-Gruppen des L-SL mit NCO-Gruppen reagieren können. Aufgrund der Nebenreaktionen stehen keine ausreichenden Mengen an Isocyanat-Gruppen für die Alkohol/Isocyanat-Reaktionen zur Verfügung. Ein vollständiger Umsatz aller Hydroxyl-Funktionalitäten mit Monoisocyanaten kann also nur bei hohen Kennzahlen gewährleistet werden.

Zur Untersuchung der Umsetzung der Hydroxyl-Gruppen des L-SL mit **Diisocyanaten** werden ebenfalls Modellreaktionen in binären Systemen durchgeführt. Als Diisocyanate werden HDI und IPDI verwendet, da beide Isocyanate bei großtechnischen Synthesen von Polyurethanen Anwendung finden.^[1,2] Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden die Reaktionen unter Verwendung in Aceton bei 50 °C mit 500 ppm DBTDL als Katalysator durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wird titrimetrisch *via* NCO-Gehaltsbestimmung überwacht.

Da die effektive L-SL Funktionalität größer als zwei ist, kann die Mischung aus HDI und L-SL zu einem vernetzen PU-System reagieren. Solche Vernetzungen können abhängig von der Funktionalität auch bei nicht stöchiometrischen Eduktverhältnissen auftreten.^[2] Netzwerke sind für die vorliegende Arbeit nicht von Interesse und im Sinne potentieller Applikationen nicht erwünscht. Um Vernetzungsreaktionen in signifikantem Ausmaß zu vermeiden, ist daher die Berechnung entsprechender Gelpunkte erforderlich.

Der Gelpunkt ist charakteristisch für den Moment, in dem sich durch zunehmende Verzweigung und Vernetzung ein theoretisch unendlich großes Molekül bildet. Mit Hilfe der Flory-Stockmayer-Gleichung kann das kritische NCO/OH-Verhältnis berechnet werden, ab dem bzw. bei Unterschreitung dieses Verhältnisses eine Vergelung zu erwarten ist.^[106,107,113] Der Gelpunkt (KZ_{gel}) berechnet sich wie folgt (Formel (4-1)).

$$(p_A \cdot p_B)_{gel} = (f_{OH} - 1)^{-1} \cdot (f_{NCO} - 1)^{-1} \quad (4-1)$$

Mit p_i : Umsatz der Komponente i [%/100]

f_i : Funktionalität der Komponente i [Val/Mol]

Für das untersuchte binäre System ergibt sich nach Formel (4-1):

$$(p_{OH} \cdot p_{NCO})_{gel} = (4 - 1)^{-1} \cdot (2 - 1)^{-1} = 0,33$$

Da bei einem Überschuss an Diisocyanat das Polyol vollständig abreagiert hat, ist $p_{OH} = 1$. Daraus resultiert:

$$p_{NCO} = \frac{1}{0,33} = 3,03 = KZ_{gel}$$

Dies bedeutet, dass bei vollständigem Umsatz des Polyols unterhalb von 3,03 eine Vergelung eintritt.^[2] In der praktischen Anwendung hat sich gezeigt, dass ungefähr ab der 3 bis 5-fachen KZ_{Gel} keine Vergelung mehr zu erwarten ist. Deswegen wird ein Versuch mit $KZ = 10$ bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Überschüssige Isocyanat-Gruppen werden mit einem Überschuss an Methanol zu Urethanen umgesetzt, um die Toxizität des Endproduktes zu minimieren.

Das erhaltene Produktgemisch ist vollständig in THF löslich und kann mittels GPC-Messung analysiert werden (vgl. Abbildung 4-7). Der Peak mit der höchsten Intensität im GPC-Chromatogramm ist eine Mischung aus überschüssigem Methanol und dem Addukt aus Methanol und HDI (MeOH-HDI-Diurethan).

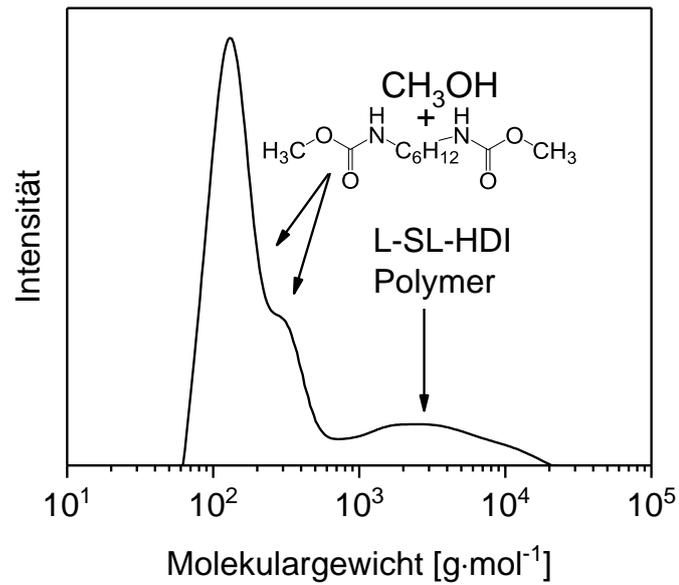


Abbildung 4-7: GPC-Chromatogramm der Reaktion von HDI mit lactonischem Sophorolipid in Aceton mit DBTDL als Katalysator bei $KZ = 10$. Überschüssige Isocyanat-Gruppen werden mit Dibutylamin zur Reaktion gebracht.

Ein Signal im Bereich höherer Molekulargewichte ist ebenfalls sichtbar. Das zahlenmittlere Molekulargewicht in diesem Bereich liegt bei $2190 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies lässt den Schluss zu, dass wie erwartet, Polymere entstanden sind, eine vollständige Vernetzung aber nicht stattgefunden hat. Es ist also möglich, Reaktionen von L-SL und Diisocyanaten durchzuführen, ohne vollständige Vernetzung zu erhalten.

Das resultierende Produktgemisch enthält einen hohen Anteil an Diisocyanat-Monomeren. Diese werden zwar mit Methanol zu Urethanen umgesetzt, können jedoch nicht vom L-SL-PU abgetrennt werden. Somit ist dieser Ansatz für weitere Anwendungen in Synthesen von PUs nicht praktikabel. Er dient allerdings dazu, nähere Informationen über die Reaktivität und das Verhalten von L-SL zu erhalten.

Für weitere Untersuchungen werden im Rahmen der Flory-Stockmayer-Theorie $KZ = 1,1$ und $0,5$ auf ihre Vernetzungseigenschaften hin untersucht. Sie führen zu Systemen mit deutlich geringerem bis gar keinem Restisocyanat-Gehalt.

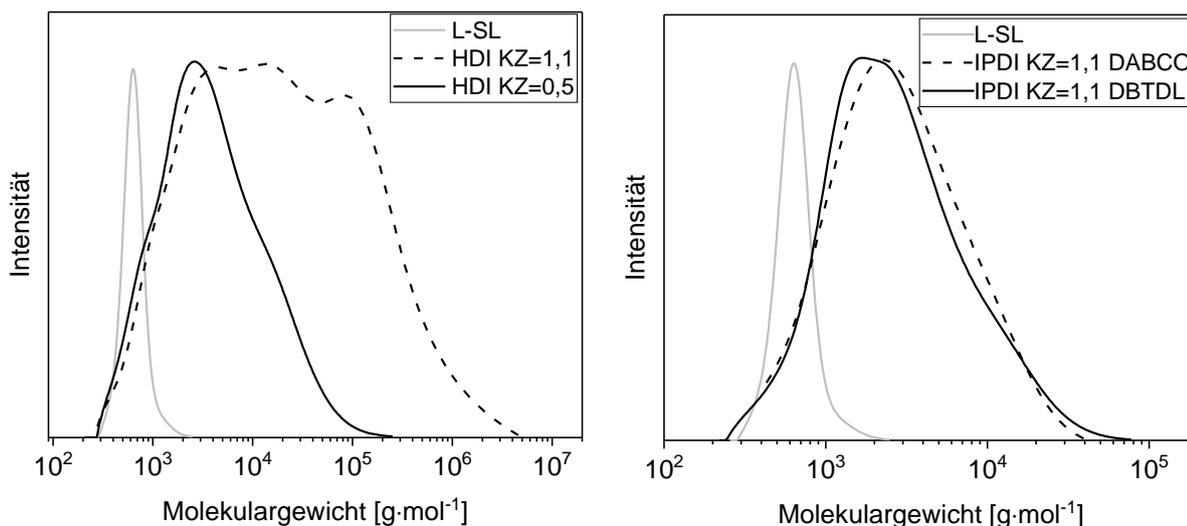


Abbildung 4-8: GPC-Chromatogramme der gemessenen Molekulargewichte bei der Reaktion von HDI mit L-SL bei verschiedenen Kennzahlen in Aceton mit DBTDL als Katalysator (links) und von IPDI mit L-SL bei Kennzahl 1,1 in Aceton mit DBTDL bzw. DABCO als Katalysator (rechts).

Bei der Umsetzung von L-SL mit HDI bei $KZ = 1,1$ werden aufgrund der Flory-Stockmayer-Theorie Vernetzungen erwartet. Es bilden sich im Reaktionsverlauf zwei Phasen. Da das Produkt nicht vollständig in THF löslich ist, wird der lösliche Anteil mittels GPC-Messung untersucht (vgl. Abbildung 4-8). Bereits der lösliche Anteil weist sehr hohe Molekulargewichte und eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung mit mehreren Maxima auf, was auf eine (wenn auch unvollständige) Vernetzung hindeutet. Durch die Lage der gewählten KZ im Bereich des Gelpunktes finden Vernetzungsreaktionen statt. Einige Moleküle haben wahrscheinlich in einem höheren Maße vernetzt als andere. Durch die zunehmende Viskosität des Reaktionsgemisches und durch das Ausfallen von Feststoff aufgrund der resultierenden Unlöslichkeit in Aceton stehen nicht mehr alle NCO- bzw. OH-Gruppen für Reaktionen zur Verfügung. Der hochvernetzte Anteil fällt aus und die weniger vernetzten Polymere verbleiben im Reaktionsgemisch, bis der vollständige Umsatz der noch zur Verfügung stehenden Isocyanat-Gruppen erzielt wird.

Bei $KZ = 0,5$ liegt nach Flory-Stockmayer die gewählte KZ am unteren Bereich des Gelpunktes. Durch den Überschuss an Hydroxyl-Gruppen wird ein OH-terminiertes Zwischenprodukt angestrebt. Abbildung 4-8 zeigt, dass eine Polymerbildung stattgefunden hat. Die Molekulargewichtsverteilung ist relativ breit. Das erhaltene Produkt ist vollständig in Aceton und THF löslich, was auf eine unvollständige Vernetzung und somit auf eine gute Weiterverarbeitbarkeit hindeutet. Zwar liegt $KZ = 0,5$ im Bereich des Gelpunktes, jedoch zeigen die Experimente, dass keine vollständige Vernetzung stattfindet und ein Produkt entsteht, das weiterverarbeitet werden kann. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass die benachbarten

OH-Gruppen der L-SL sterisch gehindert sind. Nachdem eine der Gruppen mit Isocyanat abreagiert hat, wird diese schlechter zugänglich. Bei einem deutlichen Isocyanat-Unterschuss reagieren so nur die leichter zugänglichen Hydroxyl-Gruppen ab.

Die Reaktionen mit IPDI werden unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Als Katalysator ist DABCO hier geeigneter, da DBTDL eine Selektivität gegenüber der primären NCO-Gruppe des IPDI aufweist.^[42,82] Es werden in einem ersten Experiment 500 ppm DABCO verwendet. Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist, wird in einem nächsten Schritt die Katalysatormenge verdreifacht. Hieraus resultiert ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit.

In Abbildung 4-8 sind die GPC-Chromatogramme der Versuche mit IPDI dargestellt. Es wird zusätzlich ein Versuch mit einer Kennzahl von 1,1 und 500 ppm DBTDL durchgeführt. Beide GPC-Messungen zeigen eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung. Der Katalysator hat auch hier, wie für Monoisocyanate bereits beschrieben, keinen Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht, jedoch auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Vergleich zu den Versuchen mit HDI fällt das Molekulargewicht geringer aus. Dies kann in der vergleichsweise sperrigen Struktur des IPDI und der unterschiedlichen Reaktivität der NCO-Gruppen begründet liegen.^[42] Im betrachteten System kann dies dazu führen, dass zunächst die reaktiven primären NCO-Gruppen mit einigen OH-Funktionalitäten der lactonischen Sophorolipide reagieren.

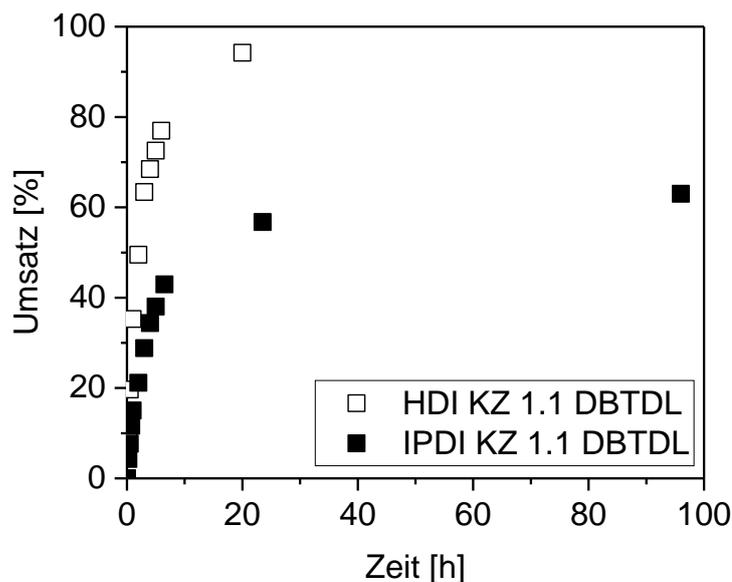


Abbildung 4-9: Berechneter Umsatz von HDI bzw. IPDI mit L-SL bei KZ = 1,1 in Aceton bei $T = 50\text{ °C}$ mit 500 ppm DBTDL.

Durch die Reaktion des IPDI mit einer Hydroxyl-Gruppe kann die benachbarte OH-Gruppe der Sophoroseeinheit blockiert worden sein und somit unzugänglich für freie Isocyanat-Gruppen geworden sein. Dies würde erklären, warum die Reaktion des IPDI mit dem L-SL nach 96 h noch nicht vollständig abgelaufen ist.

Vergleicht man die ermittelten Umsätze von HDI und IPDI bei $KZ = 1,1$ miteinander, so wird deutlich, dass mit HDI als Reaktionspartner deutlich höhere Umsätze erreicht werden als mit IPDI (vgl. Abbildung 4-9). Aus diesem Grund wird HDI als Isocyanat-Komponente für die Synthesen von Polyurethan-Prepolymeren im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

4.1.3 Kinetikuntersuchungen zur Umsetzung mit Isocyanaten

Für die Untersuchung der Kinetik von binären L-SL-Isocyanat-Systemen bzw. ternären PE225B-L-SL-Isocyanat-Systemen werden unter anderem Modellreaktionen mit L-SL und Monoisocyanaten durchgeführt, um eine Vernetzung aufgrund der hohen Funktionalität ($f = 4$) des L-SL (vgl. Abbildung 4-10) zu vermeiden. Als Monoisocyanate werden Phenylisocyanat (PIC) und 1-Hexylisocyanat (HIC) eingesetzt. PIC wird aufgrund seiner aromatischen Struktur und der daraus resultierenden hohen Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber Alkoholen verwendet. Außerdem ist es im Gegensatz zu HIC eher unselektiv und daher ein häufig genutztes Modellisocyanat.^[76,114–116] HIC ist wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu Hexamethylen-diisocyanat ein geeigneter Kandidat. Es reagiert aufgrund seiner aliphatischen Struktur langsamer und somit selektiver.

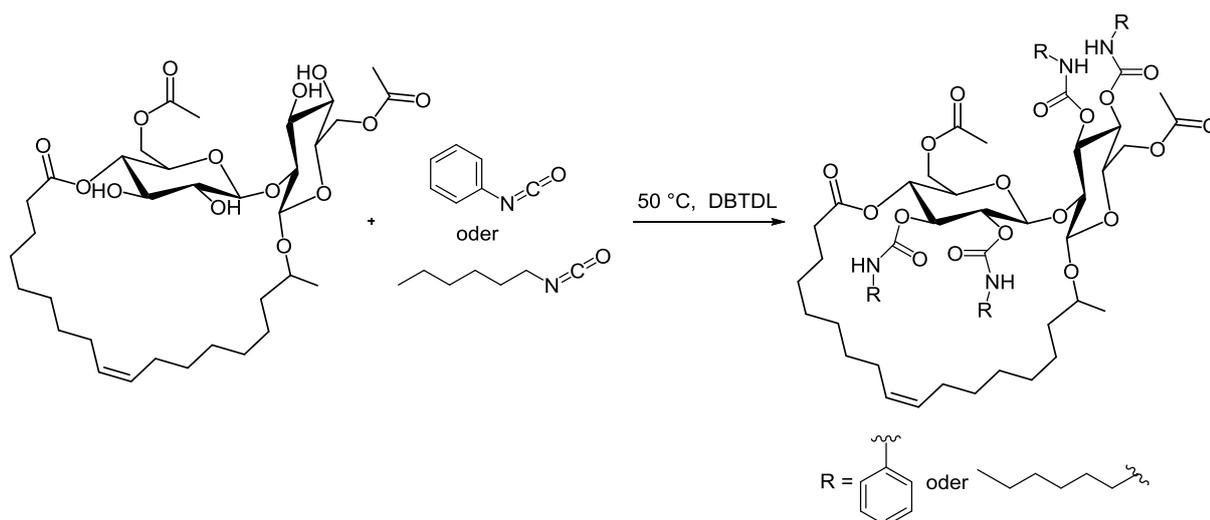


Abbildung 4-10: Schematische Reaktion von lactonischem diacetyliertem Sophorolipid (L-SL) mit Monoisocyanaten (HIC oder PIC) in Aceton mit DBTDL als Katalysator bei $T = 50\text{ °C}$ unter Bildung von Urethan-Gruppen an den Hydroxyl-Funktionalitäten der Sophorose-Einheit des L-SL.

Die Reaktionsverfolgung erfolgt teilweise mittels automatisierter Inline-IR-Spektroskopie über die Abnahme der Fläche der NCO-Bande bei $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 4-11).^[42,117] Nach dem Gesetz von Lambert-Beer ist die Konzentration der Isocyanat-Gruppen im Reaktionsgemisch ($[NCO]$) proportional zur Extinktion E .^[118]

Aus diesem Grund kann die Fläche der NCO-Transmissionsbande A_{NCO} für die Berechnung des NCO-Umsatzes herangezogen werden. Der Umsatz berechnet sich aus der Fläche zu Beginn der Reaktion $A_{NCO,0}$ und der Fläche zum Zeitpunkt t $A_{NCO,t}$ (vgl. Formel (4-2)).^[42]

$$\text{Umsatz} = \frac{A_{NCO,t}}{A_{NCO,0}} \cdot 100 \% \quad (4-2)$$

Abbildung 4-11 zeigt beispielhaft typische IR-Spektren im Verlauf einer Isocyanat-L-SL Reaktion in Aceton. Das Spektrum zum Start der Reaktion ist als schwarze Linie dargestellt und das letzte gemessene Spektrum als gelbe Linie.

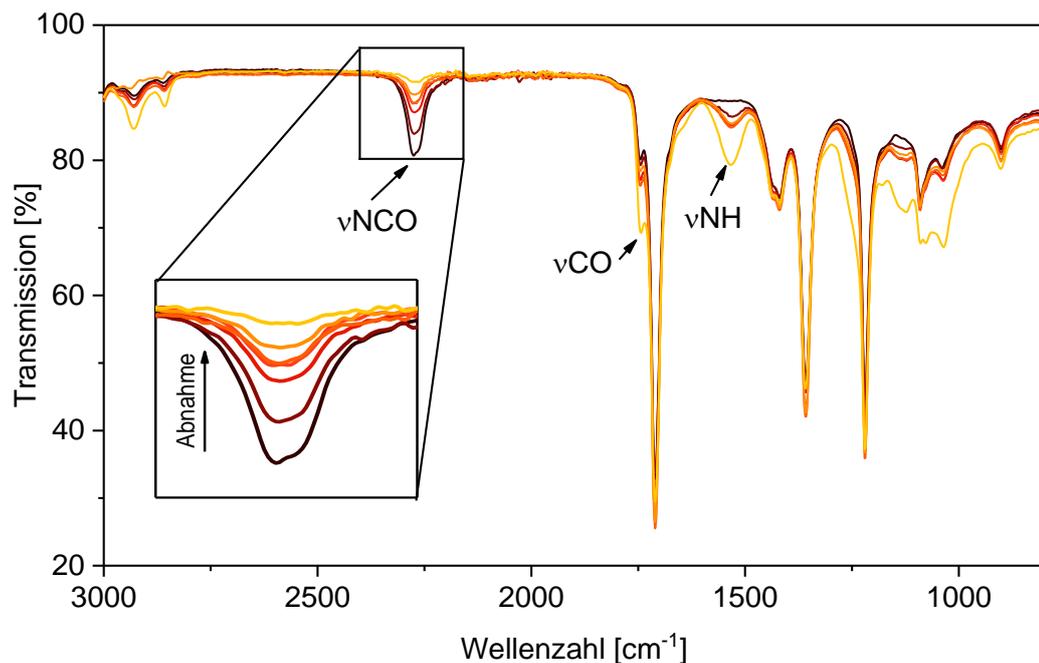


Abbildung 4-11: FT-IR-Spektren der Reaktionsverfolgung von einem Isocyanat/L-SL Reaktionsgemisch ($T = 50\text{ °C}$, Aceton, 500 ppm DBTDL). Mit dem Fortschreiten der Reaktion nehmen die Intensitäten der Transmission der Carbonyl-Bande (ν_{CO}) und der ν_{NH} -Bande zu, die Intensität der ν_{NCO} -Bande nimmt ab.

Bei der angewandten Transmissionsmessung nimmt die Intensität der NCO-Streckbande ($\nu_{NCO} = 2250\text{ cm}^{-1}$) im Verlauf der Reaktion ab. Gleichzeitig nimmt die Intensität der NH-Bande bei 1550 cm^{-1} zu. Gleiches gilt für die Intensität der Carbonyl-Streckbande (ν_{CO}) bei 1750 cm^{-1} aufgrund der Bildung von Urethan-Gruppen.^[42,119] Die beobachtete CO-Bande der Urethan-Gruppe überlappt mit der CO-Bande der Keton-Bande des L-SL und kann des-

wegen für eine Quantifizierung nicht herangezogen werden. Das verwendete Inline-FT-IR Gerät hat einen Messbereich von 600 bis 3000 cm^{-1} , weshalb die Hydroxyl-Bande, die bei einer Wellenzahl über 3000 cm^{-1} sichtbar wird, nicht analysiert werden kann.^[120]

Zusätzlich zur Inline-IR-Spektroskopie wird bei allen kinetischen Untersuchungen die Abnahme der Konzentration der NCO-Gruppen titrimetrisch verfolgt. Die über NCO-Titration erlangten Daten werden verwendet, um die NCO-Konzentration zu einem Zeitpunkt t im Reaktionsgemisch unter Berücksichtigung der Anfangskonzentration an NCO-Gruppen zu berechnen. Beispielhaft aufgetragen ist in Abbildung 4-12 die Abnahme der Fläche der FT-IR-Bande mit der Reaktionszeit sowie die Abnahme des NCO-Gehaltes über die Zeit. Die über beide Messmethoden berechneten Umsätze weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Der Vorteil der Inline-IR-Messung liegt darin, dass deutlich mehr Messpunkte aufgenommen und automatisiert Messdaten aufgezeichnet werden können. Das Limit des Messsystems liegt hier bei vier Messungen pro Minute.

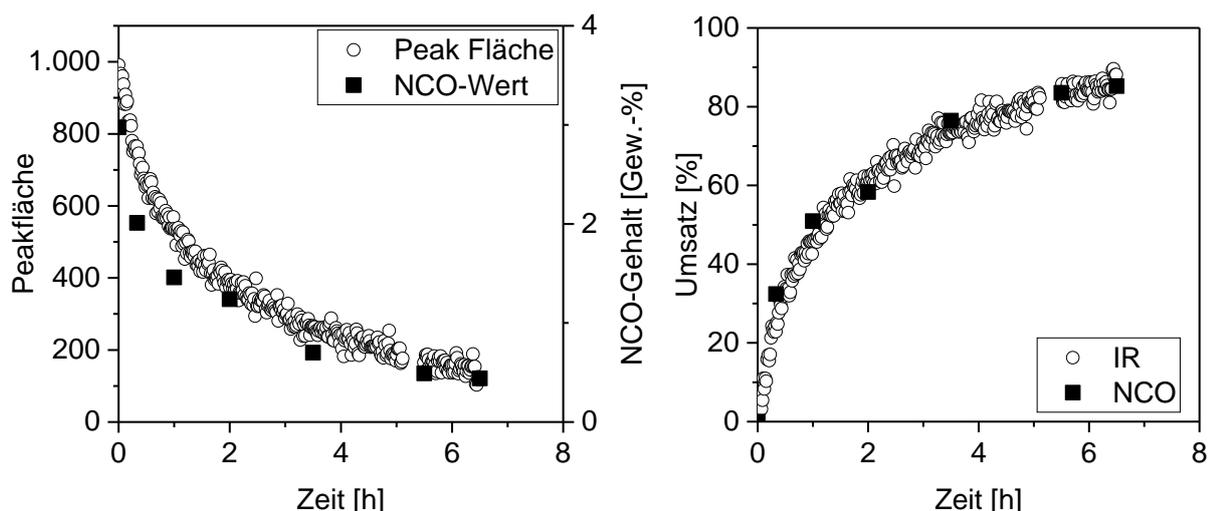


Abbildung 4-12: Vergleich der Inline-FT-IR-Messungen und der NCO-Titration während der Reaktion von HIC mit L-SL (links: Abnahme der NCO-Bande und Abnahme des NCO-Gehaltes; rechts: Berechneter Umsatz über IR-Messungen und NCO-Titration).

Laut Entelis und Nesterov hängen sowohl die absoluten Reaktionsraten von primären als auch von sekundären Alkoholen mit Isocyanaten von der Art und der Konzentration des Katalysators ab.^[22,72] Da es sich bei den betrachteten Modellreaktionen u. a. um aliphatische Systeme handelt, die vergleichsweise langsam reagieren, ist eine Katalyse notwendig. Als Katalysator wird DBTDL (500 ppm) verwendet. Es muss berücksichtigt werden, dass die hier getroffenen Aussagen sich nur auf das betrachtete System beziehen und von Reaktionstemperatur, Katalysatorkonzentration und dem verwendeten Lösemittel abhängig sind. Um

die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu gewährleisten, werden Temperatur, Lösemittel und Katalysatorkonzentration konstant gehalten.

Im Folgenden werden Reaktionskinetiken 2. Ordnung verwendet, um den Reaktionsverlauf darzustellen. Die Gleichung, die Reaktionen 2. Ordnung beschreibt, ist eine typische Geradengleichung (vgl. Formel (3-6)), aus deren Steigung k_{obs} bestimmt wird.^[42,71–76,78]

Die Geraden mit einem Verlauf 2. Ordnung der Reaktion von L-SL mit 1-Hexylisocyanat und Phenylisocyanat sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Auffällig bei der gewählten Auftragung ist, dass die Ergebnisse der FT-IR-Aufnahmen und der titrimetrischen Bestimmungen Abweichungen zeigen. Bei der Reaktion von PIC mit L-SL unterscheiden sich die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten über IR- und NCO-Messungen um einen Faktor von ca. 1,4. Die Abweichung bei den Messungen mit HIC als Isocyanat-Komponente ist deutlich geringer. Weiterhin weisen die FT-IR-Messdaten insbesondere nach längeren Reaktionszeiten deutliche Streuungen auf (vgl. Abbildung 4-13).

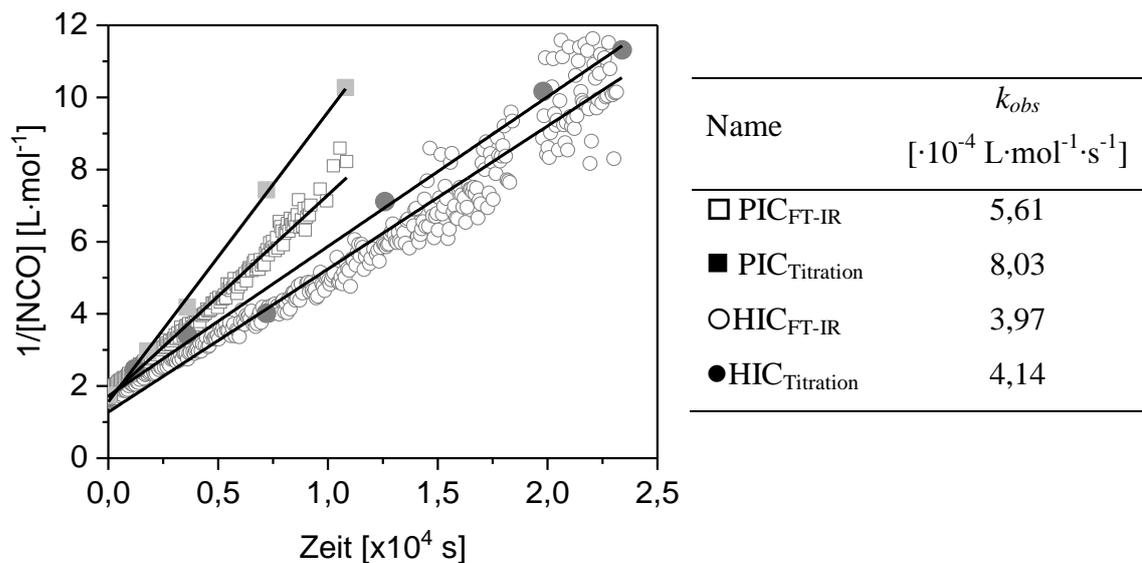


Abbildung 4-13: Vergleich der Auftragungen der Kinetik 2. Ordnung berechnet über IR-spektroskopische Messungen und titrimetrischer NCO-Gehaltsbestimmung. L-SL mit HIC bzw. mit PIC. In Aceton, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, 500 ppm DBTDL.

Dies kann durch die geringe verbleibende Menge an Monoisocyanat im Reaktionsgemisch hervorgerufen werden. Zwar wird unter starkem Rühren gearbeitet, allerdings kann die Durchmischung nicht immer optimal gewährleistet werden. Die IR-Sonde nimmt bei jeder Messung nur einen dünnen Film über dem Kristall auf. Außerdem wird beobachtet, dass die FT-IR-Sonde in Systemen, bei denen sich verschiedene Phasen bilden, nur begrenzt einsetz-

bar ist und die Ergebnisse nicht mehr verlässlich sind.^[121,122] Die NCO-Gehaltstiteration liefert in diesem Fall aussagekräftigere Ergebnisse.

Bei der Reaktion von *Di*isocyanaten mit L-SL muss aufgrund der hohen Funktionalität des lactonischen Sophorolipids davon ausgegangen werden, dass sich Netzwerke bilden können (vgl. Abbildung 4-14).^[1]

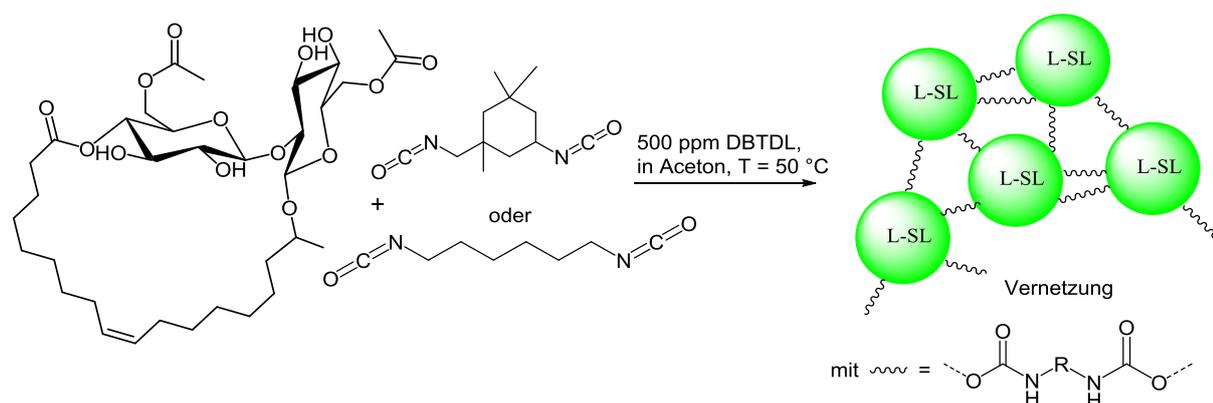


Abbildung 4-14: Schematische Reaktion von L-SL mit Diisocyanaten (IPDI oder HDI) mit anschließender Vernetzung über Urethan-Bindungen (R = Cycloaliphatischer oder linearer aliphatischer Rest).

Die Kinetikuntersuchungen mit Diisocyanaten werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Reaktionen mit Monoisocyanaten durchgeführt. In Abbildung 4-15 sind die aus NCO-Titeration erhaltenen Daten als Auftragungen der Kinetik 2. Ordnung dargestellt. Die über NCO-Titeration erhaltenen Daten für Reaktionen von L-SL und PE225B mit Monoisocyanaten und HDI liefern sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Geradengleichungen. Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Tabelle 4-3: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von L-SL bzw. PE225B mit verschiedenen Isocyanaten (T = 50 °C, Aceton, 500 ppm DBTDL, KZ = 1,1).

Isocyanat-Komponente	$k_{obs,PE}$ [$\cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{obs,LSL}$ [$\cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{obs,PE}/k_{obs,LSL}$
PIC	27,4	8,03	3,41
HIC	8,48	4,14	2,05
HDI	5,90	2,41	2,44

Bei untersuchten 100 %-Systemen zeigt sich ein einstufiger Reaktionsverlauf. Dies bestätigt, dass alle Hydroxyl-Funktionalitäten, die in L-SL vorhanden sind, die gleichen Reaktivitäten aufweisen. Die gilt auch, wie erwartet, für die OH-Gruppen in PE225B. Die für die Systeme mit PE225B und Isocyanaten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind ca. doppelt bis

3,4-mal so hoch wie die k_{obs} des L-SL. Dies liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Ergebnissen, da primäre Hydroxyl-Gruppen reaktiver sind als sekundäre.^[20–22]

Vergleicht man nun die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten des L-SL bzw. de PE225B mit den verschiedenen Isocyanaten bei konstanter Katalysatorkonzentration (vgl. Tabelle 4-3), so erhält man die folgende Reihenfolge: $k_{obs,PIC} > k_{obs,HIC} > k_{obs,HDI} (> k_{obs,IPDI})$.

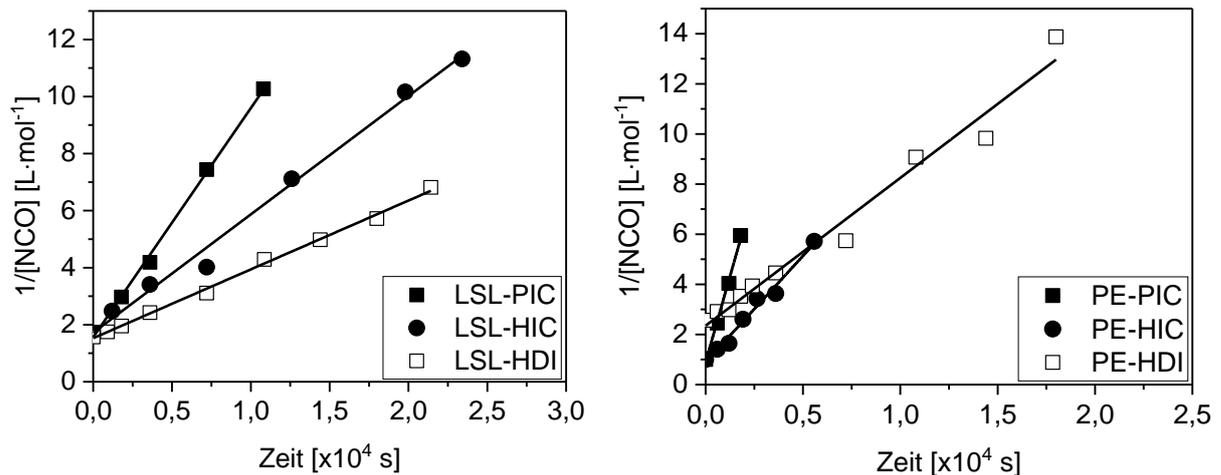


Abbildung 4-15: Auftragung der Kinetik Plots 2. Ordnung von L-SL (links) und PE225B (rechts) mit PIC, HIC bzw. HDI. In Aceton, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, 500 ppm DBTDL, KZ = 1,1.

Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Reaktionsgeschwindigkeiten.^[123] Die Größenordnungen der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmen mit denen für ähnliche Systeme, die von Dyer et. al. ermittelt wurden, überein.^[114] Auch kann bestätigt werden, dass in den untersuchten Systemen Monoisocyanate reaktiver sind als Diisocyanate und aromatische Isocyanate wiederum reaktiver als aliphatische.^[40]

Neben den beschriebenen Systemen werden auch Systeme betrachtet, die funktionelle Gruppen mit unterschiedlichen Substitutionsgraden enthalten. Die Reaktion von L-SL mit IPDI ist nach ca. 96 h nicht vollständig abgeschlossen. Es kann ein zweistufiger Reaktionsverlauf beobachtet werden (s. Abbildung 4-16). Somit können zwei Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von L-SL mit IPDI bestimmt werden (vgl. Tabelle 4-4). Das Verhältnis der beiden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten beträgt ca. 1,71. Da IPDI zwei unterschiedliche Substituenten im Molekül trägt, weisen die beiden Isocyanat-Gruppen unterschiedliche Reaktivitäten auf.^[42] Die Methyl-Gruppe neben der sekundären NCO-Gruppe führt zu einer Desaktivierung dieser.^[124] Die primäre Isocyanat-Gruppe weist eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf als die sekundäre.

Tabelle 4-4: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von L-SL mit HDI und einem Polyolgemisch aus 50 mol% L-SL bzw. 50 mol% PE225B mit PIC bzw. HIC ($T = 50\text{ °C}$, Aceton, 500 ppm DBTDL, $KZ = 1,1$).

Name	$k_{obs,1}$ [$\cdot 10^{-4}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{obs,2}$ [$\cdot 10^{-4}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{obs,1}/k_{obs,2}$
PE-LSL-PIC	16,2	7,99	2,03
PE-LSL-HIC	4,64	2,61	1,78
LSL-IPDI	0,776	0,454	1,71

Des Weiteren werden zwei Systeme betrachtet, in denen Polyolgemische aus 50 mol% L-SL und 50 mol% PE225B mit HIC bzw. PIC umgesetzt werden. Dies dient dazu, relevante Erkenntnisse für die in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen ternären PU-Systeme zu erhalten. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 4-16 dargestellt. Die Auftragung nach Polymerisationskinetik 2. Ordnung zeigt einen zweistufigen Reaktionsverlauf für beide Reaktionen.

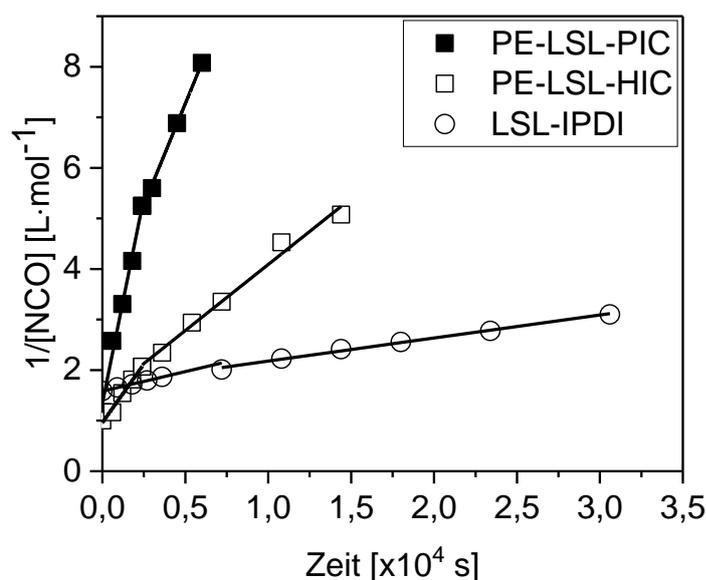


Abbildung 4-16: Auftragung der Kinetik 2. Ordnung. Bestimmt via NCO-Titration. Reaktionsgemisch aus L-SL und PE225B mit Monoisocyanat in Aceton bei $T = 50\text{ °C}$, 500 ppm DBTDL, $KZ = 1,1$.

Es ist bekannt, dass die Reaktivität von Alkoholen von der Position der Hydroxyl-Funktion und der Art der Substituenten im Molekül abhängt und dass primäre Hydroxyl-Gruppen reaktiver sind als sekundäre OH-Gruppen.^[1,20-22] Die Zweistufigkeit des Kinetik-Plots resultiert also aus den unterschiedlichen Reaktivitäten der Hydroxyl-Gruppen des L-SL (sekundär) und des PE225B (primär). Wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von PE225B und L-SL mit PIC betrachtet, so ergibt es sich unter den vorliegenden Bedingungen, dass die Reaktion von PIC mit den primären OH-Gruppen des Polyesters das ca. Doppelte der Reaktionsgeschwindigkeit von PIC mit den sekundären Hydroxyl-Gruppen

der L-SL beträgt (s. Tabelle 4-4). Im Vergleich zu den vorher beschriebenen 100 %-Systemen aus L-SL und PIC bzw. PE225B und PIC ergibt sich ein geringerer Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Dies liegt darin begründet, dass es sich bei PIC um ein aromatisches Monoisocyanat handelt. Es ist bekannt dafür, dass es schnell und wenig selektiv mit Hydroxyl-Gruppen reagiert. Die Ergebnisse liefern ein starkes Indiz dafür, dass zu Beginn der Reaktion nicht nur die primären OH-Gruppen mit PIC umgesetzt werden, sondern auch in einem hohen Maße die sekundären. Dadurch ergibt sich eine Verringerung des Verhältnisses von $k_{obs,1}/k_{obs,2}$.

Für HIC ergibt sich ein Verhältnis von ca. 1,8 für den zweistufigen Reaktionsverlauf (s. Tabelle 4-4 und Abbildung 4-16). Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des Misch-Systems mit den 100 %-Systemen von L-SL bzw. PE225B mit HIC zeigt, dass diese in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass das aliphatische HIC deutlich selektiver mit primären bzw. sekundären Hydroxyl-Gruppen reagiert als PIC.

Aufgrund der Ausbildung von signifikanten Netzwerken bei der Reaktion von HDI mit L-SL können die Misch-Systeme unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen nicht weiter untersucht werden. Da HIC und HDI eine große strukturelle Ähnlichkeit besitzen, wird erwartet, dass HDI ein ähnlich selektives Verhalten aufweisen wird.

Die beschriebenen Ergebnisse legen nahe, dass bei ternären Systemen aus L-SL, PE225B und einem (Di)Isocyanat zunächst zu einem großen Anteil die primären OH-Funktionalitäten des Polyesterdiols abreagieren und erst mit zunehmender Reaktionszeit die sekundären Hydroxyl-Gruppen des L-SL. Weiterführende Untersuchungen dazu werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.1.4 Synthese von Polyurethan-Prepolymeren

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen zum Einfluss von L-SL auf die Eigenschaften in herkömmlichen linearen Polyurethansystemen behandelt. Hierzu kommen ternäre Systeme, im Weiteren „Misch-PU“ genannt, mit kommerziell erhältlichem linearem Polyesterpolyol (PE225B, Poly(1,4-butylen)adipat, $M \approx 2250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), HDI und L-SL zum Einsatz (Abbildung 4-17).

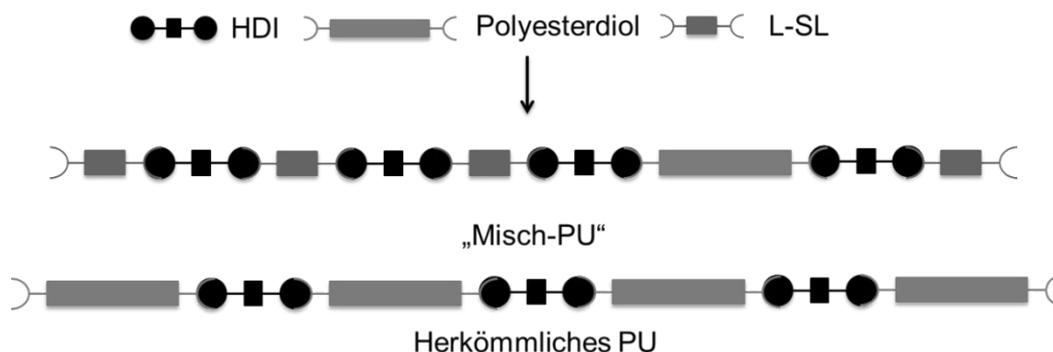


Abbildung 4-17: Schematische Darstellung der ternären PUs (Misch-PU) aus L-SL, PE225B und HDI und binärer PU-Systeme aus PE225B und HDI.

Einflussfaktoren auf die Synthese

Da wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert, L-SL aufgrund der hohen Funktionalität bei Kennzahlen im Bereich von 0,33 bis 3,03 signifikant vernetzen, werden Hydroxyl-terminierte ternäre L-SL-haltige PU-Systeme mit $KZ = 0,5$ synthetisiert.^[2,37] L-SL und PE225B werden dabei systematisch in verschiedenen molaren Verhältnissen (0 mol%, 10 mol%, 20 mol%, 50 mol%, 70 mol% und 100 mol% L-SL) eingesetzt.

Die Molekulargewichte werden über GPC analysiert. Die entsprechenden GPC-Chromatogramme sind in Abbildung 4-18 und die hieraus ermittelten Molekulargewichte in Abbildung 4-19 dargestellt.

Werden zunächst die rein binären Systeme aus PE225B und HDI bzw. L-SL und HDI betrachtet, wird ersichtlich, dass für das System aus HDI und PE225B (0 mol% LSL) eine monomodale Verteilung erhalten wird. Das ermittelte mittlere Molekulargewicht liegt bei $4818 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und steht in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Molekulargewicht von $4619 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[66] Für das System aus L-SL und HDI ergibt sich eine Molekulargewichtsverteilung, die sehr breit ist und mehrere Schultern aufweist. Daraus lässt sich schließen, dass L-SL Moleküle in unterschiedlichem Maße mit HDI reagiert haben. Da das erhaltene Produkt vollständig in THF löslich ist, hat keine signifikante Vernetzung stattge-

funden. Das erhaltene zahlenmittlere Molekulargewicht liegt deutlich unter dem über Schulz-Flory berechneten Molekulargewicht.^[66]

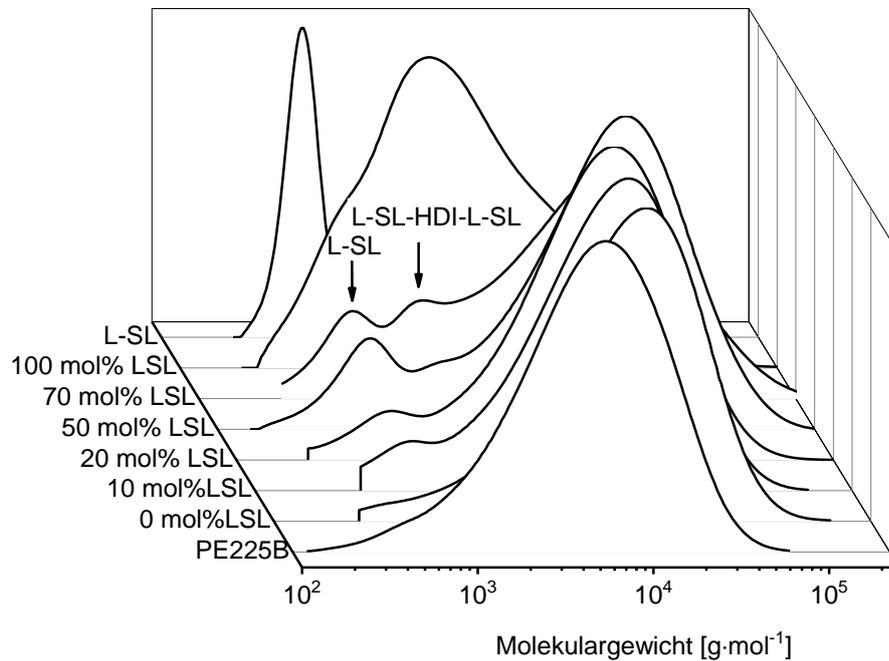


Abbildung 4-18: GPC-Chromatogramme der Edukte L-SL und PE225B, sowie der Polyurethan-Prepolymere mit unterschiedlichen Anteilen an L-SL (0-100 mol%) nach vollständigem Umsatz von HDI bei $KZ = 0,5$, 500 ppm DBTDL, 50 °C, in Aceton.

Die Produkte der ternären Systeme aus PE225B, L-SL und HDI mit 10 und 20 mol% L-SL zeigen eine bimodale Verteilung. Diese Verteilung weist ein deutliches Signal im Bereich des Molekulargewichtes von reinem L-SL auf. Dies bedeutet, dass nicht umgesetztes L-SL im Produkt vorhanden ist. Die ermittelten M_n zeigen noch eine relativ gute Übereinstimmung mit den nach Schulz-Flory berechneten Werten (Abbildung 4-19). Die erhaltenen Molekulargewichte zeigen keine Erhöhung gegenüber dem binären System aus PE225B und HDI.

Die Intensität des Peaks im Bereich des L-SL nimmt mit zunehmendem Anteil an L-SL in der ternären Mischung zu. Für die ternären Systeme mit 50 und 70 mol% L-SL wird ein weiteres Maximum im GPC-Chromatogramm sichtbar. Hier handelt es sich wahrscheinlich um zwei Moleküle L-SL, die über ein Molekül HDI gebunden sind.

Vergleicht man die über GPC-Messungen bestimmten Molekulargewichte der verschiedenen PU-Systeme, so zeigt sich, dass mit zunehmendem Gehalt an L-SL das Molekulargewicht sinkt. Die Abweichung zu den theoretisch berechneten Molekulargewichten nach Schulz-Flory nimmt deutlich zu.

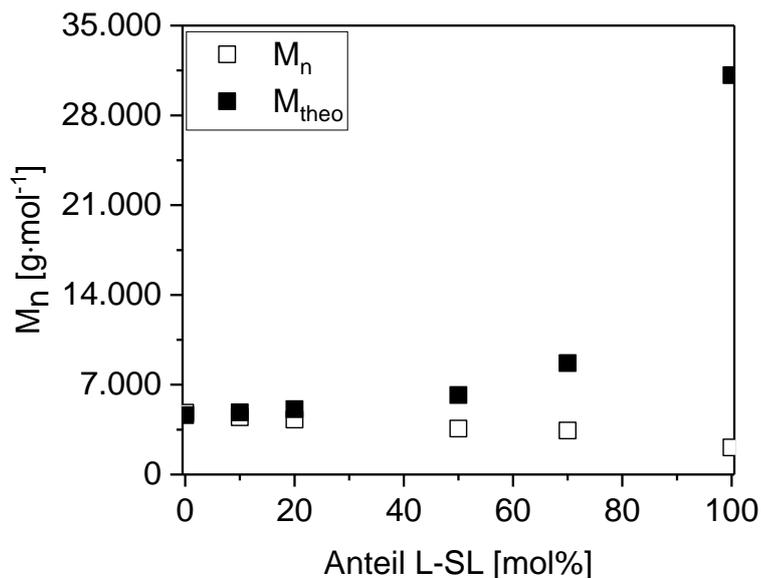


Abbildung 4-19: Auftragung des Molekulargewichts gegen den Anteil an L-SL in mol% im PU. M_{theo} berechnet nach Schulz-Flory Verteilung für lineare Moleküle, M_n ermittelt über GPC-Messungen.

Im Rahmen der THF-GPC-Messungen muss berücksichtigt werden, dass es sich bei der Messung nicht um eine Absolutmethode handelt, sondern um eine Messung gegen Polystyrol-Standards. Schon bei der Messung des PE225B zeigen sich Abweichungen gegenüber den Herstellerangaben. Hier erfolgt die Berechnung des Molekulargewichts über die OH-Zahl ($M = 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Laut GPC-Messungen ergibt sich $M_n = 2700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das verwendete Lösemittel hat unter anderem einen Einfluss auf die Messgenauigkeit. Der hydrodynamische Durchmesser der Moleküle spielt eine wichtige Rolle bei der Elution von der GPC-Säule. Handelt es sich nicht um ein optimal durchspültes Knäuel, sind Abweichungen in den Messergebnissen zu erwarten.^[30,125,126] Sowohl PE225B und L-SL als auch die verschiedenen binären und ternären PU-Systeme haben in THF einen anderen hydrodynamischen Radius als Polystyrol. Ein Vergleich der Messergebnisse ähnlicher Stoffe untereinander ist jedoch weiterhin möglich.

Selbst unter Berücksichtigung der Abweichungen vom theoretischen Molekulargewicht^[66] aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmesser sind die Molekulargewichte bei hohem L-SL Anteil noch weit unter den theoretischen. Dies hat zum einen damit zu tun, dass Schulz-Flory für lineare Systeme gilt. Zum anderen liegt es daran, dass primäre Hydroxyl-Gruppen schneller mit Isocyanaten reagieren als sekundäre Hydroxyl-Gruppen.^[22,72,80,127] Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, dass das L-SL aufgrund der deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit seiner OH-Gruppen nicht oder nur teilweise in das entstehende Polyurethan eingebaut wird (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die GPC-Messungen mit Schultern im

Bereich des Molekulargewichts von L-SL geben starke Hinweise darauf, dass nicht umgesetztes L-SL in der Reaktionsmischung verbleibt und unter anderem als natives Molekül neben dem Polyurethan im Produktgemisch vorliegt.

Aufgrund des möglicherweise unzureichenden Einbaus des L-SL in das synthetisierte Polyurethan wird eine alternative Synthesemethode am Beispiel von PE-HDI-10%LSL aufgrund der geringsten Vernetzungsneigung^[106] untersucht. Für die Herstellung werden das Molverhältnis zwischen PE225B und L-SL ($KZ = 0,5$), die Temperatur ($T = 50\text{ °C}$) und die Acetonmenge (50 mL) konstant gehalten. Variiert wird die Reihenfolge der Polyolzusosierung.

Um zu vermeiden, dass PE225B vollständig mit den vorhandenen Isocyanat-Gruppen abreagiert, wird zunächst L-SL vorgelegt, in 10 mL Aceton gelöst und unter Rühren in einem Ölbad auf 50 °C erhitzt. Nachdem es sich vollständig gelöst hat, werden HDI und 500 ppm DBTDL hinzugegeben und für 30 min prepolymerisiert. Parallel wird in einem Erlenmeyerkolben PE225B in 40 mL Aceton gelöst. Die PE225B-Lösung wird nach 30 min zu dem L-SL- HDI Reaktionsgemisch gegeben und die Polymerisation bis zum vollständigen Umsatz von HDI durchgeführt. Durch diese Syntheseroute sollen Teile des reaktionsträgeren L-SL vor der Zugabe von PE225B bereits zu Prepolymeren mit HDI umgesetzt werden, damit ein Einbau in das Polyurethan erfolgen kann. Das Produkt wird als PE-HDI-10%LSLprep bezeichnet.

Ein zweiter Ansatz für einen effektiveren Einbau des L-SL in das Polyurethan beruht auf einer systematischen Erhöhung der Kennzahl (0,7; 0,9; 1,0; 1,1) bei ternären Systemen aus 90 mol% PE225B, 10 mol% L-SL und HDI. Die Synthesen werden unter gleichen Reaktionsbedingungen, bei $T = 50\text{ °C}$ in Aceton mit 500 ppm DBTDL als Katalysator durchgeführt. Durch die Erhöhung der Kennzahl soll bewirkt werden, dass trotz der deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit der primären OH-Gruppen des Polyesters noch Isocyanat-Gruppen für die Reaktion mit den sekundären Hydroxyl-Gruppen des L-SL zur Verfügung stehen. Ab $KZ = 0,9$ beträgt das stöchiometrische Verhältnis von NCO-Gruppen zu primären OH-Gruppen 1,1. Dies bedeutet, dass HDI in einem Überschuss gegenüber PE225B vorliegt. Somit wären, selbst bei einem vollständigen Umsatz von HDI mit PE225B, noch Isocyanat-Gruppen für eine Reaktion mit den deutlich langsamer reagierenden sekundären OH-Funktionalitäten des L-SL vorhanden.

Die PE-HDI-10%LSL Systeme werden durch die direkte Reaktion mit HDI, PE225B und L-SL synthetisiert. Die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanat-Gruppen kann durch die charakteristischen Signale der Urethanbindung bei 1725 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ und 1526 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$ nachgewiesen werden (Abbildung 4-20, Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Auflistung der charakteristischen IR-Schwingungen der synthetisierten Polyurethane.^[17,42,119,128,129]

Schwingung	Wellenlänge [cm^{-1}]	Zuordnung
$\nu(\text{COC})$	1160	L-SL
$\nu(\text{CH}_3)$	1367	L-SL
$\nu(\text{NH})$	1526	Urethan
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1725	Urethan, L-SL, PE225B
$\nu(\text{CH}_2)$	2944; 2872	L-SL, HDI, PE225B
$\nu(\text{OH})$	3384	L-SL, PE225B

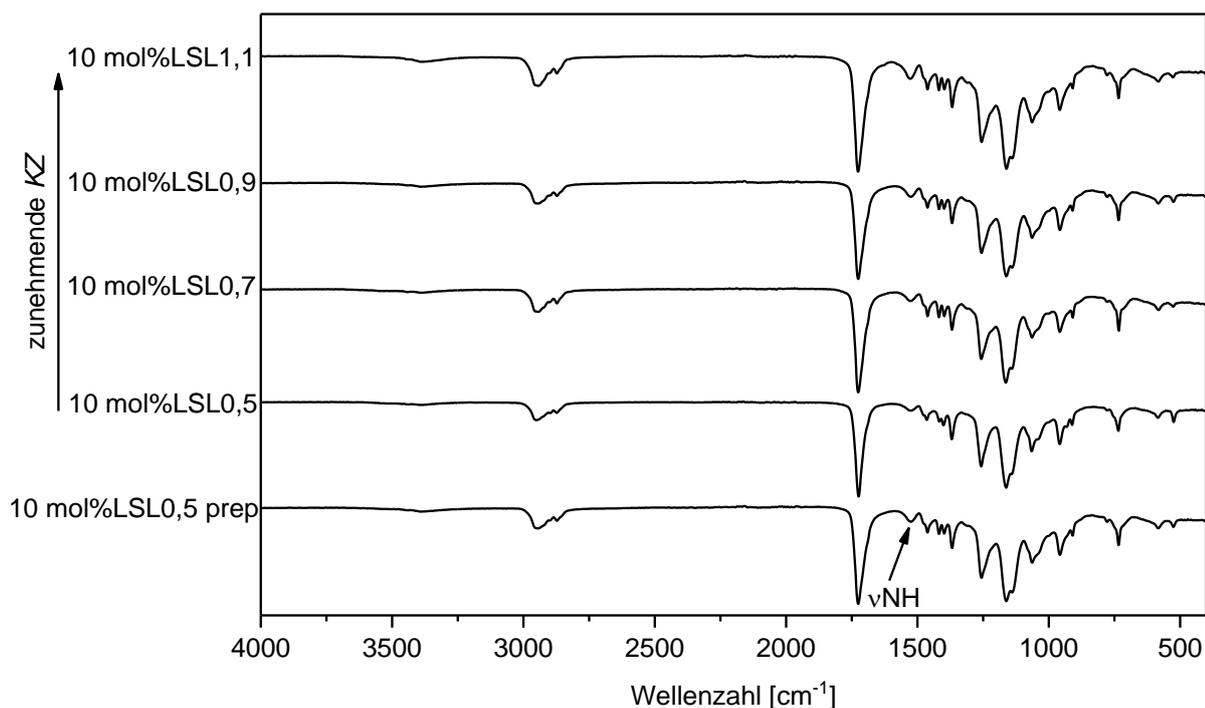


Abbildung 4-20: FT-IR-Spektren der Kennzahl-Variation von PE-HDI-10%LSL ($KZ = 0,5$ bis $1,1$) und PE-HDI-10%LSL_{0,5}prep (Synthetisiert durch Prepolymerisation von L-SL und anschließender Zugabe von PE225B).

Das breite Signal bei ca. 3400 cm^{-1} , das der OH-Gruppe des lactonischen Sophorolipids bzw. des PE225Bs zugeordnet ist (vgl. Anhang IV x), nimmt durch die Reaktion mit den Isocyanat-Gruppen des HDIs stark ab. Ein fehlendes Signal bei 2270 cm^{-1} zeigt, dass die Umsetzung aller Isocyanat-Gruppen stattgefunden hat. Gleichzeitig kann die Intensivierung des scharfen Peaks bei 1725 cm^{-1} beobachtet werden, der auf die C=O-Streckschwingungen der

Urethangruppe zurückgeführt wird.^[42,119] Diese Ergebnisse zeigen die erfolgreiche Bildung von Urethangruppen. Der Peak im Bereich von 1526 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$ intensiviert sich mit zunehmender Kennzahl. Die IR-Spektren zeigen, dass bei höheren KZ mehr Urethan-Gruppen gebildet werden. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass eine größere Zahl von Isocyanat-Gruppen für die Urethanbildung zur Verfügung stehen. Es ist jedoch nicht möglich, anhand der IR-Spektren eine Aussage darüber zu treffen, ob die Erhöhung der Urethanbindungen auf eine Reaktion von NCO-Gruppen mit primären OH-Gruppen (PE225B) oder sekundären Hydroxyl-Gruppen (L-SL) zurückzuführen ist. Da aber bei $KZ \geq 0,9$ ein Isocyanat-Überschuss gegenüber den primären OH-Gruppen vorliegt, liefert die über IR-Messung bestätigte Zunahme der Urethangruppen ein starkes Indiz dafür, dass ein erhöhter Einbau von L-SL in das Polyurethan-System erfolgreich ist.

Vergleicht man die Ergebnisse der GPC-Messungen der verschiedenen 10 mol% L-SL PU-Systeme (s. Abbildung 4-21), so zeigt sich den Erwartungen entsprechend eine Zunahme des Molekulargewichts mit steigender KZ .^[70] Eine Änderung der Syntheseroute zeigt nicht die erwünschte Erhöhung des Molekulargewichts. Die PU-Prepolymersysteme mit $KZ \geq 1,0$ sind nicht in THF löslich und können somit nicht mittels GPC analysiert werden. Dies lässt auf eine signifikante Zunahme von intermolekularen Netzwerken schließen. Dies liefert eine gute Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.1.2 erlangten Erkenntnissen für binäre Systeme aus L-SL und HDI bei $KZ = 1,1$. Auch hier hat eine signifikante Netzwerkbildung stattgefunden.

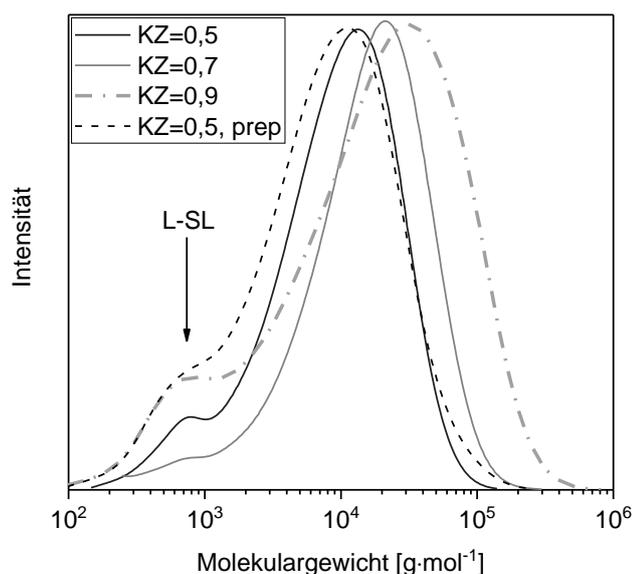


Abbildung 4-21: GPC-Chromatogramme von Polyurethan-Prepolymeren mit unterschiedlichen 10 mol% L-SL nach vollständigem Umsatz von HDI bei verschiedenen Kennzahlen (0,5 bis 0,9), mit 500 ppm DBTDL, $T = 50\text{ °C}$, in Aceton.

Eine Schulter im Bereich des Molekulargewichtes des L-SL ist in allen Messungen sichtbar. Diese Schulter ist bei einer $KZ = 0,7$ am geringsten ausgeprägt. Hier scheint der Anteil an freiem L-SL im Produkt am geringsten zu sein. Erwartet wird allerdings, dass mit einer höheren KZ L-SL besser eingebaut wird, da mehr Isocyanat-Gruppen für die Reaktion zur Verfügung stehen. Dies kann für die Systeme mit $KZ = 0,5$ und $0,7$ beobachtet werden. Bei $KZ = 0,9$ ist dies nicht mehr der Fall. Anhand der Datenlage ist dies nicht abschließend zu erklären.

Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss der verschiedenen Anteile an L-SL im Polyolgemisch auf die thermischen Eigenschaften der „Misch-PUs“ wird mittels DSC-Messungen untersucht. Die Thermogramme und die ermittelten Übergangstemperaturen als Funktion der L-SL Anteile sind in Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23 aufgeführt.

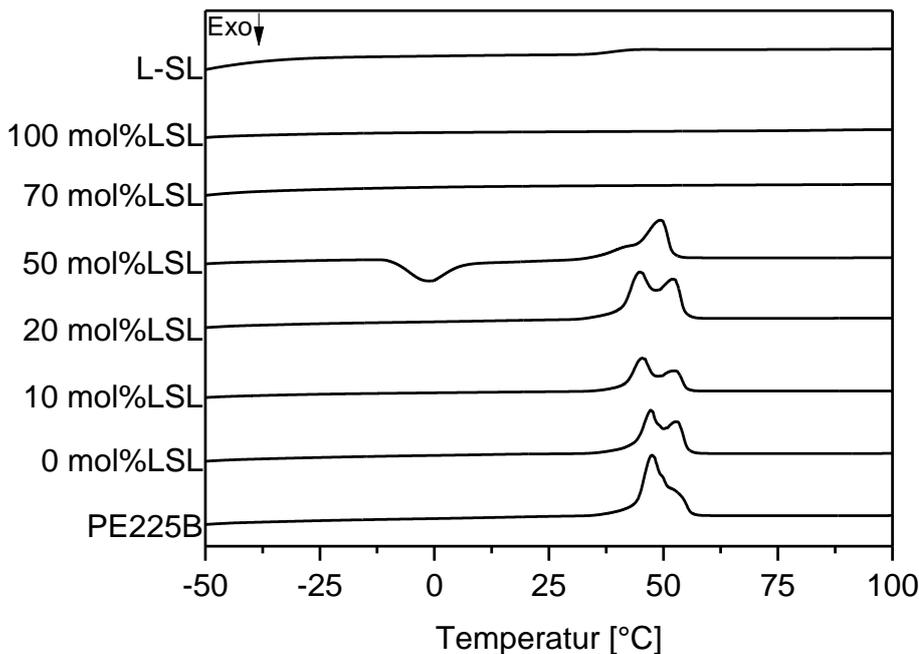


Abbildung 4-22: DSC-Thermogramme von „Misch-PUs“ $KZ = 0,5$, sowie PE225B und L-SL (2. Zyklus, $\Delta T = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zunächst werden die binären Systeme aus PE225B (0 mol%LSL) bzw. L-SL (100 mol%LSL) und HDI betrachtet. Es zeigt sich, dass durch die Reaktion mit HDI die Schmelztemperatur des PU-Prepolymers aus PE225B und HDI gegenüber dem reinen PE225B von $T_{M,PE225B} = 43,59 \text{ °C}$ auf $T_{M,0mol\%LSL} = 47,51 \text{ °C}$ ansteigt. Ähnliches gilt für das System aus L-SL und HDI. Hier steigt die Glasübergangstemperatur von $T_{G,LSL} = 38,2 \text{ °C}$ des Reinstoffes auf $T_{G,100mol\%LSL} = 87,99 \text{ °C}$ an. Dies ist auf die Reaktion mit HDI und die damit

einhergehenden Bildung von Hartsegmenten zurückzuführen.^[31–33] Das Vorhandensein einer Glasübergangstemperatur und die Abwesenheit von Schmelz- oder Kristallisationspeaks deckt sich mit den erwarteten thermischen Eigenschaften des HDI-100%LSL. Wie das DSC-Diagramm des reinen L-SL zeigt, rekristallisiert dieses nach einem initialen Aufschmelzen bei ca. 50 °C nicht und erstarrt im amorphen Zustand. Die Reaktionen werden bei ca. 50 °C durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt somit im Bereich des Schmelzpeaks (s. Anhang IV i) des reinen L-SL. Da die Probenvorgeschichte bei DSC-Messungen von großer Bedeutung ist, ist bei HDI-100%LSL der initiale endotherme Peak nicht mehr sichtbar. Eine Glasübergangstemperatur wird meist nur bei nicht oder nur wenig kristallisationsfähigen Polymeren sichtbar.^[30] PE225B hingegen ist ein Polymer mit einer guten Kristallisationsfähigkeit.

Mit einem zunehmenden Gehalt an L-SL im PU-System sinken sowohl die Schmelz-, als auch die Kristallisationstemperaturen (s. Abbildung 4-23). PE-HDI-50%LSL zeigt beim ersten Abkühlvorgang keine Rekristallisation. Diese erfolgt erst im folgenden Aufheizvorgang. Ein Senken der Abkühlrate von 10 K/min auf 1 K/min führt ebenfalls nicht zu einer Rekristallisation im ersten Abkühlzyklus der DSC-Messung (s. Anhang IV iii). Möglicherweise ist das in das „Misch-PU“ eingebaute L-SL durch seine Verzweigung ein Grund dafür, da Kettenstücke mit Verzweigungen nicht kristallisieren.^[130] Durch eine hohe Konzentration an Verzweigungen wird der Kristallisationsgrad verringert, was zu einer Verkleinerung der Kristallite und somit auch zu einer Verringerung von T_M führt. Außerdem stellen Kettenenden Defekte dar, die nicht in die Kristalle eingebaut werden.^[131] Durch das geringe Molekulargewicht des PE-HDI-50%LSL liegt eine große Anzahl von Kettenenden (ca. 0,5 mol Kettenenden pro kg) vor. Daraus folgt eine hohe Defektkonzentration, wodurch der Kristallisationsgrad (s. Abbildung 4-23) und somit auch T_M gesenkt wird.^[30,130,132] Bei 70 mol% L-SL ist keine Rekristallisation sichtbar. Es kann keine Glasübergangstemperatur ermittelt werden. Diese liegt wahrscheinlich außerhalb des Messbereichs des DSC-Gerätes. L-SL als Bestandteil der synthetisierten PUs wirkt also als Kristallisationshemmer.

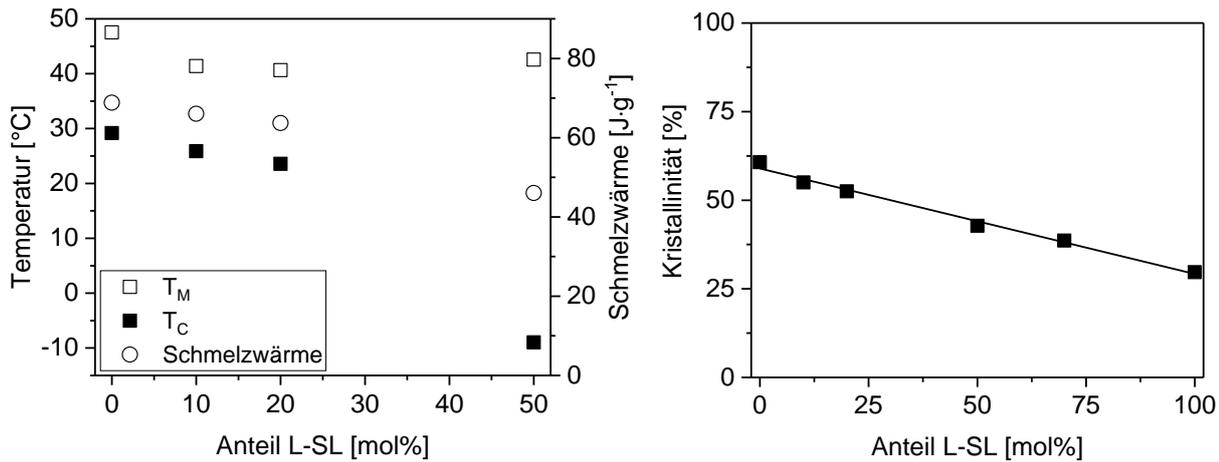


Abbildung 4-23: Auftragung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen gegen den Anteil an L-SL in mol% im PU (links) und Kristallisationsgrade von L-SL-haltigen PU-Systemen in Abhängigkeit des molaren L-SL Anteils (rechts).

Anhang IV xiii zeigt die XRD Diffraktogramme der Reihe PE-HDI-LSL-0,5. Kristalline Bestandteile in Polymeren erzeugen scharfe Peaks.^[131,133] Im Gegensatz dazu weisen amorphe Materialien ein breites Hintergrundsignal auf. Die gemessenen Polymere zeigen ein teilkristallines Verhalten. Dies wird hervorgerufen durch Kristallite, die über amorphe Domänen verbunden sind. Diese Domänen kristallisieren nicht. Aus diesem Grund erreicht ein Polymer nie eine Kristallinität von 100 %.^[131,133] Die XRD-Messung wird zur Bestimmung der Kristallinität verwendet, indem die integrierte Intensität des Hintergrundmusters mit der Intensität der scharfen Peaks verglichen wird. Die erhaltenen Werte sind untereinander vergleichbar.

Fast alle gemessenen Polyurethansysteme zeigen scharfe Peaks, die auf kristalline Anteile im Polymer hindeuten. Die gewölbte, breite Basislinie wird von den amorphen Anteilen im Polymer hervorgerufen. Das System aus HDI und PE225B (0 mol%LSL) weist die höchste Kristallinität auf. In diesem System ist kein L-SL enthalten, das nach Überschreitung einer Temperatur von ca. 50 °C ein überwiegend amorphes Verhalten aufweist (s. Anhang IV i, Anhang IV xiii). PE225B weist einen deutlich höheren kristallinen Anteil auf (s. Anhang IV xiii). HDI-100%LSL-0,5 weist die geringste Kristallinität auf. Je mehr L-SL im PU-System enthalten ist, desto höher wird der amorphe Anteil im System (Abbildung 4-24). Dies zeigt sich in den XRD Diffraktogrammen durch eine Intensivierung der „Wölbung“ im unteren Bereich der scharfen Peaks. Die Kristallinität sinkt linear mit der Zunahme von L-SL im Polyurethansystem. Besonders auffällig ist, dass HDI-100%LSL-0,5 keine scharfen Peaks aufweist. Hervorgerufen wird dies dadurch, dass das kristalline PE225B nicht im Polymer enthalten ist.^[134] Die über XRD-Messungen erlangten Ergebnisse zeigen eine gute Überein-

stimmung mit der ermittelten Schmelzwärme (s. Abbildung 4-23). Je geringer die Kristallinität desto weniger Schmelzwärme wird benötigt.

Um den Einfluss von L-SL auf die mechanische Härte der resultierenden PU-Systeme zu untersuchen, wird die Shore A Härte bestimmt (s. Abbildung 4-24). Die teilweisen hohen Fehler sind auf Gaseinschlüsse bzw. Hohlräume in den Filmen zurückzuführen. Mit zunehmendem molaren Anteil an lactonischem Sophorolipid im Polyolgemisch des Systems nimmt die gemessene Härte ab. Es muss, wie in diesem Kapitel beschrieben, davon ausgegangen werden, dass ein großer Teil des eingesetzten L-SL nicht in das PU-System eingebaut wurde. Dieses nicht eingebaute L-SL resultiert demnach in weichmachenden Eigenschaften im erhaltenen Produktgemisch des PU-Systems.

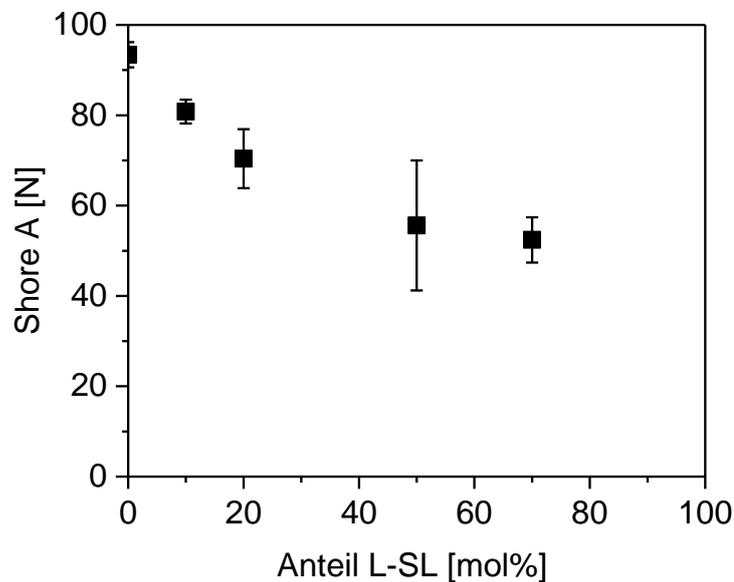


Abbildung 4-24: Auftragung der gemessenen Shore-A Härte gegen den Anteil an L-SL (mol%) im PU-System.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen der PU-Systeme mit 10 mol% L-SL sind in Tabelle 4-6 dargestellt. Bei PE-HDI-10%LSLprep ist eine Erniedrigung der Rekristallisationstemperatur gegenüber PE-HDI-10%LSL-0,5 zu erkennen. Die beiden Systeme unterscheiden sich lediglich in der Vorgehensweise der Synthese. Das erhaltene Produkt muss also einen Unterschied in der Zusammensetzung aufweisen. Da das über die Prepolymerisationsroute hergestellte Produkt ein geringeres Molekulargewicht aufweist, ist die Konzentration der Kettenenden, die nicht kristallisieren, mit $0,67 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ höher, als bei PE-HDI-10%LSL-0,5 ($0,53 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Tabelle 4-6: Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von PE-HDI-10%LSL bei verschiedenen KZ und PE-HDI-10%LSL-0,5prep (synthetisiert über die Prepolymerisation von L-SL und HDI mit anschließender Zugabe von PE225B).

Probenname	Kettenendenkonzentration [mol·kg ⁻¹]	T _C [°C]
PE-HDI-10%LSL-0,5prep	0,67	23,07
PE-HDI-10%LSL-0,5	0,53	25,86
PE-HDI-10%LSL-0,7	0,31	25,62
PE-HDI-10%LSL-0,9	0,49	15,56
PE-HDI-10%LSL-1,1	n. b.*	11,68

*nicht bestimmbar, da kein Molekulargewicht bestimmt werden kann (Produkt unlöslich in THF)

Behandelt man PE-HDI-10%LSL-0,9 als Ausreißer, so ist eine Abnahme der Kristallisationstemperatur mit der Kettenendenkonzentration zu beobachten. Auch ist dann eine Abnahme der Rekristallisationstemperatur mit steigender KZ sichtbar. Die mit der Erhöhung der KZ einhergehende zusätzliche Bildung von Hartsegmenten resultiert also in einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur in einen niedrigeren Temperaturbereich. Durch die zusätzliche Vernetzung wird eine Kristallisation des PU-Systems also erschwert.

Die nach dem Ende der Reaktion erhaltenen Produkte werden als Filme auf eine Teflonplatte aufgebracht. Schon nach dem Abdampfen des Acetons bei Raumtemperatur sind deutliche Unterschiede sichtbar. Alle Filme, mit Ausnahme des Films des PE-HDI-10%LSL-0,9, sind sehr brüchig. Bereits nach der Trocknung zerfallen die brüchigen Filme. Ein Grund dafür ist wahrscheinlich das Abdampfen des Acetons bei Raumtemperatur. Durch die gebildeten Hohlräume wird die Festigkeit der Filme reduziert. Ein vorheriges Entfernen des Lösemittels ist nicht sinnvoll, da das Polymer anschließend, auch bei Temperaturen > 120°C, nicht mehr fließfähig ist und sich die Filme deutlich bräunlich verfärben.

Die gemessenen Shore A Härten der erhaltenen Polyurethan-Systeme zeigen keine signifikanten Unterschiede. Hier lässt sich keine Abhängigkeit von der gewählten Kennzahl erkennen. L-SL hat somit keinen Einfluss auf die resultierende Mechanik der gewählten Systeme. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Isocyanat-Komponente überwiegend mit dem Polyesterdiol reagiert hat. Der leichte Anstieg der Härte mit der Kennzahl ist auf die Erhöhung des Molekulargewichts zurückzuführen.

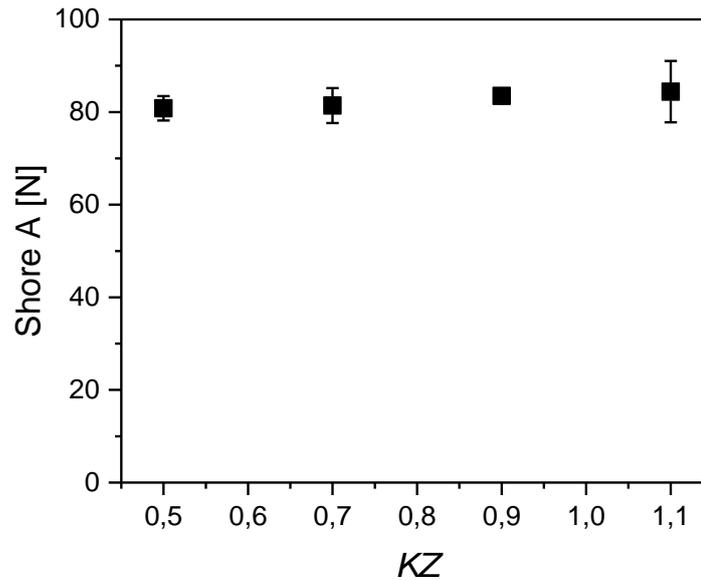


Abbildung 4-25: Auftragung der gemessenen Shore-A Härte der PE-HDI-10%LSL-Systeme gegen die Kennzahl (KZ).

Der Film des „Misch-PU“ mit $KZ = 0,9$ ist sehr fest und stabil und kann mittels Zugprüfung untersucht werden. Die Ergebnisse sind als Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 4-26 dargestellt. Die abgebildeten Kurven des PE-HDI-10%LSL-0,9 zeigen alle einen linear-elastischen Bereich am Anfang der Beanspruchung, in dem die Spannung proportional zur Dehnung ist und die Verformung reversibel ist. Aus den Steigungen der drei Geraden im Anfangsbereich wird der jeweilige E-Modul berechnet und anschließend gemittelt. Für PE-HDI-10%LSL-0,9 ergibt sich ein Mittelwert des E-Moduls von 3,42 MPa (vgl. Abbildung 4-26). Die gemessenen Spannungs-Dehnungskurven weisen sehr ähnliche Verläufe auf. Auf den linear-elastischen Bereich zu Beginn der Zugprüfung folgt die plastische Verformung. Anschließend weicht die Kurve von der elastischen Linie ab. Die Spannung nimmt mit zunehmender Dehnung zu, d. h., das Material wird durch die plastische Verformung verstärkt. Im unbelasteten Zustand wird nur noch die elastische Dehnung wiederhergestellt. Es verbleibt jedoch eine dauerhafte Verformung. In diesem Bereich tritt eine gleichmäßige plastische Verformung auf. Nach dem Erreichen der maximalen Spannung (Zugfestigkeit) reicht eine geringe Spannung aus, um das Material bis zum Bruch weiter zu verformen.^[135]

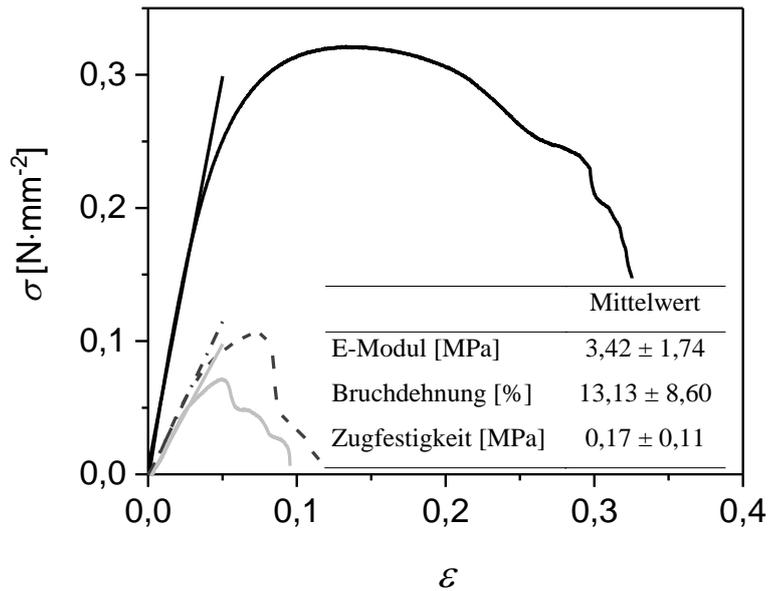


Abbildung 4-26: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der verschiedenen Prüfkörper von PE-HDI-10%LSL-0,9.

Bei allen Proben findet der Bruch nicht vollständig statt. Die Prüfkörper reißen zunächst ein, bleiben aber an wenigen Stellen verbunden. Daher ist in allen Spannungs-Dehnungs-Kurven kein plötzlicher Bruch sichtbar. Dieses Verhalten ist durch die leichte Netzwerkbildung und die dadurch erkennbare Elastizität zu erklären, die den Bruch zunächst unvollständig ablaufen lässt. Die Bruchdehnung wird an der Stelle in der Kurve bestimmt, an der die Bruchdehnung beginnt. Die Bruchdehnung wird berechnet aus dem Quotienten der Längenänderung l und der Anfangslänge des Prüfkörpers l_0 , angegeben in %. Die berechneten Bruchdehnungen der verschiedenen Prüfkörper sind in Anhang IV xiv angegeben. Probe 1 weist die höchste Bruchdehnung auf. Die Unterschiede in den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind auf die uneinheitliche Dicke und Luftporen in den Prüfkörpern zurückzuführen. Durch die Verwendung von Aceton als Lösemittel während der Reaktion und das Ausstreichen des Films werden durch das Verdampfen des Acetons bei Raumtemperatur im Film eingeschlossene Hohlräume sichtbar. Der Prüfkörper mit der höchsten Zugfestigkeit weist die geringste Menge an Luftblasen auf. Die Hohlräume stellen ein großes Problem bei der mechanischen Charakterisierung der Filme dar. Es kann keine Möglichkeit gefunden werden, um dies zu vermeiden. Aufgrund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass Filme ohne Hohlräume eine deutlich höhere Festigkeit aufweisen würden.

4.1.5 Zusammenfassung Sophorolipide als biobasierte Bausteine für PU-Systeme

Das durchgeführte Lösemittelscreening zeigt, dass A-SL in polaren Lösemitteln wie Wasser oder DMF löslich ist. Diese Lösemittel sind allerdings für Additionsreaktionen von Verbindungen ungeeignet, da sie zu Nebenreaktionen führen. Somit können keine Lösemittel identifiziert werden, die nicht zu Nebenreaktionen mit Isocyanaten und/oder dem A-SL führen. Darum werden keine weiteren Untersuchungen mit A-SL als Moleküle für PU-Systeme durchgeführt. L-SL zeigt eine geringe Selektivität gegenüber der Polarität von Lösemitteln und gute Löslichkeiten in verschiedenen, für PU-Systeme geeigneten Lösemitteln. Dazu zählen zum Beispiel THF und Aceton. Aceton gilt als nicht toxisch, ist in größeren Mengen erhältlich und kann aufgrund seines geringen Siedepunktes leicht aus Produktgemischen entfernt werden. Es wird in der kommerziellen Herstellung von PU-Systemen ausgiebig eingesetzt. Für die weiteren Untersuchungen wird daher in erster Linie mit Aceton gearbeitet.

Ein vollständiger Umsatz aller Hydroxyl-Funktionalitäten mit NCO-Gruppen zu Urethanen kann durch Modellreaktionen gezeigt werden. Modellreaktionen mit Diisocyanaten bestätigen, dass L-SL Polyurethane bilden können und dass im Bereich des Gelpunktes eine vollständige Vernetzung auftritt. Uretidion-Bildung, wie sie bei Monoisocyanaten auftritt oder andere Nebenreaktionen, können bei der Reaktion von Diisocyanaten mit L-SL nicht beobachtet werden.

Anhand der durchgeführten Modellreaktionen werden die Synthesebedingungen für die Synthese von biobasierten Polyurethanen auf der Basis von lactonischen Sophorolipiden identifiziert. Als geeignetes Diisocyanat erweist sich HDI, da IPDI nach einer Reaktionszeit von ca. vier Tagen nicht vollständig mit L-SL reagiert hat. Als Lösemittel wird aufgrund seiner geringen Toxizität und guten Entfernbarekeit Aceton verwendet. Die Reaktionstemperatur wird auf $T = 50\text{ °C}$ festgelegt und die Menge an DBTDL als Katalysator auf 500 ppm, um die Reaktionen in einem vertretbaren Zeitrahmen ablaufen zu lassen. Als Kennzahl erweist sich 0,5 als praktikabel, da hier keine signifikanten Vernetzungsreaktionen auftreten.

Kinetikuntersuchungen von binären L-SL-Isocyanatsystemen bestätigen, dass Umsetzungen von L-SL mit Isocyanaten mit NCO-Gruppen gleicher Funktionalität der Kinetik 2. Ordnung folgen. Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die betrachteten binären Systeme folgen der Reihenfolge $k_{obs,PIC} > k_{obs,HIC} > k_{obs,HDI} (> k_{obs,IPDI})$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der primären OH-Funktionalitäten des PE225B mit den jeweiligen Isocyanaten sind ca.

2- bis 3,4-mal höher als mit L-SL. Für ternäre Systeme aus PE225B, L-SL und einer Isocyanat-Komponente ergeben sich zweistufige Reaktionsverläufe. Dies lässt den Schluss zu, dass zunächst im größeren Maß primäre Hydroxyl-Gruppen mit NCO-Funktionalitäten zu Urethanen umgesetzt werden. Die Umsetzung der sekundären OH-Gruppen des L-SL erfolgt zunächst in einem deutlich geringeren Maß. Erst nachdem die primären Hydroxyl-Gruppen abreagiert sind, werden die sekundären Alkohol-Gruppen vollständig umgesetzt.

Auf der Grundlage der durch die Modellreaktionen gewonnenen Erkenntnisse können Hydroxyl-terminierte Polyurethanprepolymere synthetisiert werden. Die in den Misch-PU enthaltenen mol% L-SL werden systematisch variiert. Als weitere Polyolkomponente dient PE225B, um den Einfluss des Gehalts an Sophorolipid auf das resultierende PU-Prepolymer zu untersuchen. Es zeigt sich, dass L-SL nicht vollständig in das Misch-PU eingebaut wird, da die Reaktionsgeschwindigkeit der primären OH-Gruppen höher ist als die der sekundären OH-Gruppen des L-SL. Jedoch kann beobachtet werden, dass eine Erhöhung des L-SL Gehalts im Polyurethan in kristallisationshemmenden und weichmachenden Eigenschaften resultiert. Die Reakristallisations- und Schmelztemperaturen zeigen eine deutliche Erniedrigung. Insgesamt ist die Synthese von PUs aus L-SL sehr schwierig. Geringe Eduktmengen und die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu primären OH-Gruppen führen zu geringen Umsätzen der Sophorolipide. Reaktionen von binären Systemen aus L-SL und HDI führen entweder zu sehr geringen Molekulargewichten oder zu signifikanter Netzwerkbildung.

4.2 Hydroxyfettsäuren als biobasierte Bausteine für Polyurethansysteme

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit der Gewinnung von Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden und der anschließenden Polymerisation der HFAs zu linearen OH-terminierten Polyesterdiolen und ihrem möglichen Einsatz in Polyurethansystemen.

Zunächst wird der Fokus auf die umfassende Beschreibung der Entwicklung von Syntheserouten zur Gewinnung von Hydroxyfettsäuren gelegt. Die durch Fermentation mittels *Starmerella bombicola* bzw. *Candida kuoi* hergestellten Sophorolipide sollen durch vollständige Spaltung zu Hydroxyfettsäuren umgesetzt werden. Dazu wird zunächst eine literaturbekannte Syntheseroute nach Rau et. al.^[94] angewandt und evaluiert. Anschließend wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute umfassend beschrieben. Die aus L-SL (*S. bombicola*) und AcA-SL (*C. kuoi*) hergestellten Fettsäuren werden jeweils als (ω -1)HFA bzw. ω HFA bezeichnet. (ω -1) bzw. ω bezieht sich auf die Position der OH-Gruppe an der C18-Kette der Fettsäure (Abbildung 4-27). Die Produkte werden mittels HPLC- und IR-Messungen sowie ^1H - und ^{13}C -NMR charakterisiert.

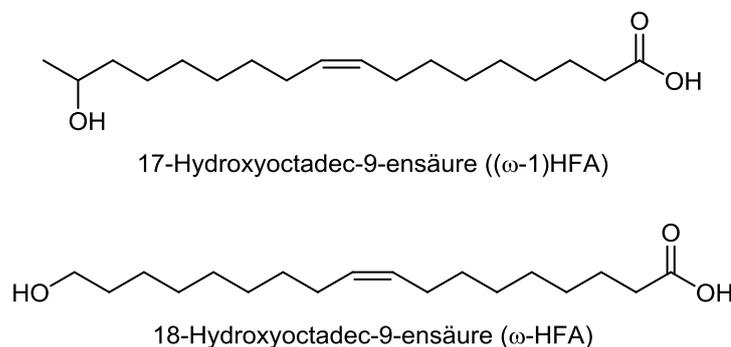


Abbildung 4-27: Strukturen der aus L-SL synthetisierbaren (ω -1)HFA (oben) und der aus AcA-SL herstellbaren ω HFA (unten).

Ein wichtiger Rohstoff für die Polyurethansynthese sind Polyesterpolyole (PES). Sie bieten wegen der Vielzahl an möglichen Monomeren ein großes Spektrum von verschiedenen Eigenschaften.^[1,3] Zum einen zeigen PES gute Witterungsbeständigkeit, exzellente mechanische Eigenschaften und Kompatibilität mit anderen Rohstoffen. Zum anderen lassen sich Eigenschaften wie Kristallisationstemperaturen durch Wahl der Monomere in einem weiten Rahmen gezielt einstellen.^[26,136] So werden Polyesterpolyole beispielsweise in Klebstoffen eingesetzt, da sie eine sehr gute Adhäsion zu vielen Substraten aufweisen.^[1] Die für solche Anwendungen eingesetzten Polyester besitzen typischerweise Molekulargewichte um $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und setzen sich meist zusammen aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol. Ein Beispiel dafür ist der kommerziell erhältliche Polyester PE225B beste-

hend aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol mit einem Molekulargewicht von ca. $2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. In dieser Arbeit sollen HFA-Polyester mit analogem Molekulargewicht hergestellt werden und mit PE225B verglichen werden. Hierdurch gelingt eine Aussage über das Substitutionspotential von (ω -1)HFA-Polyesterdiolen für ausgewählte Anwendungen.

Als Hydroxyl-funktionalisierte Säuren kondensieren (ω -1)HFAs zu Polyestern nach der sogenannten A/B-Polykondensation. Um nun Hydroxyl-terminierte Polyesterdiole zu erhalten, ist die Zugabe eines Diols als zusätzlicher Reaktionspartner notwendig. Im Folgenden werden die hierzu entwickelten Syntheserouten vorgestellt und das Potential dieser Polyesterdiole als Rohstoffe für Polyurethansysteme diskutiert.

4.2.1 Gewinnung von Hydroxyfettsäure

Synthese von (ω -1)HFAs

Die Gewinnung von (ω -1)HFAs erfolgt aus deacetylierten acidischen Sophorolipiden.^[23,94] Dazu ist zunächst eine alkalische Ringöffnung des lactonischen Sophorolipids (*S. bombicola*) notwendig, wobei so lange Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben wird, bis der pH-Wert konstant und die Ringöffnung damit vollständig ist. Bei dieser Prozedur werden zudem die Acetatgruppen abgespalten und es bilden sich die freien primären Hydroxyl-Gruppen (Abbildung 4-28).^[137]

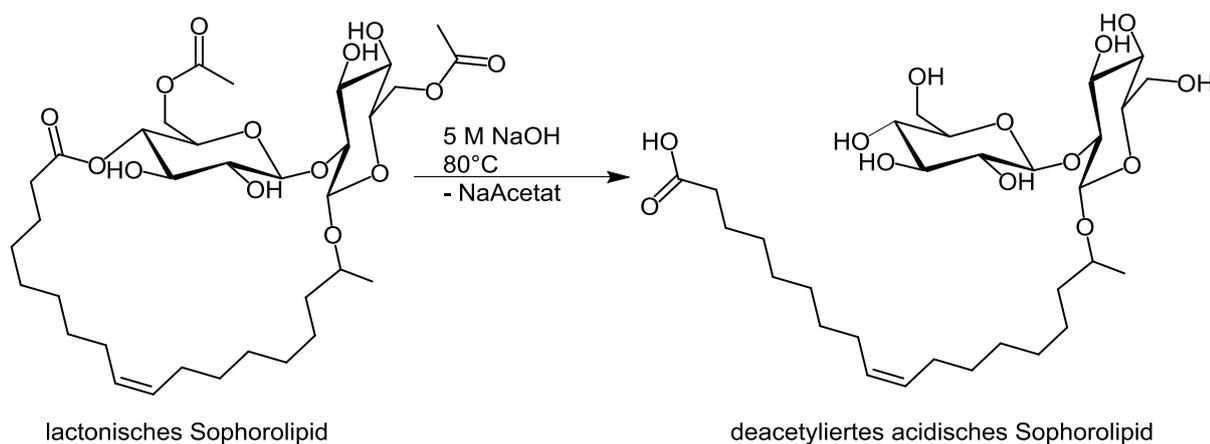


Abbildung 4-28: Schematische Reaktionsgleichung der alkalischen Ringöffnung des lactonischen Sophorolipids (L-SL) mit Natronlauge zu deacetyliertem acidischem Sophorolipid (A-SL).

Das so entstandene aufgereinigte Produkt wird analog zu Rau et. al. in 1,4-Dioxan bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min mit stöchiometrischen Mengen 2 M Salzsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler umgesetzt, um die Abspaltung der (ω -1)HFA aus dem L-SL zu erreichen.^[94,138] Nach

Ende der von Rau et. al. angegebenen Reaktionszeit wird eine Probe entnommen und mittels HPLC-ELSD vermessen (Abbildung 4-29).

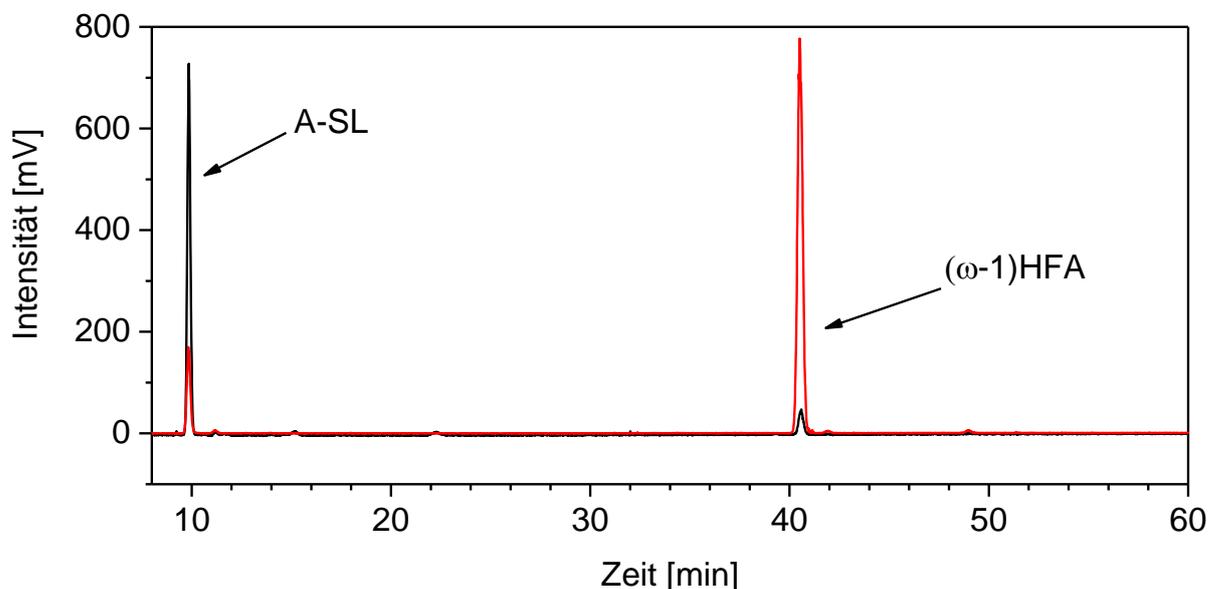


Abbildung 4-29: HPLC-Chromatogramme. Schwarz: Nach 1h Reaktionszeit; rot: 24 h Reaktionszeit.

Die Messergebnisse zeigen, dass nach einer Reaktionszeit von 60 min nur ein geringer Anteil ($\approx 9,2$ % lt. HPLC) an $(\omega-1)$ HFA im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Nach einer Reaktionszeit von ca. 24 h ist der Anteil (ca. 86,2 % lt. HPLC) deutlich gestiegen.

Aufgrund des unvollständigen Umsatzes nach 1 h Reaktionszeit und der Verwendung von potentiell krebserzeugendem 1,4-Dioxan und möglichen exothermen Reaktionen mit Säuren wird eine alternative Syntheseroute entwickelt.^[138]

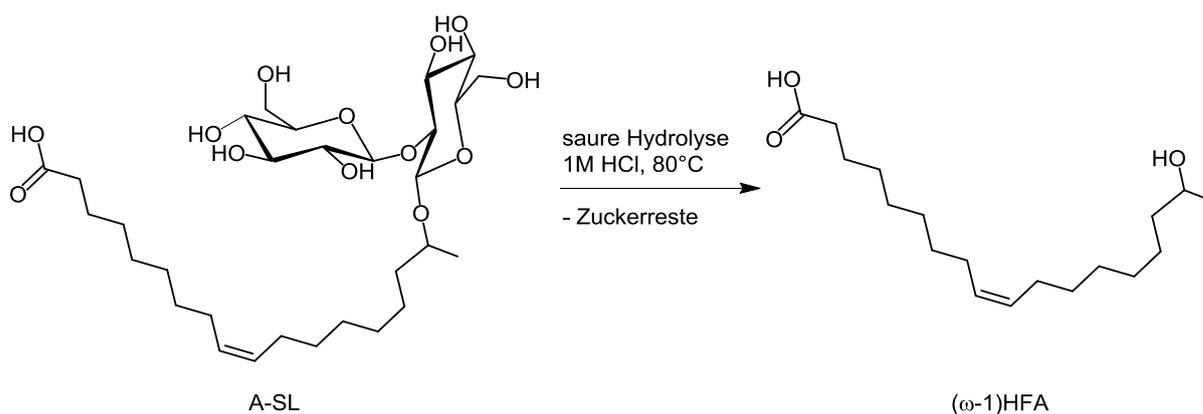


Abbildung 4-30: Schematische Reaktionsgleichung der sauren Hydrolyse von A-SL zu $(\omega-1)$ HFA.

Die vergleichsweise hohe Reinheit von L-SL (ca. 97 %) bietet einen exzellenten Startpunkt zur Optimierung der Syntheseroute für die Gewinnung von $(\omega-1)$ HFA. Die Synthesesequenz basiert dabei auf der Öffnung des Lactonringes nach oben beschriebener Prozedur und suk-

zessiver Abspaltung des Fettsäurefragmentes von den Zuckereinheiten mittels saurer Hydrolyse (Abbildung 4-28 und Abbildung 4-30).

Der Reaktionsfortschritt wird über HPLC-ELSD-Messungen verfolgt. Ein HPLC-Chromatogramm nach einer Reaktionszeit von 4 h ist in Abbildung 4-31 dargestellt. Die gemessenen Peaks konnten mittels HPLC-MS-Messungen identifiziert und zugeordnet werden.

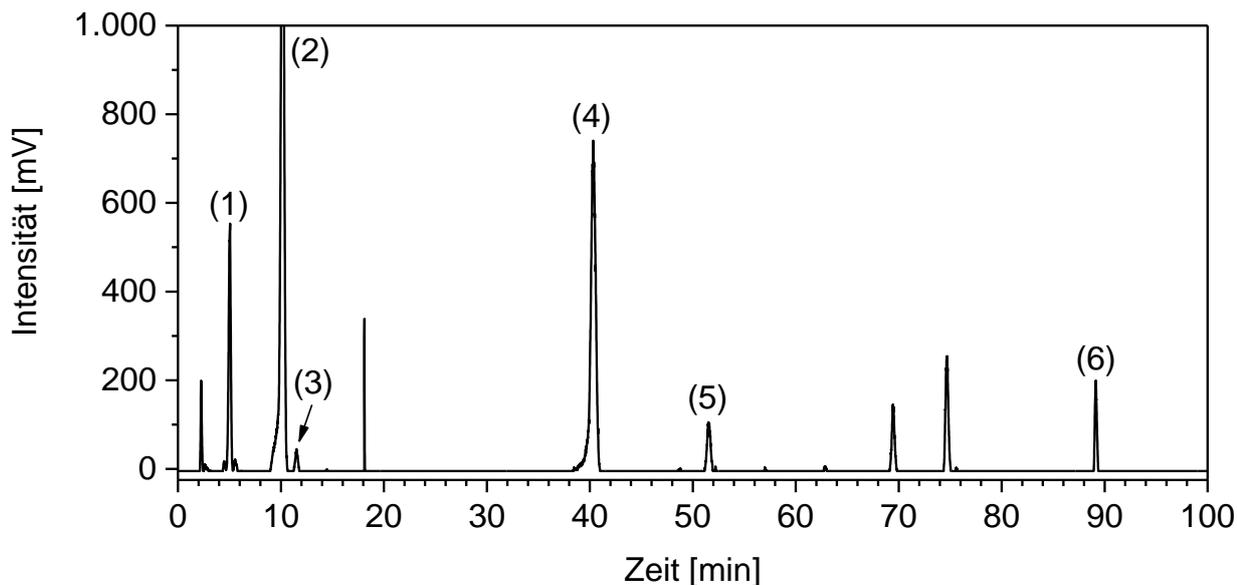


Abbildung 4-31: HPLC-ELSD-Chromatogramm der sauren A-SL Spaltung mit über HPLC-MS identifizierten Peaks. Reaktionszeit: 4 h.

Tabelle 4-7: Peakliste der Identifizierten Substanzen des HPLC-Chromatogramms.

Nr.	Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	Identifizierte Substanz
1	622	A-SL
2	460	Glucose-(ω -1)HFA
3	460	Glucose- ω HFA
4	298	(ω -1)HFA
5	300	ω HFA
6	578	(ω -1)HFA-Dimer

Durch die saure Hydrolyse wird nicht nur die glykosidische Bindung zum Fettsäurefragment gespalten, sondern auch die glykosidische Bindung innerhalb der Sophoroseeinheit. Da *S. bombycola* neben den (ω -1)HFA-Ketten auch zu einem geringen Anteil ω HFA-Ketten produziert, sind diese ebenfalls über HPLC-MS identifizierbar (Tabelle 4-7). Aufgrund ihrer etwas höheren Hydrophobie werden sie zeitlich etwas später eluiert

Nicht gekennzeichnete Peaks können bei HPLC-MS-Messungen nicht detektiert und somit nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Reaktionsprodukte von (ω -1)HFA mit monofunktionellen Fettsäuren aus dem initialen Eduktgemisch. Da es sich bei dieser Messung um eine Reaktionsverfolgungsmessung handelt und die Peaks nach der Aufreinigung im Endprodukt nicht mehr auftauchen, ist eine weiterführende Identifikation nicht erforderlich.

Die gesamte Reaktionsdauer der sauren Hydrolyse beträgt zwischen 24 bis 72 h. Da es sich bei den aus Fermentation erhaltenen Sophorolipiden immer um Produktgemische handelt und die Reinheit des lactonischen Sophorolipids $\approx 97\%$ beträgt, können Substanzen enthalten sein, die die saure Hydrolyse inhibieren oder stören.^[14,16,19,23,94]

Das Endproduktgemisch wird durch eine flüssig-flüssig-Extraktion mit Wasser/Chloroform von Zuckerresten und anderen Verunreinigungen befreit. Monomere (50,7 % lt. HPLC) und dimere (ω -1)HFA (49,3 % lt. HPLC) können aus der Chloroformphase isoliert und *via* HPLC identifiziert werden (Abbildung 4-32). Um (ω -1)HFA-Monomere zu erhalten, wird eine Esterspaltung mit 5 M NaOH durchgeführt.

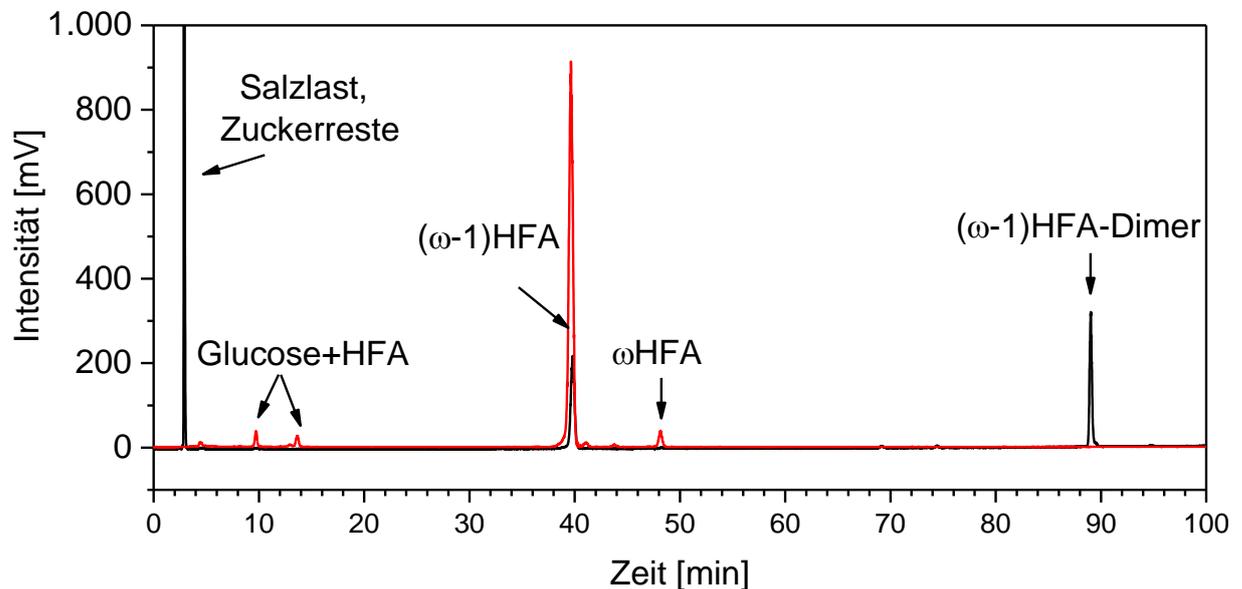


Abbildung 4-32: HPLC-Chromatogramme der (ω -1)HFA Produkte. Schwarz: Nach der sauren Hydrolyse und flüssig-flüssig-Extraktion ($H_2O/CHCl_3$); rot: Nach der Esterspaltung und flüssig-flüssig-Extraktion.

Im Anschluss wird der pH-Wert auf 3,5 eingestellt und erneut eine flüssig-flüssig-Extraktion mit Wasser/Chloroform durchgeführt. Im erhaltenen Endprodukt werden keine Dimere mehr detektiert. Ein geringer Anteil (ca. 4 % lt. HPLC) von an Glucosereste gebundenen HFAs

kann nicht aus dem Endprodukt entfernt werden. Durch die saure Hydrolyse von A-SL können in guten Ausbeuten (81,2-89,4 %) (ω -1)HFA und (ω -1)HFA-Oligomere erhalten werden. Nach der Verseifung verringert sich die Ausbeute auf ca. 54,3 %. Die erhaltene Reinheit beträgt ca. 95 % (lt. HPLC).

Durch die schlechte Löslichkeit der (ω -1)HFA in Natronlauge bilden sich im Reaktionsgemisch Agglomerate, die sich nicht aus dem Reaktionsgefäß entfernen lassen. Deshalb entstehen durch die Esterspaltung große Ausbeuteverluste. Es ist zu beachten, dass für chemische Umsetzungen hohe Reinheiten der Edukte notwendig sind. Die verwendeten L-SL werden durch Mikroorganismen hergestellt und enthalten je nach Charge unterschiedliche Unreinheiten, die die Folgereaktionen beeinflussen und stören können.

Auch bei der Gewinnung von Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden ist die Reinheit des Substanzgemisches ein wichtiger Faktor. Wiederholte Durchführungen der entwickelten Syntheseroute zeigen, dass die Zusammensetzung des Eduktes einen Einfluss auf die Reaktionsdauer und ihre Produkte haben muss. Schon bei der Rekrystallisation des A-SL wird deutlich, dass diese nicht immer reproduzierbar ist, da noch störende Substanzen im Reaktionsgemisch vorhanden sein müssen.^[29] Möglicherweise handelt es sich auch um anorganische Verunreinigungen. Diese können nicht mittels der zur Verfügung stehenden analytischen Methoden detektiert werden. Diese Substanzen haben wahrscheinlich auch einen Einfluss auf die Dauer der sauren Hydrolyse. Außerdem zeigt sich, dass bei größeren Reaktionsansätzen der sauren Hydrolyse die Spaltung unvollständig abläuft und die Reaktionszeit verlängert wird. Die Bildung von Di- und Oligomeren nimmt dadurch zu und eine Aufarbeitung der Produkte wird zunehmend erschwert. Die Löslichkeit in Chloroform verringert sich und es kommt zur Ausbildung einer dritten Phase bei der flüssig-flüssig-Extraktion.

Eine Esterspaltung ist notwendig, um Hydroxyfettsäuren als möglichst reines Endprodukt zu erhalten. Da die Esterspaltung mit hohen Ausbeuteverlusten einhergeht und die vorhandenen Eduktmengen sehr gering sind, wird nur für die abschließende Charakterisierung der Hydroxyfettsäure eine Esterspaltung vorgenommen. Für Polymerisationen werden (ω -1)HFA-Gemische aus Monomeren, Di- und Oligomeren eingesetzt. Die Ausbeuten der (ω -1)HFAs betragen ohne Esterspaltung 81,2 bis 89,4 % bezogen auf A-SL als Edukt. Nach einer Esterspaltung beträgt die Ausbeute noch 53,4 %.

Eine optimierte Syntheseroute zu (ω -1)HFAs kann mit folgenden Schritten zusammengefasst werden:

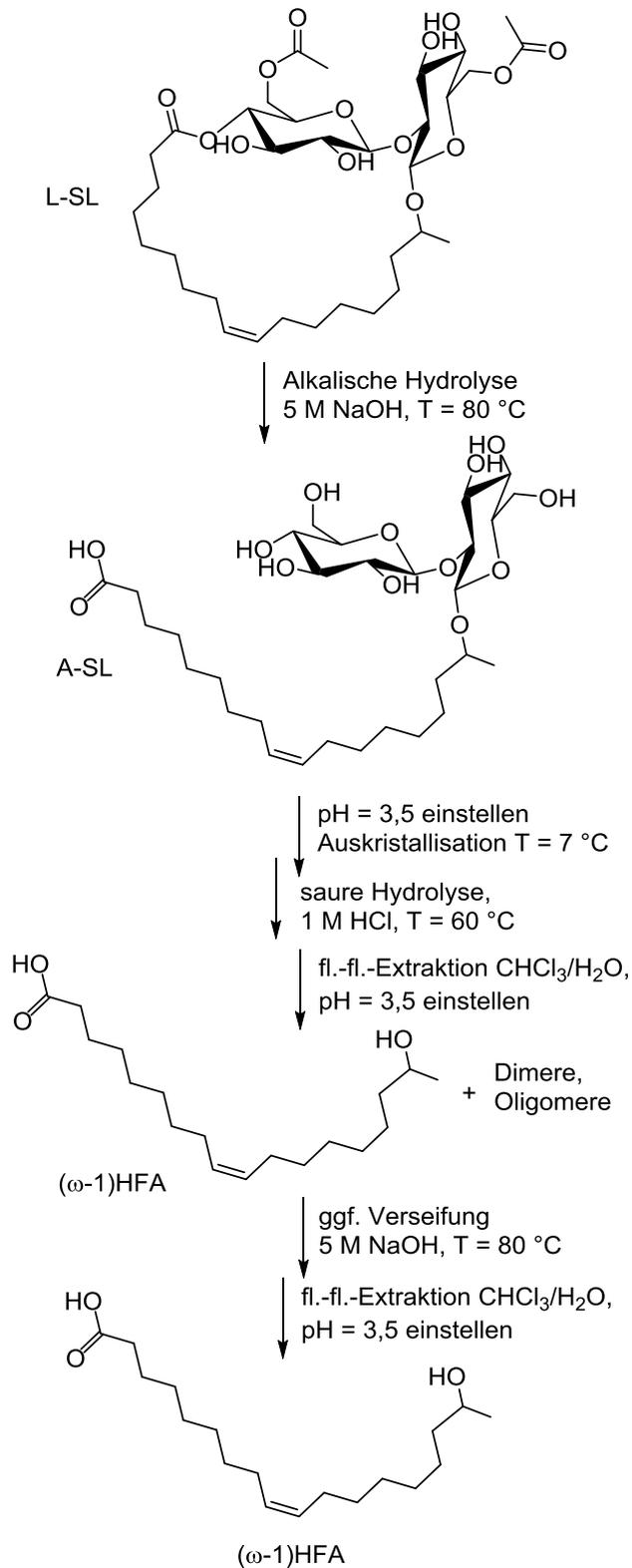


Abbildung 4-33: Darstellung der entwickelten Syntheseroute zur Herstellung von (ω -1)HFA aus L-SL.

Die entwickelte Syntheseroute ist sehr aufwändig und mit allen Aufreinigungsschritten über einen Zeitraum von ca. einer Woche realisierbar.

Synthese von ω HFAs

Für die Synthese von ω HFA steht das Fermentationsprodukt von *Candida kuoi* (AcA-SL, Abbildung 4-34) mit einer Reinheit von ca. 85,6 % zur Verfügung.^[29] Die enthaltenen Verunreinigungen sind im wesentlichen Ölsäure, Stearinsäure, Di- und Trimere der AcA-SL. Vorteil der offenkettigen AcA-SL ist, dass auf den Schritt der Ringöffnung verzichtet werden kann. Die weiteren Schritte werden analog zur Gewinnung der (ω -1)HFAs durchgeführt.

Für die saure Hydrolyse wird AcA-SL mit einem Überschuss an 1 M Salzsäure versetzt und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Im Gegensatz zu A-SL löst sich AcA-SL nicht vollständig und bräunliche Feststoffpartikel werden im Reaktionsgemisch sichtbar. Aufgrund dessen kann der Reaktionsfortschritt nicht mittels HPLC-Messungen verfolgt werden.

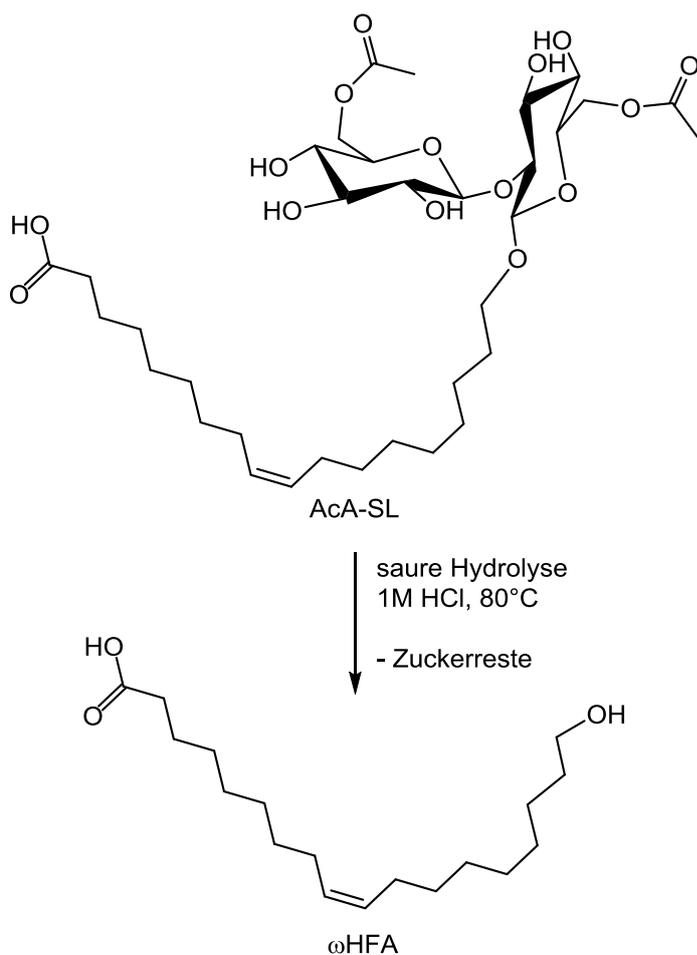


Abbildung 4-34: Schematische Reaktionsgleichung der sauren Hydrolyse von AcA-SL (*C. kuoi*) zu ω HFA.

Die Aufarbeitung erfolgt mittels flüssig-flüssig-Extraktion mit Wasser/Chloroform. Ungelöste Anteile bilden eine dritte Phase zwischen wässriger und organischer Phase aus. Die organische Phase färbt sich bräunlich. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Produkt anschließend mittels HPLC untersucht (Abbildung 4-35). Durch die saure Hydrolyse wird unter anderem AcA-SL deacetyliert und ω A-SL entsteht.

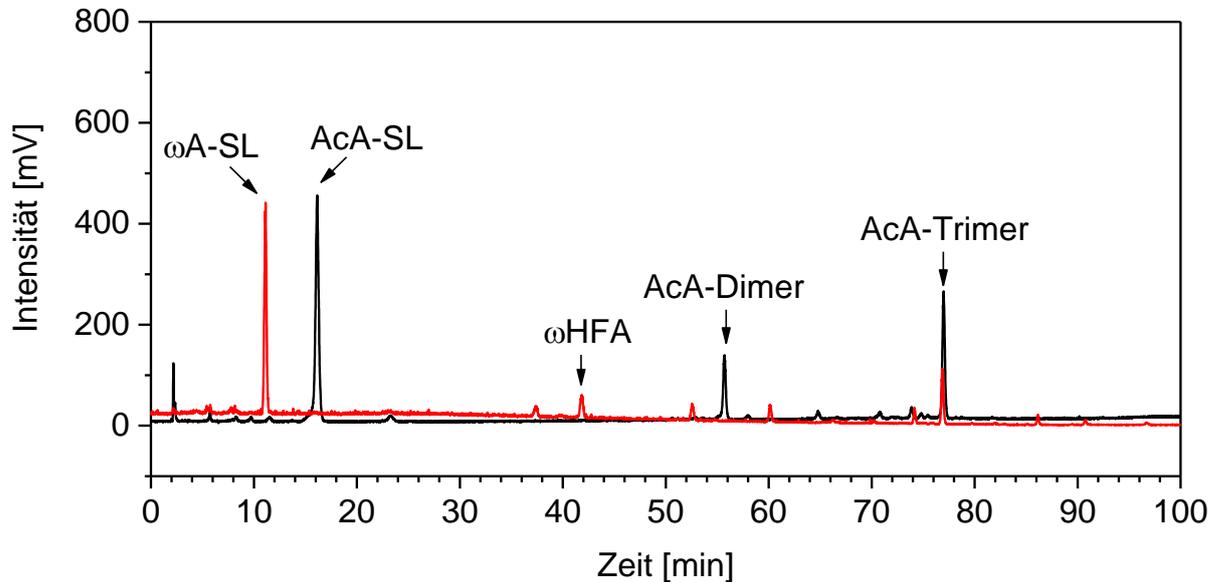


Abbildung 4-35: HPLC-Chromatogramme. Schwarz: Rohprodukt AcA-SL; Rot: Nach saurer Hydrolyse (48 h) und flüssig-flüssig-Extraktion ($H_2O/CHCl_3$).

Trotz des hohen Anteils an Unreinheiten kann ω HFA in geringer Menge gewonnen werden. Jedoch ist selbst nach einer Reaktionszeit von 48 h die Ausbeute mit ca. 2 % sehr gering. Die weiteren Untersuchungen fokussieren sich daher auf die Verwendung von (ω -1)HFAs als Baustein für Polyester- bzw. Polyurethansysteme.

4.2.2 Polyesterdiole aus (ω -1)HFA via Prekondensationsroute

Ein Ansatz für die Synthese von linearen Polyesterdiolen aus (ω -1)HFA, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden soll, ist die „Prekondensationsroute“ (s. Abbildung 4-36). Hier wird zunächst eine A/B-Polykondensation der (ω -1)HFA-Monomere bei 180 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Entstehendes Reaktionswasser wird abdestilliert. Ist ein bestimmter Umsatzgrad erreicht, wird ein lineares Diol hinzugegeben. Die Zugabe des Diols dient dazu, eine Hydroxyl-Terminierung des (ω -1)HFA-Polyester zu realisieren. Um eine Kettenverlängerung zu vermeiden, wird mit einem 10-fachen Überschuss an Diol gearbeitet. Das überschüssige Diol soll im Anschluss bei 180 °C unter vermindertem Druck entfernt werden.

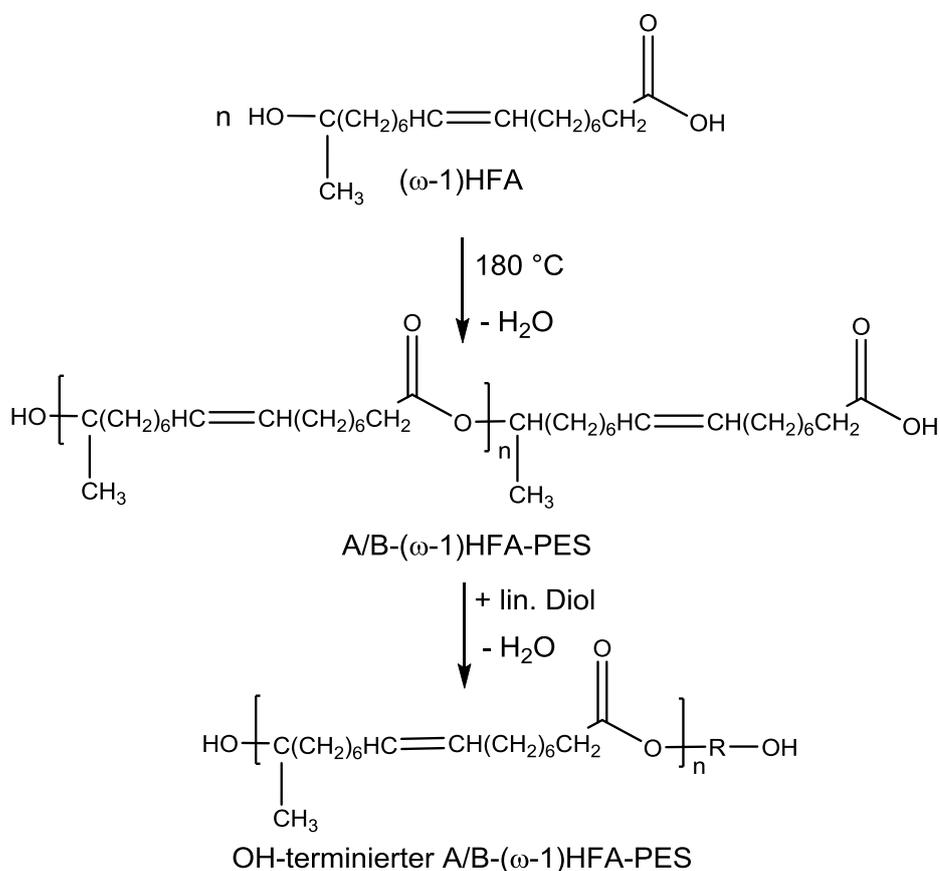


Abbildung 4-36: Schematische Reaktionsgleichung für die Prekondensationsroute von (ω -1)HFA zu einem Hydroxyl-terminierten Polyester ($R = (\text{CH}_2)_n$).

Für ein Zielmolekulargewicht $M_n \approx 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer Wiederholungseinheit von $M_0 = 280 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (M_{HFA} abzüglich des entstandenen Reaktionswassers) ergibt sich nach Carothers (Formel (4-3)) ein Umsatz p von 87,5 %.^[30,53]

$$p = 1 - \frac{M_0}{M_n} \quad (4-3)$$

Nach Erreichen des Zielumsatzes wird das Diol hinzudosiert. Für die Umsatzüberwachung eignen sich titrimetrische Methoden, wie die Hydroxyl- oder die Säure-Zahl. Außerdem infrage kommen GPC- und $^1\text{H-NMR}$ -Messungen. Da die titrimetrischen Methoden zu große Probenmengen erfordern, erfolgt die Umsatzüberwachung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Messungen und GPC-Messungen. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen eignen sich hier insbesondere, da die Messdauer von ca. 2 min pro Messung gegenüber der Messdauer der GPC-Messung (ca. 20 min) deutlich kürzer ist und detailliertere Ergebnisse liefert. Zur Umsatzbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ wird das Verhältnis (Formel (4-4)) zweier Peaks verwendet, welche charakteristisch für die Estergruppe (A_{OHFA}) bzw. für die terminale OH-Gruppe (A_{OH}) sind. Das „Estergruppen-Proton“ wird bei 3,75-3,86 ppm^[17] und das neben der Hydroxyl-Funktion liegende Proton wird bei 4,83-4,96 ppm detektiert.

$$X_i = \frac{A_{\text{OHFA}}}{A_{\text{OH}}} \quad (4-4)$$

Bei der Polykondensationsreaktion ohne Verwendung eines Katalysators, wie beispielsweise Zinnchlorid, soll vermieden werden, dass die Reaktion zu schnell abläuft, da Carboxyl-Gruppen bereits eine katalytische Wirkung für die Veresterungsreaktion aufweisen.^[53,136]

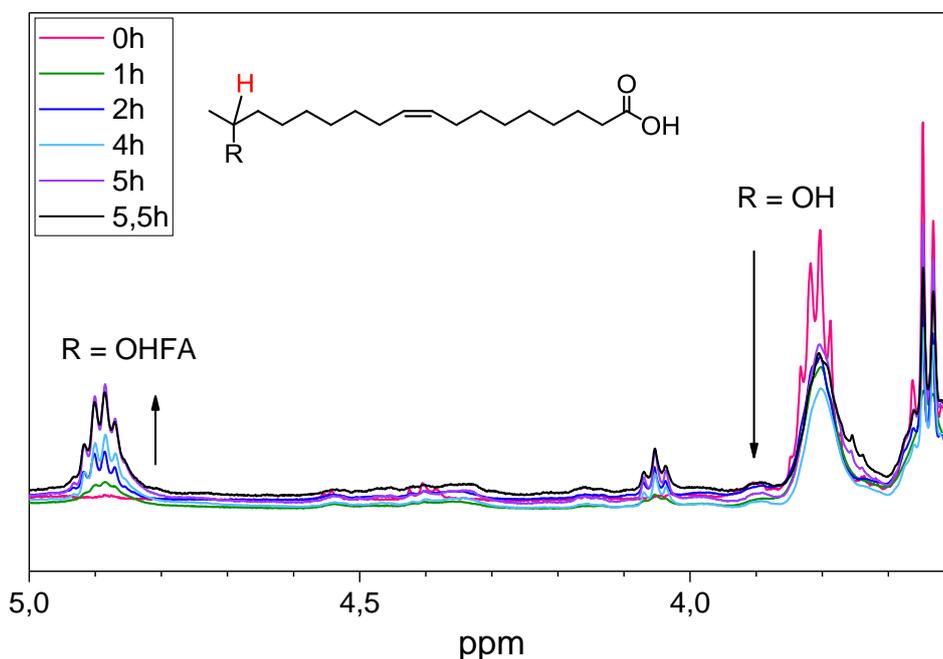


Abbildung 4-37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von monomerer (ω -1)HFA (rot) und HFA-Prepolymeren im Reaktionsverlauf (betrachtetes Proton: Rot).

Die monomere (ω -1)Hydroxyfettsäure zeigt ein Signal im Bereich von 3,75-3,86 ppm und kein Signal im Bereich von 4,83-4,96 ppm (s. Abbildung 4-37). Im Spektrum der (ω -1)HFA-Prepolymere sind beide Peaks sichtbar, wobei die Fläche des benachbart zur Hyd-

roxyl-Gruppe befindlichen Protons abgenommen hat. In den durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ist eine deutliche Zunahme an Estergruppen und somit die Bildung von polymerer (ω -1)HFA erkennbar.

Für die GPC-Messungen wird über das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) und das Ziel-Molekulargewicht ($M_{n,Ziel}$) der Umsatz (X_i) berechnet (Formel (4-5)).

$$X_i = \frac{M_n}{M_{n,Ziel}} \quad (4-5)$$

In den GPC-Messungen ist erkennbar, dass bereits nach 1 h Reaktionszeit eine bimodale Verteilung vorliegt (Abbildung 4-38). Ein Signal liegt im Bereich des Molekulargewichts des (ω -1)HFA-Eduktes und das andere breiter verteilte Signal im Bereich von Molekulargewichten $> 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Laufe der Reaktionszeit nehmen der (ω -1)HFA-Peak ab und der Polymerpeak zu, was auf die Entstehung des (ω -1)HFA-Polykondensats hindeutet. Das GPC-Chromatogramm des Endproduktes zeigt weiterhin eine bimodale Verteilung. Der Umsatz der (ω -1)HFA ist somit unvollständig.

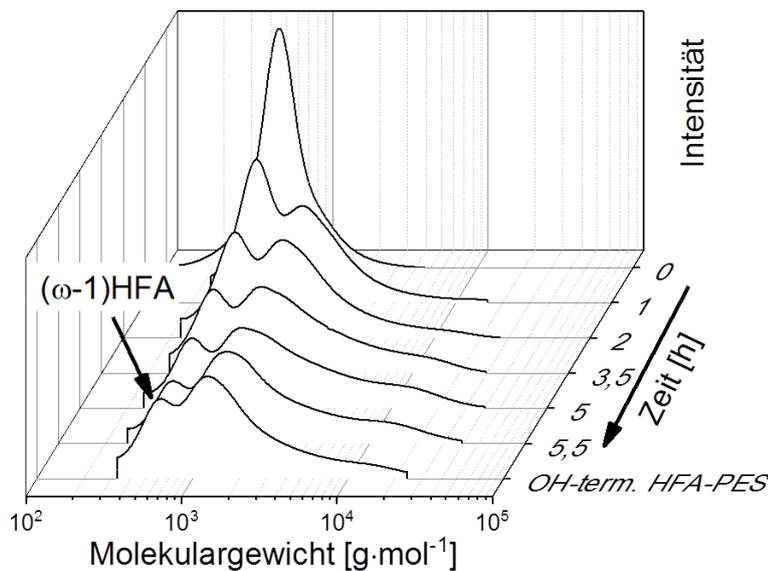


Abbildung 4-38: GPC-Chromatogramme der (ω -1)HFA-Prekondensation als Funktion der Reaktionszeit.

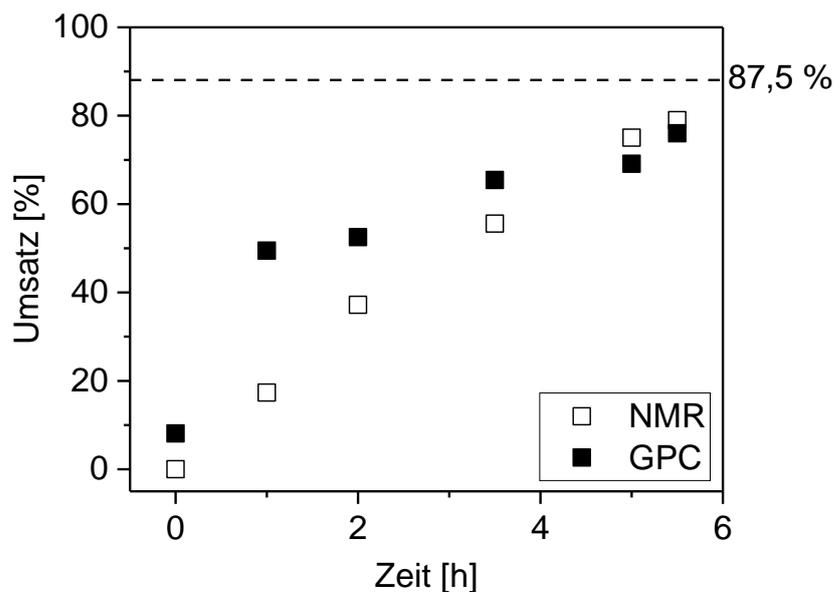


Abbildung 4-39: Umsatz-Zeit-Diagramm der Polykondensationsreaktion von (ω -1)HFA, ermittelt über $^1\text{H-NMR}$ - und GPC-Messungen (gestrichelte Linie: Berechneter Umsatz nach Carothers für die Zugabe des Diols).

In Abbildung 4-39 sind die über $^1\text{H-NMR}$ und GPC-Messungen berechneten Umsätze aufgetragen. Beide Messmethoden zeigen eine gute Übereinstimmung. Bei dem über GPC-Messung berechneten Umsatz bei $t = 1$ h handelt es sich augenscheinlich um einen Ausreißer. Ungenauigkeiten der Messmethode werden dadurch hervorgerufen, dass es sich bei Polymeren immer um Molekulargewichtsverteilungen handelt.^[66] Außerdem erfolgen die GPC-Messungen an einer mit Polystyrol-Standard kalibrierten THF-GPC. Die gemessenen GPC-Daten für das eingesetzte (ω -1)HFA-Monomer geben nur einen Hinweis auf das tatsächliche Molekulargewicht, da die Probe im unteren Säulenausschlussbereich eluiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse können hier genauere Werte liefern, da diese Methode Ergebnisse relativ zu einer Anzahl bekannter Protonen liefert und nicht zum hydrodynamischen Durchmesser von Polystyrol. Eine Ringbildung bei Veresterungsreaktionen kann nicht ausgeschlossen werden.^[53,139] Diese können allerdings mit keiner der beiden Messmethoden explizit detektiert werden, da sie in einem Polymer-Monomer-Gemisch vorliegen und die Messmethoden keine Unterschiede zwischen kettenförmigen und ringförmigen Polyestern zeigen. Im $^1\text{H-NMR}$ sind die chemischen Verschiebungen der betrachteten Protonen unabhängig davon, ob die Estergruppe in einem ringförmigen oder linearen Polyester-Molekül vorliegt.

1,4-Butandiol wird bei einem Umsatz von ca. 80 % hinzugegeben. Das entstehende Reaktionswasser wird abdestilliert. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt ca. 24 h Stunden wird bei 180 °C ein Vakuum von ca. 350 mbar angelegt, um das überschüssige 1,4-BDO zu entfernen. Reines 1,4-Butandiol weist einen Siedepunkt von 230 °C bei Normaldruck auf.^[140]

Eine Entfernung des 1,4-BDOs aus dem Reaktionsgemisch ist nicht erfolgreich. Dies kann darin begründet sein, dass 1,4-BDO Wechselwirkungen mit den Polyester-Ketten unter Bildung von Wasserstoffbrücken eingeht.

Um diese Wechselwirkungen zu verringern, wird in einem weiteren Versuch statt 1,4-BDO Ethylenglykol als Diol eingesetzt. Da EG außerdem einen niedrigeren Siedepunkt als 1,4-BDO hat, lässt es sich potentiell besser aus dem Produktgemisch entfernen. Zusätzlich wird Zinnchlorid als Katalysator verwendet, um den Umsatz zu erhöhen. Eine Abtrennung des Ethylenglykols ist möglich, jedoch kann das resultierende Polymer nicht in THF gelöst werden, um weitere Analysen durchzuführen. Trotz des 10-fachen Überschusses an Ethylenglykol scheint eine Kettenverlängerung oder Vernetzung stattgefunden zu haben.

Ein einschränkender Faktor bei den durchgeführten Polymersynthesen ist, dass nur sehr kleine Mengen (ω -1)HFA (ca. 5 g pro Ansatz) für die Polymerisation zur Verfügung stehen. Typischerweise werden Polykondensationen von bspw. Ricinolsäure in größeren Ansatzmengen (ab ca. 8 kg) durchgeführt.^[24] Bei kleinen Ansätzen ist die Wärmeverteilung im Kolben schlechter und Teile des Reaktionsgemisches haften an der Kolbenwand und nehmen so nicht mehr an der Reaktion teil. Außerdem müssen während der Reaktion Proben zur Umsatzüberwachung entnommen werden. Bei einem kleinen Gesamtvolumen macht dies einen nicht vernachlässigbaren Anteil aus.

Als Vergleich zur Reaktion mit (ω -1)HFA wird eine Modellreaktion (HSA-PES) mit 12-Hydroxystearinsäure (HSA) durchgeführt. Bei HSA handelt es sich um ein Molekül mit einer C18-Kohlenstoffkette, einer terminalen Carbonsäurefunktion und einer Hydroxyl-Gruppe an Position 12 (vgl. Abbildung 4-41). Im Gegensatz zu der verwendeten (ω -1)HFA verfügt HSA nicht über eine C-C-Doppelbindung in der Kohlenstoffkette.

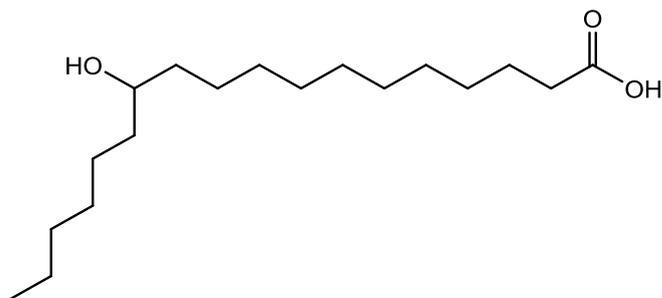


Abbildung 4-41: Strukturformel von 12-Hydroxystearinsäure (HSA, 12-Hydroxyoctadecansäure).

Die Reaktion wird unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Abbildung 4-42). Nach einer Reaktionsdauer von 24 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und analysiert. Anschließend wird die Reaktion unter Katalysatorzugabe und einem Vakuum vom 150 mbar fortgesetzt.

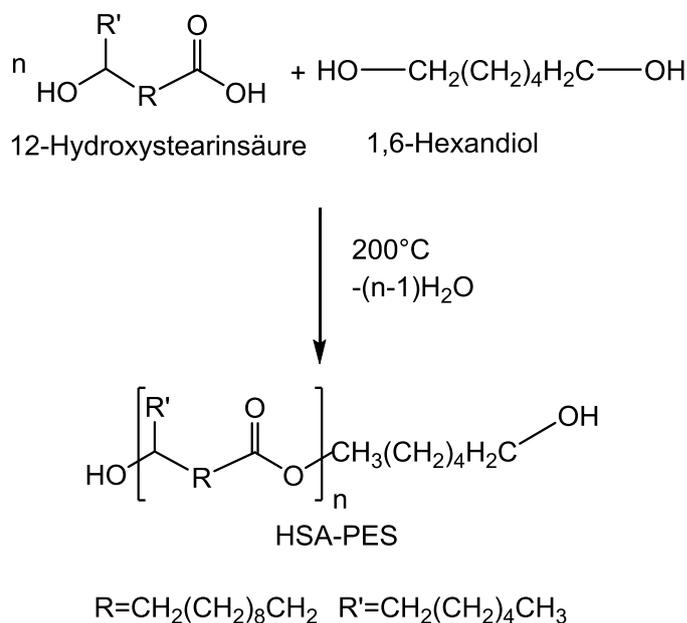


Abbildung 4-42: Reaktionsgleichung der Polykondensation von 12-Hydroxystearinsäure und 1,6-Hexandiol.

Sowohl das erhaltene Zwischenprodukt als auch das Endprodukt werden als dunkelbraune ölige Flüssigkeiten erhalten.

In den GPC-Chromatogrammen ist kein Signal im Bereich der monomeren HSA vorhanden. Das bedeutet, dass die HSA bereits nach 24 h vollständig umgesetzt ist (Abbildung 4-43).

Jedoch zeigt sich ein Peak im Bereich des Molekulargewichts von 1,6-Hexandiol. Dieses ist nicht vollständig abreagiert. Nach der Zugabe des Katalysators und dem Anlegen von Vakuum wird nach 48 h die Intensität des 1,6-HDO Signals zwar geringer, allerdings sind immer noch Reste im Produkt vorhanden. Das Produkt wird als eine dunkelbraune ölige, hochviskose Flüssigkeit erhalten. Das erreichte zahlenmittlere Molekulargewicht des Hauptpeaks beträgt nach 24 h $2555 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und nach 48 h $2728 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es hat eine weitere Umsetzung von HSA-PES mit 1,6-HDO stattgefunden.

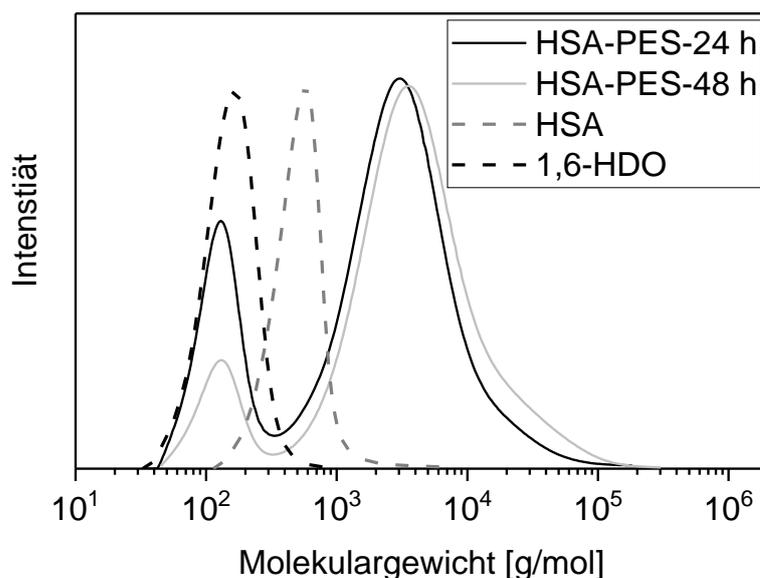


Abbildung 4-43: Molekulargewichtsverteilungen der Edukte (1,6 HDO und HSA) sowie des Produktes HSA-PES nach 24 h und nach 48 h.

Die Ergebnisse zeigen, dass die von Nefzger et. al.^[24] beschriebene Syntheseroute hier anwendbar ist. Es ist noch Diol im Endprodukt vorhanden, welches bei einer weiteren Reaktion mit Isocyanaten eine Konkurrenzreaktion eingeht. Da das Produkt vollständig in THF löslich ist, kann eine Vernetzung ausgeschlossen werden. Dies liefert ein starkes Indiz dafür, dass bei der Veresterung von (ω -1)HFA Netzwerkbildung stattgefunden haben muss.

Um die Netzwerkbildung bei der Veresterungsreaktion von (ω -1)HFA zu verringern, wird in einem ersten Ansatz auf die Zugabe von Katalysator ((ω -1)HFA-PES2) verzichtet. Das nach 24 h Reaktionszeit erhaltene Produkt ist größtenteils, jedoch nicht vollständig, in THF löslich. Der lösliche Anteil wird mittels GPC vermessen. Auch hier zeigt sich, dass 1,6-HDO nicht vollständig umgesetzt wird und nach wie vor im Produkt enthalten ist (s. Abbildung 4-45). Der Hauptpeak weist ein Molekulargewicht von $M_n \approx 2185 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Der nicht-lösliche Anteil des Produktes lässt vermuten, dass Vernetzungen gebildet wurden. Das Reak-

tionsgemisch wird bereits während der Reaktion so hochviskos, dass es nicht mehr gerührt werden kann. Das abgekühlte Produkt ist braun und gummiartig.

Um Vernetzungen über die Radikalbildung an Doppelbindungen zu vermeiden, wird in einem weiteren Ansatz ein typischer Radikalfänger, 4-tert-Butylcatechol (Abbildung 4-44), hinzugegeben, um mögliche Radikalkettenreaktionen zu unterbinden ((ω -1)HFA-PES3).^[54,141,142] Da der Radikalfänger ebenfalls Hydroxyl-Gruppen trägt, ist eine Reaktion von mindestens einer Hydroxyl-Gruppe mit vorhandenen Carbonsäure-Funktionalitäten nicht auszuschließen. Da 4-tert-Butylcatechol allerdings in einer sehr geringen Menge (1/50 mol%) hinzugegeben wird, wird der Einfluss der Reaktion und des entstehenden Reaktionswassers als vernachlässigbar angesehen.

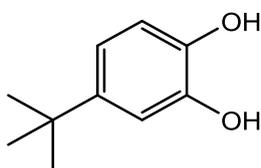


Abbildung 4-44: Struktur von 4-tert-Butylcatechol.

Das hier erhaltene Produkt ist ebenfalls sehr hoch viskos und nicht vollständig in THF löslich. Der Überstand wird mittels GPC analysiert (s. Abbildung 4-45). Der Vergleich der beiden Syntheserouten zeigt, dass bei der Synthese mit Katalysator und Radikalfänger das Verhältnis der Intensitäten von 1,6-HDO zum Polyester geringer ist. Dies lässt darauf schließen, dass mehr 1,6-HDO umgesetzt wird als bei der Synthese ohne Katalysator.

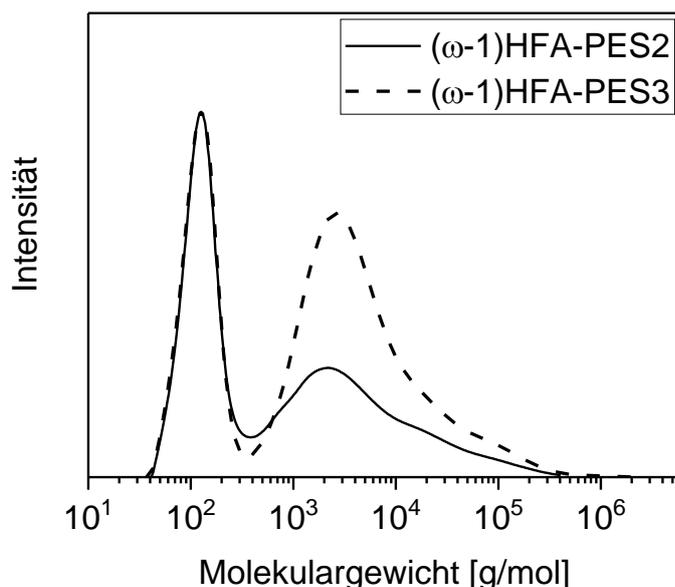


Abbildung 4-45: Molekulargewichtsverteilungen der Produkte der Synthesen von (ω -1)HFA-PES2 und 3.

Interessanterweise hat es eine Weiterreaktion des HSA-PES, (ω -1)HFA-PES2 und 3 gegeben. Die Polyester werden für ca. 7 Tage in 25 mL gerührt, um sie für die Polyurethansynthese zu lösen. Vor dem Start der Polyurethansynthese werden GPC-Proben entnommen (s. Abbildung 4-46). Die beiden (ω -1)HFA-PES enthalten noch Feststoff, der mittels Spritzenfilter abfiltriert wird. Bei allen drei Proben ist die Verteilung nicht mehr bimodal. Es ist kein 1,6-Hexandiol Signal mehr erkennbar. Für den löslichen Anteil des Polyesters kann die Säurezahl bestimmt werden. Für (ω -1)HFA-PES3 ergeben sich 2,8 mg KOH/g (vgl. (ω -1)HFA SZ \approx 86 mg KOH/g) und für HSA-PES ist SZ = 2,10 mg KOH/g. Beide Säurezahlen spiegeln einen deutlichen Umsatz der Carbonsäure-Gruppen wieder. Durch das Lösen in THF werden die Moleküle aus den hochviskosen bzw. gummiartigen Stoffen wieder beweglicher und das im Gemisch verbliebene 1,6-HDO kann mit den verbliebenen Säuregruppen abreagieren. Durch die katalytische Wirkung der Säuregruppen wird die Reaktion begünstigt. Die bestimmten Säurezahlen geben einen Hinweis darauf, dass ein Großteil der Säuregruppen abreagiert ist. Jedoch kann keine Aussage über die tatsächliche Funktionalität des Produktes getroffen werden. Bei Polyestern liegen oft nicht umgesetzte Carboxyl- oder Hydroxyl-Funktionalitäten im Produktgemisch vor.

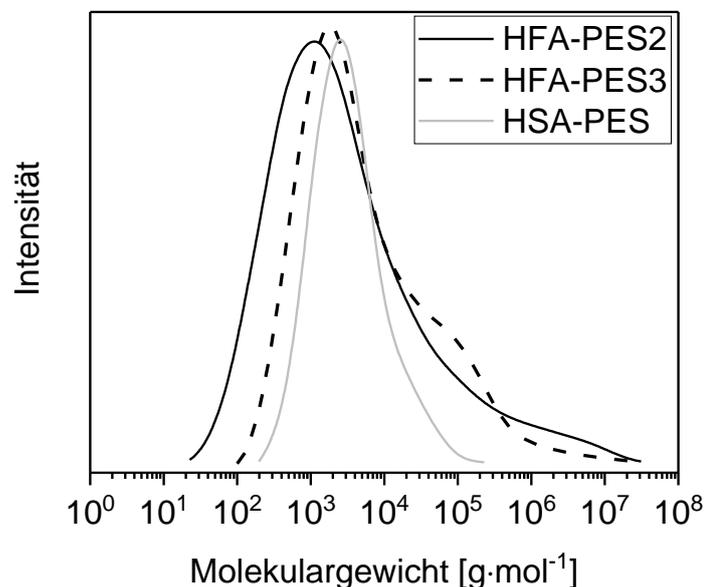


Abbildung 4-46: Molekulargewichtsverteilungen der Produkte der Veresterungen via „One-Pot“-Methode ((ω -1)HFA-PES2 löslicher Anteil wird analysiert) nach 7 Tagen in THF.

Ein bereits in der Literatur beschriebener biobasierter Rohstoff für Polymere ist ein Isomer der (ω -1)HFAs, die Ricinolsäure (Abbildung 4-47). Diese trägt die Hydroxyl-Funktionalität am zwölften Kohlestoffatom der Kette.^[25,47,100,101]

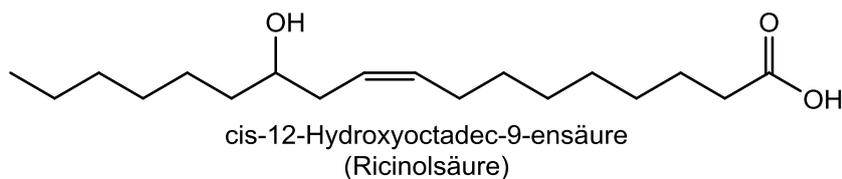


Abbildung 4-47: Struktur der Ricinolsäure ($C_{18}H_{34}O_3$, $298,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Ricinolsäure verfügt nach der Veresterung über aliphatische sechsgliedrige Seitenketten, die als Weichmacher fungieren und die Glasübergangstemperatur senken.^[28] Der HSA-PES verfügt ebenfalls über diese Seitenketten. Es wird erwartet, dass durch das nicht Vorhandensein der freien Seitenketten in den linearen HFA-Polyestern andersartige Eigenschaften als bei Poly(ricinolsäure)estern bzw. HSA-PES erzielt werden können.^[103]

Die thermischen Eigenschaften von HSA-PES und den beiden (ω -1)HFA-PES2 und 3 werden mittels DSC-Messungen untersucht. Während HSA-PES eine Glasübergangstemperatur bei $T_G = -20,33 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist (Anhang IV ix), sind bei beiden (ω -1)HFA-Polyestern keine Signale im Messbereich von $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar (s. Anhang IV vii). Das gummiartige Erscheinungsbild der HFA-PES Produkte lässt darauf schließen, dass eine Vernetzung stattgefunden hat und möglicherweise eine Glasübergangstemperatur unterhalb $T_G = -60 \text{ }^\circ\text{C}$ vorliegt.^[143,144] Polyester aus Ricinolsäure tragen ebenfalls eine Doppelbindung in der Kohlenstoffkette, konnten aber ohne Vernetzungsreaktion von Neffzger et. al. synthetisiert werden.^[24]

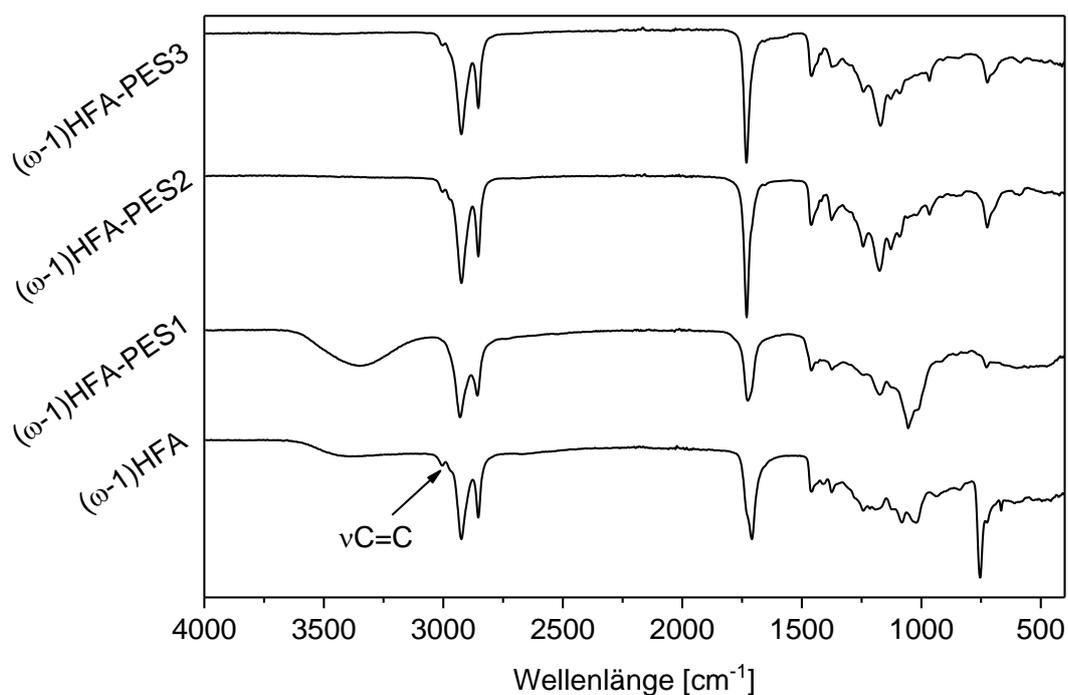


Abbildung 4-48: FT-IR Spektren der verschiedenen (ω -1)HFA-PES, sowie (ω -1)HFA. Pfeil: Bande bei $3040\text{-}3010 \text{ cm}^{-1}$, charakteristisch für C=C-Doppelbindung.

Aufschluss über mögliche Vernetzungen bei der Synthese von (ω -1)HFA-PES liefert die Analyse der IR-Banden im Bereich von 3040 bis 3010 cm^{-1} , die charakteristisch für C=C-Doppelbindungen sind (Abbildung 4-48 und Tabelle 4-8).^[28] Beim Edukt (ω -1)HFA sind diese Banden deutlich zu erkennen. Im Spektrum von (ω -1)HFA-PES1 ist auffällig, dass diese Banden deutlich abgenommen haben. Dieser Polyester weist auch optisch und haptisch die höchste Festigkeit auf. (ω -1)HFA-PES2 weist hingegen noch C=C-Banden auf. Demnach scheint das Produkt, falls überhaupt, nur minimal über Doppelbindungen vernetzt zu sein. Zudem zeigt (ω -1)HFA-PES1 eine deutlich ausgeprägtere OH-Schwingung als (ω -1)HFA-PES2 und (ω -1)HFA-PES3, da vermutlich die Diol-Komponente in einer deutlich höheren Konzentration im Produkt vorliegt als bei den anderen beiden Polyestern.

Tabelle 4-8: Auflistung der charakteristischen IR-Schwingungen in den synthetisierten (ω -1)HFA-PES.^[17,28,42,119,128,129]

Schwingung	Wellenlänge [cm^{-1}]	Zuordnung
$\nu(\text{COC})$	1160,03	Ester-Gruppe
$\nu(\text{CH}_3)$	1367,96	Kohlenstoffkette
$\nu(\text{C=O})$	≈ 1760	Carbonyl-Gruppe
$\nu(\text{CH}_2)$	2950 bis 2840	Kohlenstoffkette
$\nu(\text{C=C})$	3040 bis 3010	Doppelbindung
$\nu(\text{OH})$	3650 bis 3000	Hydroxyl-Gruppe

Da in den FT-IR-Spektren die Doppelbindungen der (ω -1)HFA-PES2 und (ω -1)HFA-PES3 noch sichtbar sind, muss die Vernetzung eine andere Hauptursache haben. Die Vernetzung kann durch geringe Glucose-Reste im Reaktionsgemisch hervorgerufen werden, in dem diese Reste als hochfunktionelle, effizient vernetzendwirkende Hydroxylkomponenten in der Veresterungsreaktion fungieren. Anhand der HPLC-Messungen aus Abschnitt 4.2.1 (s. Abbildung 4-32) wird sichtbar, dass sich noch ca. 4 % HFAs mit Glucoseeinheiten im Produktgemisch befinden. Da die Reaktion bei 200 °C unter vermindertem Druck durchgeführt wird und Glucose bis zu Temperaturen von ca. 220 °C stabil ist, könnte eine derartige Vernetzung bei hohen Temperaturen unter Abspaltung der HFA von der Glucoseeinheit stattfinden.^[145]

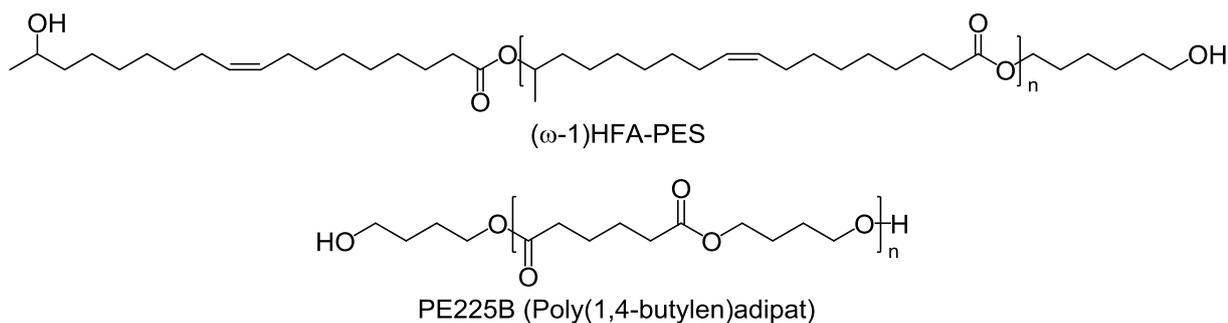


Abbildung 4-49: Strukturformeln von $(\omega-1)$ HFA-PES und PE225B.

Vergleicht man den synthetisierten $(\omega-1)$ HFA-PES3 mit dem kommerziell erhältlichen PE225B (s. Abbildung 4-49), so trägt der $(\omega-1)$ HFA-Polyester bei gleichem Molekulargewicht deutlich geringere Ester-Gruppen Dichte im Molekül. Dies lässt auf eine gute Hydrolysebeständigkeit schließen.^[6,26,55] Aufgrund der Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette des HFA-PES sollte dieser anfälliger gegenüber Photooxidation sein. PE225 weist im Gegensatz zu HFA-PES eine gute Kristallisationsfähigkeit auf (s. Anhang IV ii). $(\omega-1)$ HFA-PES3 ist ein amorpher Polyester, bei dem keine Glasübergangstemperatur im Bereich von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ detektierbar ist. Die hohe Hydrophobie des $(\omega-1)$ HFA-PES3 ist auf den großen unpolaren aliphatischen Anteil im Molekül zurückzuführen. Als linearer Polyester würde $(\omega-1)$ HFA-PES3 als niedrig energetischer Polyester-Baustein Anwendung finden können. Er könnte beispielsweise in Klebstoffen eingesetzt werden, die eine Adhäsion zu wenig energiereichen Oberflächen aufweisen sollen.^[2]

4.2.4 Synthese von Polyurethanen aus $(\omega-1)$ HFA-Polyester

Für die Synthese von $(\omega-1)$ HFA-PES-Polyurethanen wird der erhaltene $(\omega-1)$ HFA-PES3 aus Abschnitt 4.2.3 in THF gelöst. Eine Vergleichssynthese wird mit HSA-PES durchgeführt. Unmittelbar vor Beginn der Reaktion wird das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polyester bestimmt und für die Berechnung der benötigten HDI-Menge für eine Kennzahl von 1,5 verwendet. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und anschließend HDI und 500 ppm DBTDL hinzudosiert. Der Endpunkt der Reaktion wird mittels titrimetrischer NCO-Gehaltsbestimmung ermittelt. Nach Abschluss der Reaktion werden die überschüssigen Isocyanat-Gruppen mit einer Dibutylamin-Lösung abreagiert. Während HSA-PES-PU als dunkelbraunes öliges Produkt erhalten wird und in THF vollständig löslich ist, ist $(\omega-1)$ HFA-PES3-PU in THF nicht mehr vollständig löslich. Das Produkt ist dunkelbraun und gummiartig. Es kann nur der lösliche Anteil mittels GPC-Messung untersucht werden (s. Abbildung 4-50).

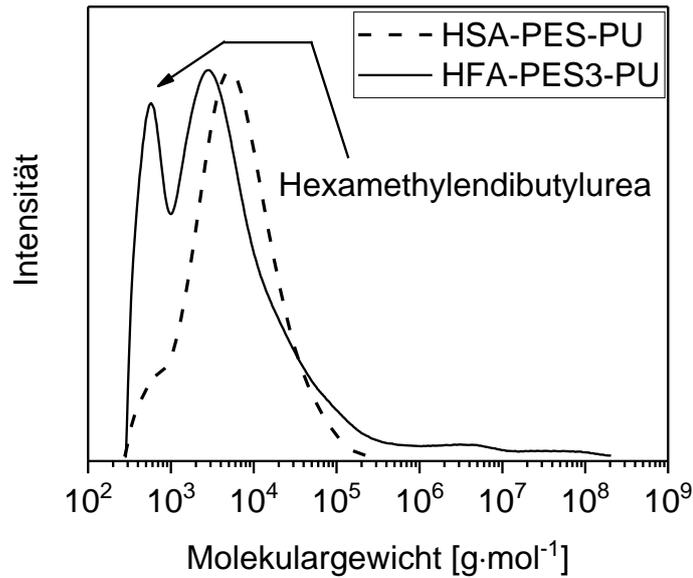


Abbildung 4-50: Molekulargewichtsverteilungen der PU-Produkte (ω -1)HFA-PES3-PU (löslicher Anteil) und HSA-PES-PU.

Beide GPC-Chromatogramme zeigen ein Signal im Bereich des mit DBA abreagierten HDIs. Das zahlenmittlere Molekulargewicht liegt für den Hauptpeak von (ω -1)HFA-PES3-PU bei $3532 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jedoch werden auch Molekulargewichte $> 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ detektiert. HSA-PES-PU mit $M_n = 4196 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hat hingegen eine deutlich engere Molekulargewichtsverteilung von 2,75 und weist keine so hohen Molekulargewichte wie (ω -1)HFA-PES3-PU auf. Scheinbar sind während der PU-Synthese mit (ω -1)HFA-PES3 und HDI ebenfalls Netzwerke entstanden, die zu einem gummiartigen Produkt führen. Hier kann ebenfalls eine Reaktion von Glucose die Ursache sein. Überträgt man die Berechnung von KZ_{gel} (s. Formel (4-1)) auf die betrachtete Polyadditionsreaktion, würde bereits ab einer mittleren OH-Funktionalität von 2,1 bei vollständigem Umsatz der NCO-Gruppen bei $KZ = 1,1$ eine vollständige Vernetzung stattfinden. Somit können einige wenige enthaltene Glucose Moleküle mit ihrer hohen Hydroxyl-Funktionalität durch die Reaktion mit Diisocyanaten zu Netzwerken führen.

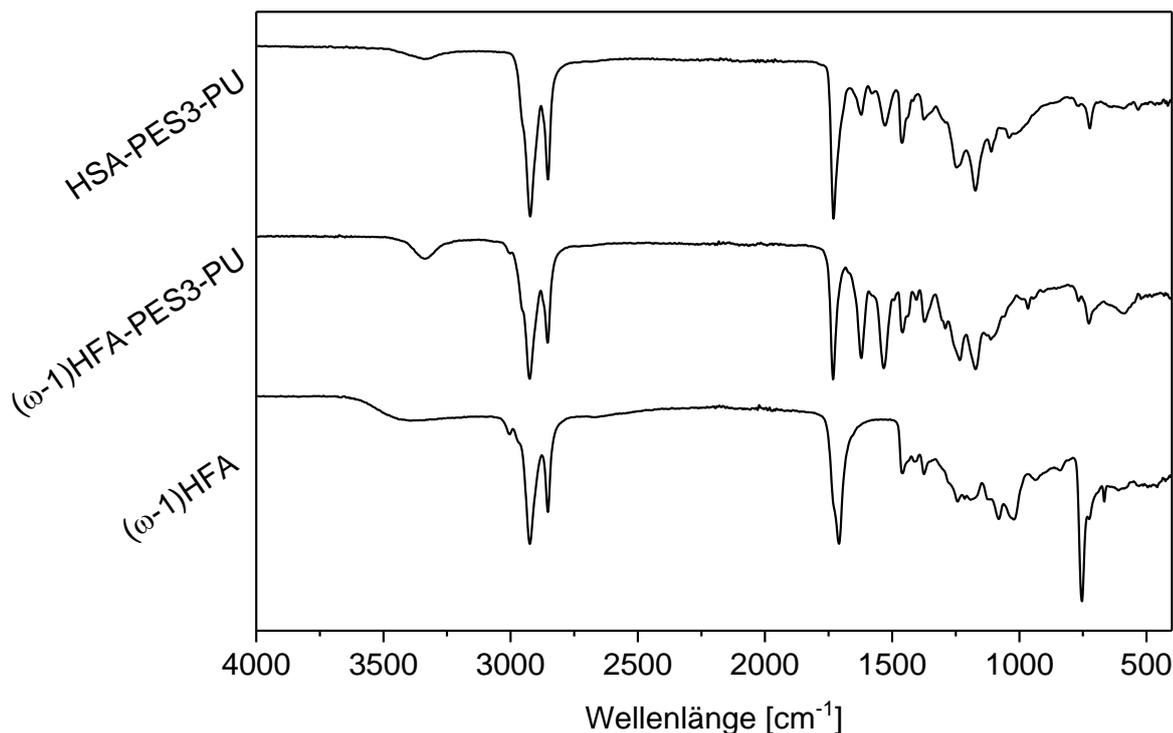


Abbildung 4-51: FT-IR Spektren der verschiedenen PUs, sowie (ω-1)HFA.

Vergleicht man die in Abbildung 4-51 dargestellten FT-IR Spektren der erhaltenen Polyurethane und monomerer (ω-1)HFA, bleibt bei (ω-1)HFA-PES3-PU die Bande bei ca. 3001 cm⁻¹ sichtbar, die charakteristisch für die Doppelbindung im Molekül ist. Dies spricht gegen eine Netzwerkbildung über die Doppelbindung. Zusätzlich zu den bereits erläuterten charakteristischen Banden (Abschnitt 4.2.3), sind neue Banden zu erkennen. Bei ca. 3330 cm⁻¹ wird eine Bande sichtbar, die auf die N-H-Schwingung des überschüssigen Di-butylamins zurückzuführen ist. Zusätzlich dazu ist die Deformationsschwingung des sekundären Amins bei ca. 1621 cm⁻¹ auszumachen. Eine Bande bei ca. 1533 cm⁻¹ ist der NH-Bande der Urethangruppe zuzuordnen.

Die DSC-Messungen zeigen, dass sowohl (ω-1)HFA-PES3-PU als auch HSA-PES-PU eine Glasübergangstemperatur besitzen (Anhang IV vii und Anhang IV ix). Für (ω-1)HFA-PES3-PU beträgt $T_G = -42,85$ °C, für HSA-PES-PU ist $T_G = -18,85$ °C (s. Anhang IV ix:). Eine Reaktion von Polyester mit HDI und die damit verbundene Bildung von Hartsegmenten führt also zu einer Änderung (Erhöhung) der Glastemperatur im Vergleich zum Polyester (ω-1)HFA-PES3. Bei der thermischen Analyse des (ω-1)HFA-PES3 ist keine Glastemperatur im Temperaturbereich von -60 bis 150 °C erkennbar (s. Anhang IV vii). (ω-1)HFA erweist sich als ein nicht besonders gut geeignetes Edukt, da die erhaltene Reinheit von ca. 95 % aufgrund der enthaltenen Glucose-Reste (ca. 4 %) für solche Synthesen nicht ausreichend ist.

Die enthaltenen Glucose-Reste scheinen die Reaktion massiv zu stören und verursachen Vernetzungen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Syntheseroute generell für die Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren aus Hydroxyfettsäuren geeignet ist. Die Synthese von HSA-PES-PU verläuft erfolgreich und zeigt die Bildung von Polyurethanen, wenn auch mit geringen Molekulargewichten.

4.2.5 Synthese von (ω -1)HFA-Polyurethanen *via* Curtius-Umlagerung

Die Curtius-Umlagerung^[104] von Carbonsäureaziden ermöglicht die Herstellung von Isocyanaten aus Carbonsäuren, ohne hierbei auf das stark toxische Phosgen zurückgreifen zu müssen (Abschnitt 3.2.2). Da viele Carbon- und Dicarbonsäuren aus natürlichen Quellen hervorgehen, bietet diese Syntheseroute ein enormes Potential zur Phosgen-freien und damit weniger toxischen Herstellung von biobasierten Mono- bzw. Diisocyanaten.^[39] Zudem lässt sich das Verfahren auf Hydroxyfettsäuren übertragen und ermöglicht so den Weg zu Isocyanaten des A/B-Monomertyps.^[146,147]

Die Syntheseroute wurde ausgehend von Modellreaktionen^[148,149] mit monofunktionellen Carbonsäuren entwickelt und auf difunktionelle Dicarbonsäuren sowie auf Hydroxyfettsäuren übertragen.^[147] Insbesondere die Untersuchung der Reaktionssequenz Hydroxyfettsäure ((ω -1)HFA) – Hydroxyfettsäureazid – Curtius-Umlagerung – Polymerisation zu Polyurethan ((ω -1)HFA-PU (Abbildung 4-52)) ist interessant, da sich hierüber biobasierte und Phosgenfreie Polyurethane des A/B-Typs mit neuen Eigenschaften herstellen lassen.

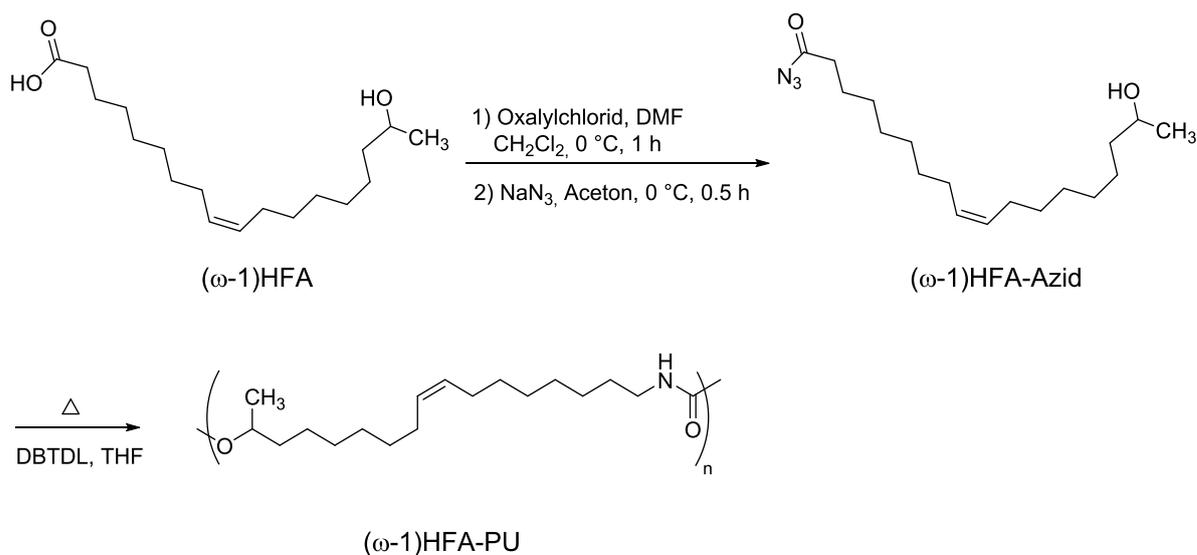


Abbildung 4-52: Reaktionsschema für die Reaktion von (ω -1)HFA zu (ω -1)HFA-Azid (17-Hydroxyoctadec-9-enoylazid) und die anschließende A/B-Polymerisation zu (ω -1)HFA-PU.

Der für die A/B-Polyurethansynthese erforderliche Ausgangsstoff (ω -1)HFA wird zunächst mit Oxalylchlorid in Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt, auf 0 °C abgekühlt und nach Zugabe einer wässrigen Natriumazid-Lösung für weitere 3 h bei 0 °C gerührt.^[147] Die Charakterisierung des aufgereinigten (ω -1)HFA-Azids erfolgt über ¹H-NMR, ¹³C-NMR und FT-IR Spektroskopie.

Das FT-IR-Spektrum bestätigt die Bildung des (ω -1)HFA-Azids.^[147] Der charakteristische Peak bei einer Wellenzahl von 2150 cm⁻¹ kann der asymmetrischen Schwingung der Azid-Gruppe zugeordnet werden.^[128] Ein Signal bei 2240 cm⁻¹ ist ebenfalls sichtbar. Dieser Peak ist der Isocyanat-Gruppe zugeordnet.^[42] Dies gibt einen Hinweis darauf, dass ein Teil des (ω -1)HFA-Azids zum Isocyanat umgelagert wird und ggf. durch A/B-Selbstpolymerisation zum Urethan weiterreagiert hat. Im ¹³C-NMR Spektrum wird eine chemische Verschiebung bei 156,0 ppm detektiert. Diese ist auf das zur Urethan-Gruppe gehörende Kohlenstoffatom zurückzuführen und bestätigt somit die Bildung von Urethan-Gruppen durch A/B-Selbstpolymerisation.

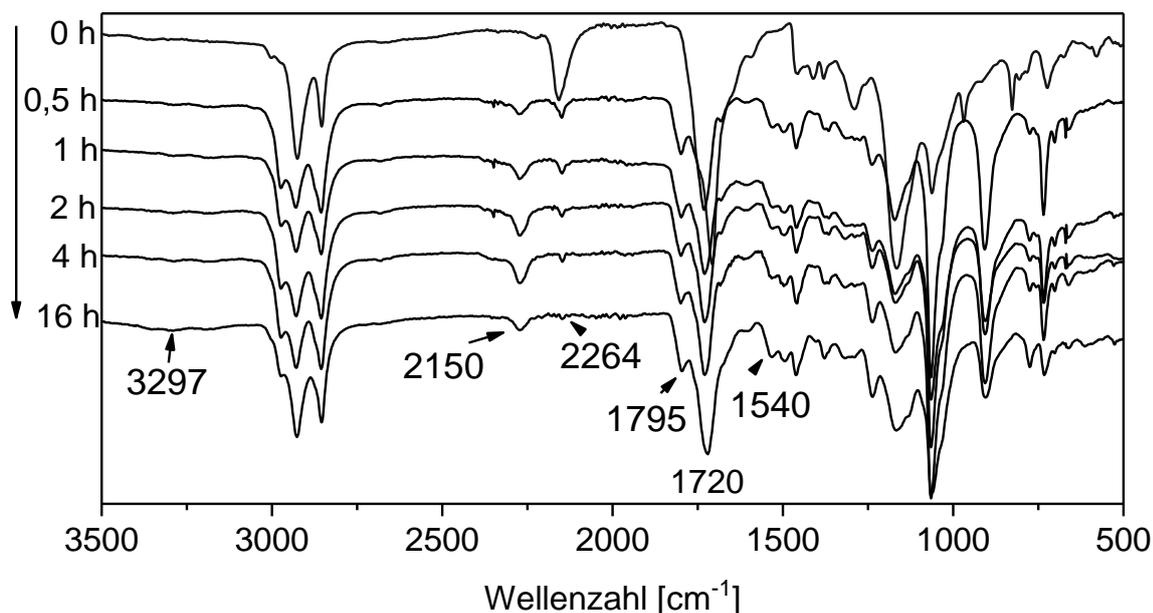


Abbildung 4-53: Zeitabhängige FT-IR Spektren der Polyurethan-Synthese von (ω -1)HFA-PU bei 60 °C.^[147]

Für die A/B-Polymerisation von (ω -1)HFA-Azid *via* Curtius-Umlagerung ist (ω -1)HFA-Azid ohne weitere Aufreinigung direkt weiterverwendet worden. Es wird bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl lösemittelfrei als auch in THF gearbeitet.^[147] DBTDL (1 mol%) dient als Katalysator. Die Polymerisation wird durch langsames Erhitzen der Reaktionsmischung bis zur gewünschten Temperatur initiiert. Die Reaktionsverfolgung erfolgt über FT-IR Spektroskopie (Abbildung 4-53) und GPC-Messungen (Tabelle 4-9).

Der über FT-IR Spektroskopie beobachtete Reaktionsverlauf zeigt eine Intensivierung der Transmissionsbande des Azid-Signals bei einer Wellenzahl von 2264 cm^{-1} .^[147] Nach längeren Zeitintervallen treten neue schwachen Peaks bei 1540 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} und 3297 cm^{-1} auf. Diese sind der Urethangruppe zugeordnet. Der bei 2150 cm^{-1} (Abbildung 4-53) detektierte Peak ist der Isocyanat-Gruppe zugeordnet.^[42,54,128,129]

Tabelle 4-9: Experimentelle Bedingungen zur Synthese von (ω -1)HFA-PU.^[147]

Nr.	T [°C]	Zeit [h]	M_n^a [g·mol ⁻¹]	M_w^a [g mol ⁻¹]	PDI ^a (M_w/M_n)
Monomer	-	-	286	533	1,86
1 ^b	50	0,16	11.910	16.020	1,34
1 ^b (i)	50	0,5	13.180	19.380	1,47
1 ^b (ii)	50	1	13.900	19.650	1,41
1 ^b (iii)	50	2	14.450	19.990	1,38
1 ^b (iv)	50	4	14.030	23.910	1,7
1 ^{b,c} (v)	50	16	29.410	87.560	2,97
2 ^b	60	0,16	11.280	14.650	1,29
2 ^b (i)	60	4	23.620	56.480	2,39
2 ^{b,c} (ii)	60	16	18.890	92.790	4,91
3 ^b	80	0,5	3.079	3.732	1,21
3 ^b (i)	80	1	3.139	4.591	1,46
3 ^b (ii)	80	7	4.858	7.675	1,58
4 ^{b,c}	60	16	11.650	18.710	1,61

^aaus GPC-Messung; ^bProbe entnommen für FT-IR und GPC-Messung; ^c10 μL DBTDL verwendet

Tabelle 4-9 zeigt die Ergebnisse der GPC-Messungen der verschiedenen Polymerisationen, die in Zeitintervallen von 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h und 16 h bei den verschiedenen Temperaturen (50 °C, 60 °C, 80 °C) ermittelt wurden. Daraus wird deutlich, dass der Azid-Zerfall sowie die Reaktion mit der Hydroxyl-Gruppe schnell, direkt und unabhängig von der gewählten Temperatur stattfindet (Tabelle 4-9, Nr. 1 bis 4, 16 h). Aufgrund der hohen Reaktivität der Isocyanate mit Alkoholen, insbesondere unter Verwendung des gewählten Katalysators, ist die Isolierung des entsprechenden Hydroxyl-terminierten Isocyanats nicht möglich und nicht sinnvoll. Nach Erreichen eines bestimmten Molekulargewichts scheint sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern (Tabelle 4-9, Nr. 1 (i) bis (iv)). Dieses Phänomen lässt sich durch die Viskositätssteigerung des Reaktionsgemisches erklären, die aus der Entstehung längerer Polymerketten resultiert. Die Anwesenheit von Makromolekülen führt dazu, dass die Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen begrenzt wird.^[146]

Nach FT-IR spektroskopischer Analyse ist die Curtius-Umlagerung nach 4 Stunden bei 60 °C nicht komplett abgeschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 16 h kann keine vollständige Abreaktion des Isocyanates beobachtet werden (Abbildung 4-53).^[147] Eine Anpassung der Katalysatormenge könnte dieses Umsatzproblem zukünftig beheben, da höhere Molekulargewichte durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration erhalten werden (Tabelle 4-9, Nr. 2 (ii), 4). Der zeitliche Verlauf der A/B-Polymerisation wird zusätzlich NMR-spektroskopisch überwacht. Die Urethanbildung wird durch das am Stickstoff gebundene Proton bei 4,66 ppm identifiziert (vgl. Anhang IV xi). Es steht in einem sehr geringen Verhältnis zu den Peaks des gesamten Moleküls. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass im Molekül sehr viele Kohlenstoff-Atome vorhanden sind, die im NMR-Spektrum deutlich intensivere Peaks hervorrufen. Weitere charakteristische Signale, die auf die Bildung der Urethan-Gruppen hindeuten, können nicht identifiziert werden, da diese durch die vom Lösemittel erzeugten Verunreinigungen unscharf sind.

Die GPC Messungen zeigen, dass innerhalb von 10 min Reaktionszeit bereits Molekulargewichte bis zu 11910 g·mol⁻¹ erreicht werden (Tabelle 4-9, Nr. 1 und 2). Die Polymerisation, die bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt wird, liefert Polyurethane mit den geringsten Molekulargewichten (4858 g·mol⁻¹, Tabelle 4-9, Nr. 4). Das Hydroxylazid wurde vor der Reaktion bei 80 °C mehrere Tage kühl gelagert. Durch Lagerung könnte das Azid möglicherweise signifikant zersetzt worden sein, wodurch niedrige Molekulargewichte resultieren würden. Die Ergebnisse der GPC-Messungen der (ω -1)HFA-PU zeigen bei 50 °C ein höheres Molekulargewicht mit einer engeren Molmassenverteilung als bei der unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Reaktion bei 60 °C (Tabelle 4-9, Nr.1 und 2). Dies lässt auf eine schnellere Bildung von Oligomeren bei 50 °C schließen, was vermehrt zur Entstehung von Makrozyklen führen könnte. Dieses Phänomen wird häufig bei Polymerisationen von A/B-Monomeren beobachtet.^[47] A/B-Stufenwachstumsreaktionen führen in der Regel zu deutlich höheren Molekulargewichten als AA/BB-Polymerisationen, da A/B-Monomer strukturell ein exaktes stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bedingen (vgl. Abschnitt 3.1.3).^[70]

Die hier erreichten Molekulargewichte fallen deutlich geringer aus als erwartet. Ein exakt stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 führt nach Schulz-Flory zu einem nahezu unendlich großen Molekulargewicht (s. Abschnitt 3.1.3).^[66] Für zukünftige Synthesen sollte auf eine Zwischenlagerung des Azids verzichtet werden, da es hoch toxisch und außerdem nicht

stabil ist. Ohne die Lagerung des Azids können höhere Ausbeuten erzielt werden, da bei (ω -1)HFAs eine direkte Umsetzung zum gewünschten Polyurethan erfolgt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass erste biobasierte und Phosgen-freie A/B-Polyurethane auf der Basis von (ω -1)HFA erfolgreich synthetisiert werden können, wobei alle Kohlenstoffatome der so hergestellten Produkte zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen stammen (Abbildung 4-54).^[147]

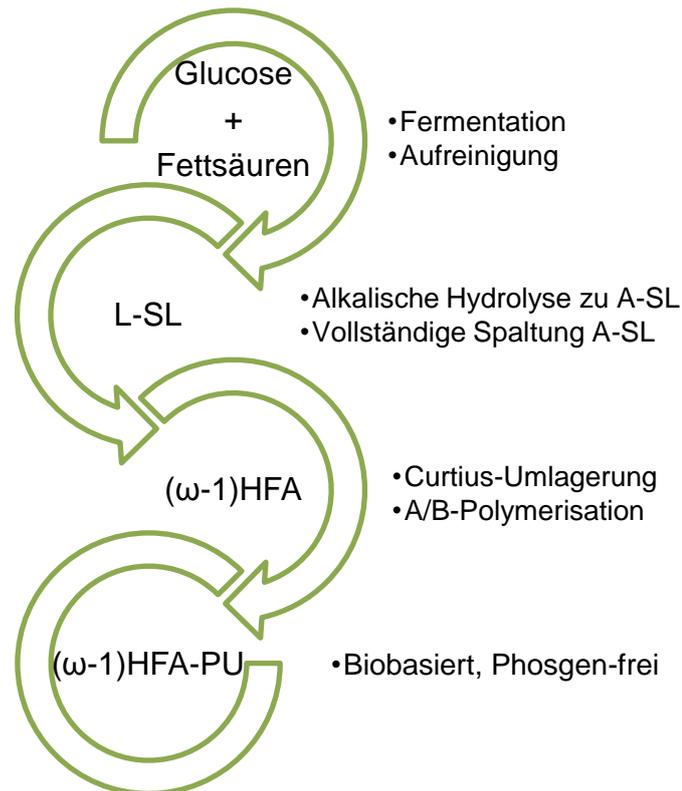


Abbildung 4-54: Vollständige Route zur Herstellung von biobasierten, Phosgen-freien (ω -1)HFA-PU.

4.2.6 Zusammenfassung HFAs als biobasierte Rohstoffe für Polyurethansysteme

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich eine Syntheseroute zur Gewinnung von biobasierter (ω -1) bzw. ω Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden entwickelt werden. Die Synthese beinhaltet eine alkalische Ringöffnung des lactonischen Sophorolipid zum A-SL. Durch eine anschließende saure Hydrolyse wird die Sophoroseeinheit bzw. werden die einzelnen Glucoseeinheiten des Moleküls abgespalten und die Hydroxyfettsäure erhalten. Das Produktgemisch enthält neben den angestrebten Monomeren auch Dimere und Tri- bzw. Oligomere. Um reine Hydroxyfettsäure zu erhalten, ist eine Verseifung erforderlich. Durch den Schritt der Esterspaltung wird die Ausbeute deutlich verringert. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, aus Sophorolipiden Hydroxyfettsäuren zu gewinnen, deren Kohlenstoffkette zu 100 % biobasiert ist.

Zur Verwendung von (ω -1)HFAs als linearen Polyesterbaustein müssen diese zunächst in Hydroxyl-terminierte Polyester überführt werden. Dazu wird die Synthese von Polyesterdiolen angestrebt, die ein mittleres Molekulargewicht von ca. $2200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen sollen. Der Ansatz zur Entwicklung einer Synthese basiert zunächst auf einer A/B-Polykondensation der (ω -1)HFA bis zu einem nach Carothers berechneten Umsatz. Anschließend wird ein kurzkettiges lineares Diol hinzugegeben, um die OH-Termination zu realisieren. Ein deutlicher Diol Überschuss dient dazu, Kettenverlängerungen zu vermeiden. Dieser Ansatz erweist sich nur bedingt als zielführend, da Kettenverlängerungen nicht unterbunden werden konnten oder die im Produkt verbliebene große Diol-Menge nicht entfernt werden konnte. Eine andere Methode ist die „OnePot“-Synthese in Anlehnung Nefzger et. al.^[24] Mit dieser Syntheseroute lassen sich mit 12-Hydroxystearinsäure und auch mit der verwendeten (ω -1)HFA Polyester synthetisieren. Die Einstellung der stöchiometrischen Verhältnisse erweist sich als sehr schwierig, da beide Edukte mit Reinheiten $\leq 95 \%$ vorliegen. Das Verhältnis von (ω -1)HFA Monomeren zu Dimeren kann zwar mittels HPLC-Messungen ermittelt werden und wurde berücksichtigt, jedoch können die Anteile von höheren Oligomeren nicht ermittelt werden.

Es wird gezeigt, dass es möglich ist, die synthetisierten (ω -1)HFA-PES mit HDI umzusetzen. Aufgrund der unzureichenden Reinheit der (ω -1)HFA bzw. schon der Ausgangsprodukte für die (ω -1)HFA Synthese neigen (ω -1)HFA zu Nebenreaktionen wie Vernetzungen. Diese Vernetzungen können entweder durch die im Molekül vorhandenen Doppelbindungen oder

durch Glucose im Edukt hervorgerufen werden. Hier reichen bereits geringe Mengen Glucose aus, um signifikante Vernetzungen zu verursachen.

Die Synthese von (ω -1)HFA-PU_s *via* Curtius-Umlagerung führt zu deutlich höheren Molekulargewichten als die Syntheseroute über (ω -1)HFA-PES. Jedoch können auch hier Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Synthese von A/B-Polyurethanen aus (ω -1)HFA über Curtius-Umlagerung prinzipiell möglich ist. Die so erhaltenen PU_s haben die Besonderheit, dass ihre Kohlenstoffe zu 100 % aus biobasierten Rohstoffen gewonnen werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zum Einsatz von Sophorolipiden und deren Derivaten in Polyurethan-Systemen vorgestellt. Es werden zwei Ansätze verfolgt, die entwickelt und überprüft werden. Zum einen wird die Implementierung des Sophorolipids als natives Molekül in Polyurethan-Systemen beleuchtet. Zum anderen wird die Gewinnung von ω - bzw. (ω -1)Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden und deren Verwendung in Polyurethanen betrachtet.

In ersten Untersuchungen wird ein Lösemittelscreening für lactonische (L-SL) und acidische deacetylierte Sophorolipide (A-SL) durchgeführt, um geeignete Lösemittel für weitere Experimente zur Polyurethan-Synthese zu identifizieren. A-SL weist eine Affinität zu einigen wenigen polaren Lösemitteln auf. Es kann kein geeignetes Lösemittel für A-SL gefunden werden, welches keine Nebenreaktionen mit entweder A-SL oder Isocyanaten eingeht. Aus diesem Grund werden keine weiteren Untersuchungen zum Einbau von A-SL als natives Edukt in PU-Systeme durchgeführt. L-SL hingegen zeigt sich wenig selektiv gegenüber der Polarität der Lösemittel. Für weitere Untersuchungen erweist sich Aceton aufgrund seines geringen Siedepunktes, seiner guten Handhabbarkeit und seines Einsatzes in industriellen PU-Anwendungen als besonders geeignet.

Zum Verständnis von binären Systemen aus L-SL und Isocyanaten werden zunächst Modellreaktionen mit Monoisocyanaten durchgeführt. Vernetzungsreaktionen, wie sie bei der Reaktion mit Diisocyanaten auftreten können, werden somit vermieden. Es werden die optimalen Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von L-SL ermittelt. Als Monoisocyanate dienen 1-Hexylmonoisocyanat und Phenylisocyanat. Die Modellreaktionen zeigen, dass weder die Reaktionstemperatur noch die Katalysatorkonzentration einen Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht haben. Um die angestrebten Reaktionen in einem vertretbaren Zeitrahmen ablaufen zu lassen, werden $T = 50\text{ °C}$ und 500 ppm DBTDL als Katalysator gewählt. Alle weiteren Experimente werden bei diesen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Umsetzung mit Monoisocyanaten zeigt, dass es möglich ist, alle Hydroxyl-Gruppen mit Isocyanaten zu Urethanen umzusetzen. Es kann die Uretdion-Bildung als Nebenreaktion identifiziert werden.

Modellreaktionen von binären Systemen von L-SL und Diisocyanaten (IPDI und HDI) zeigen, dass diese bei Kennzahlen im Bereich des Gelpunktes ($KZ \leq 3$) signifikante Netzwerke

bilden. Dies resultiert in einer partiellen Unlöslichkeit des Produktes. Eine Reaktion von Diisocyanaten mit L-SL zu Polyurethanen ist also möglich. Bei einem deutlichen Überschuss der Isocyanat-Komponente ($KZ = 10$) wird keine Netzwerkbildung mehr beobachtet. Dieser Ansatz ist allerdings nicht praktikabel, da das resultierende Produktgemisch einen hohen Anteil an monomerem Isocyanat enthält, das sehr toxisch ist. Werden stöchiometrische Verhältnisse betrachtet, die sich am unteren Rand der KZ_{gel} befinden, ist keine signifikante Netzwerkbildung mehr zu beobachten. Zur Synthese von Hydroxyl-terminierten Polyurethan-Systemen mit geringem Restisocyanat-Gehalt erweist sich $KZ = 0,5$ als sinnvoll. Bei einem Vergleich der beiden Diisocyanate IPDI und HDI zeigt sich, dass IPDI aufgrund seiner unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen und wegen seiner vergleichsweise sperrigen cycloaliphatischen Struktur nicht vollständig mit L-SL umgesetzt wird. Deshalb eignet es sich nur bedingt für die Synthese von PU-Prepolymeren. HDI hingegen reagiert in einem überschaubaren Zeitrahmen vollständig mit den OH-Gruppen des L-SL ab und wird deshalb für die Synthese von PU-Systemen im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Nebenreaktionen können bei der Umsetzung von Diisocyanaten mit L-SL nicht beobachtet werden.

Um die Reaktivitäten der sekundären Hydroxyl-Gruppen des lactonischen Sophorolipids zu untersuchen, werden zunächst Kinetikuntersuchungen von binären L-SL-Isocyanatsystemen durchgeführt. Diese bestätigen, dass Umsetzungen von L-SL mit Isocyanaten mit NCO-Gruppen gleicher Funktionalität der Kinetik 2. Ordnung folgen. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die betrachteten binären Systeme weisen die Reihenfolge $k_{obs,PIC} > k_{obs,HIC} > k_{obs,HDI} (> k_{obs,IPDI})$ auf. Da L-SL in PU-Systeme implementiert werden sollen, die eine Polyol-Mischung aus einem Poly(1,4-butylen)adipat (PE225B) und L-SL beinhalten, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der primären OH-Funktionalitäten des PE225B ebenfalls betrachtet. Es ergibt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten des PE225B mit den jeweiligen Isocyanaten ca. 2- bis 3,4-mal höher sind als mit L-SL. Für ternäre Systeme aus PE225B, L-SL und einer Isocyanat-Komponente ergeben sich zweistufige Reaktionsverläufe. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass zunächst zum Großteil primäre Hydroxyl-Gruppen mit NCO-Funktionalitäten zu Urethanen umgesetzt werden. Die Umsetzung der sekundären OH-Gruppen des L-SL erfolgt erst, nachdem die primären Hydroxyl-Gruppen weitestgehend abreagiert sind.

Zur Untersuchung des Einflusses auf PU-Prepolymersysteme werden ternäre Systeme mit unterschiedlichen Anteilen an L-SL synthetisiert. Als weitere Polyolkomponente dient PE225B. L-SL wird aufgrund der Reaktivitätsunterschiede zu PE225B nicht vollständig in

die Polyurethan-Prepolymere eingebaut. Eine Erhöhung des L-SL Gehalts im Polyurethan führt zu weichmachenden Eigenschaften. Rekristallisations- und Schmelztemperaturen zeigen eine deutliche Erniedrigung mit steigendem L-SL Gehalt. Durch die Erhöhung der Kennzahl kann kein verbesserter Einbau des L-SL bestätigt werden. Die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu primären OH-Gruppen führt zu geringen Umsätzen der L-SL. Trotzdem resultieren die im Produkt vorhandenen lactonischen Sophorolipide in einer Änderung der Eigenschaften der betrachteten Polyurethan-Systeme.

A-SL ist zwar nicht für einen direkten Einbau in PU-Systeme geeignet, jedoch kann es zur Gewinnung von Hydroxyfettsäuren eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Syntheseroute für biobasierte (ω -1) bzw. ω Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden entwickelt und evaluiert. Die Synthese beinhaltet eine alkalische Ringöffnung des lactonischen Sophorolipid zum A-SL, gefolgt von einer sauren Hydrolyse zur Abspaltung der Zuckereinheiten. Das erhaltene Produktgemisch enthält neben den angestrebten Monomeren auch Dimere und Tri- bzw. Oligomere. Durch eine Esterspaltung können reine Monomere gewonnen werden. Die Ausbeute wird dadurch aber erheblich verringert. Durch die beschriebene Syntheseroute ist es möglich, Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden zu gewinnen, deren Kohlenstoffketten zu 100 % biobasiert sind.

Zur Verwendung der (ω -1)HFAs in Polyestern werden diese zunächst in Hydroxyl-terminierte Polyester überführt, da diese anschließend die angestrebten Alkohol/Isocyanat-Polyadditionsreaktionen eingehen können. Als geeigneter Syntheseweg erweist sich die direkte Umsetzung mit 1,6-Hexandiol zu Hydroxyl-terminiertem Polyester. Der erhaltene amorphe Polyester kann in einem nächsten Schritt mit HDI zu einem Polyurethan umgesetzt werden. Aufgrund der unzureichenden Reinheit der (ω -1)HFA bzw. schon der Ausgangsprodukte für die (ω -1)HFA Synthese neigen (ω -1)HFA zu Nebenreaktionen wie Vernetzungen. Diese Vernetzungen werden wahrscheinlich durch geringe Glucose-Reste im Edukt hervorgerufen.

Durch die Synthese von (ω -1)HFA-PU's *via* Curtius-Umlagerung können deutlich höhere Molekulargewichte erzielt werden als über die Syntheseroute mit (ω -1)HFA-Polyester. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Synthese von A/B-Polyurethanen aus (ω -1)HFA *via* Curtius-Umlagerung möglich ist. Die so erhaltenen PUs haben die Besonderheit, dass ihre Kohlenstoffe zu 100 % aus biobasierten Rohstoffen gewonnen werden können.

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass lactonische Sophorolipide sich für die Synthese von Polyurethansystemen eignen. Aufgrund ihrer hohen Funktionalität bilden sie bei vollständigem Umsatz mit Diisocyanaten Netzwerke. Als Additiv zeigen L-SL in den betrachteten PU-Systemen weichmachende Eigenschaften, die unter Umständen für diverse Anwendungen relevant sein können. Es muss allerdings beachtet werden, dass die L-SL aufgrund ihrer verminderten Reaktivität im Vergleich zu primären Polyolen nicht vollständig in PU-Systeme eingebaut werden, die auch primäre OH-Komponenten enthalten.

Ein vielversprechender Ansatz zur Erschließung von neuartigen biobasierten Monomeren ist die Gewinnung von Hydroxyfettsäuren aus Sophorolipiden. Die Syntheseroute ist zwar sehr aufwändig, jedoch können die erhaltenen (ω -1)HFAs zunächst zu Polyester-Diolen und anschließend zu Polyurethanen umgesetzt werden. Die Aufreinigung der (ω -1)HFAs erweist sich als diffizil, da bereits kleinste Glucose-Reste zu Vernetzungsreaktionen führen. Bei entsprechender Reinheit eignen sich die hergestellten (ω -1)HFAs mit ihren flexiblen Kohlenstoffketten zur Herstellung von amorphen linearen Polyestern, die zu Polyurethanen mit niedrigen Glasübergangstemperaturen umgesetzt werden können. Aus den synthetisierten (ω -1)Hydroxyfettsäuren erschließt sich *via* Curtius-Umlagerung ein Syntheseweg zur Herstellung von biobasierten Phosgen-freien A/B-Polyurethanen, deren Kohlenstoff-Atome zu 100 % aus biobasierten Rohstoffen gewonnen werden können.

6 Experimentalteil

6.1 Lösemittel und Reagenzien

Tabelle 6-1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Lieferant	Reinheit
1,4-Butandiol	Acros Organics	Zur Synthese
1,4-Dioxan	Merck Millipore	reinst
1,6-Hexandiol	VWR Chemicals	Zur Synthese
12-Hydroxystearinsäure	Alfa Aesar	95%
1-Hexylisocyanat	Sigma Aldrich	97%
2-Propanol	VWR Chemicals	≥ 99 %
4-tert.-Butylbrenzkatechin	Acros Organics	99%
Aceton	Fisher Chemical	≥ 99 %
Acetonitril	VWR	≥ 99,95 %
Acidisches diacetyliertes Sophorolipid (AcA-SL), <i>C. kuoi</i>	C. Zerhusen	~ 85,6 %
CDC13 0,03% TMS	Deutero	99,8 Atom%D
Chloroform	Fisher Chemical	> 99 %
Cyclohexan	Fisher Chemical	≥ 99,5 %
Dibutylzinndilaurat (DBTDL)	Covestro Deutschland AG	Technische Reinheit
Dichlormethan	Fisher Chemical	Zur Analyse
Diethylether	Fisher Chemical	≥ 99,5 %
Dimethylsulfoxid	Merck	≥ 99 %
Ethanol	Fisher Chemical	Absolut, für HPLC.
Ethylacetat	Fisher Chemical	Zur Analyse
Hexamethylendiisocyanat	VWR Chemicals	> 98 %
Isophorondiisocyanat	Alfa Aesar	≥ 98 %
Lactonisches Sophorolipid (L-SL), <i>S. bombicola</i>	C. Zerhusen	~ 97 %
Methanol	Fisher Chemical	HPLC Grade
methanolische Kalilauge (0,1 M)	VWR	TitriPUR
Methylethylketon	VWR Chemicals	> 99 %
Natriumazid	Acros Organics	> 99 %
Natriumchlorid	VWR Chemicals	≥ 99 %
Natriumhydroxid	Bernd Kraft	reinst
Natriumsulfat wasserfrei	Alfa Aesar	99%
N-Dimthylformamid	VWR Chemicals	≥ 99,8 %
n-Hexan	Carl Roth	≥ 95 %
N-Methyl-2-pyrrolidon	Acros Organics	Zur Synthese
Oxalylchlorid	Merck Millipore	Zur Synthese
PE 225B	Covestro Deutschland AG	Technische Reinheit
Petrolether 40-60°C	Fisher Chemical	Zur Analyse
Phenylisocyanat	Sigma Aldrich	Zur Synthese

Chemikalie	Lieferant	Reinheit
p-Tosylisocyanat	Sigma Aldrich	96 % bzw. HPLC Grade
Salzsäure 1M	VWR	TitriPUR
Tert. Butylether	Alfa Aesar	≥ 99,9 %
Tetrabutylammoniumhydroxid in 2-Propanol/Methanol	Merck	TitriPUR
THF	Fisher Chemical	HPLC Grade
THF-d8 0,03% TMS	Deutero	99,8 Atom%D
Toluol	Fisher Chemical	≥ 99,9 %
VE-Wasser	Hauseigenes Leitungssystem	

Die aufgeführten Verbindungen werden ohne weitere Aufreinigung verwendet, sofern nicht anders erwähnt.

1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol werden vor der Verwendung für mindestens 2 Stunden unter vermindertem Druck (50 mbar) bei $T = 80\text{ °C}$ getrocknet. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die verwendeten Isocyanate mit der Zeit mit Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft reagieren können. Deshalb werden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und mittels NCO-Gehaltstiteration überprüft.

Die in dieser Arbeit verwendeten lactonischen Sophorolipide werden wie im Anhang beschrieben hergestellt. Das lactonische Sophorolipid und das deacetylierte acidische Sophorolipid werden mit einer Reinheit von 97 % erhalten.

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 Charakterisierung von Polymeren und Substanzen

Molekulargewichte werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) an einem PSS Polymer-Sicherheitssystem auf der Basis von Agilent 1260-Hardwaremodulen bestimmt, die mit einer isokratischen Sicherheitspumpe, einem Vakuumentgaser, einem Brechungsindex- und UV-Vis-Detektor (254 nm), einem Säulenofen und einem Standard-Autosampler ausgestattet sind. Eine Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Säule mit einer Teilchengröße von 5 μm und einer Porosität von 1000 \AA wurde mit Polystyrol ReadyCal Kit (PSS Polymer) Standards kalibriert. Die Messungen werden in Tetrahydrofuran bei 30 °C mit einer Flussrate von $1,0 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Proben enthalten ca. 10 mg/mL Substanz in Tetrahydrofuran. Die Proben werden ohne weitere Vorbereitungen gemessen.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden unter Verwendung eines Bruker Ascend 400-Spektrometers aufgezeichnet. Wenn nicht explizit anders angegeben, werde deuteriertes Chloroform (Chloroform-d8) als Lösungsmittel verwendet und 30 mg Probe in 650 μL CDCl_3 gelöst. Tetramethylsilan wird in allen Experimenten als interne Standardreferenz verwendet.

ATR-IR-Spektren werden an einem Bruker Platinum-ATR aufgenommen, ausgestattet mit einem MIR-RT-DLaTGS Detektor und einem KBr Strahlenteller. Zur Aufzeichnung der Spektren wird die Software „OPUS“ der Firma Bruker Optic GmbH verwendet. Vor jeder Messung wird ein Hintergrundspektrum in der Umgebungsatmosphäre aufgenommen. Die Spektren werden bei Raumtemperatur mit 24 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen und mit der OPUS Software analysiert.

Für die thermische Analyse *via* Differential Scanning Calorimetry (DSC) werde eine TA Instruments Q2000 DSC verwendet. Diese besteht aus einem Autosampler, einer RCS90-Kühleinheit und wird mit einem Indium-Standard kalibriert. Proben werden in hermetischen Tzero-Aluminiumpfannen eingewogen. Wenn nicht anders angegeben, werden Messungen mit Proben, die Sophorolipide enthalten, mit zwei Zyklen von -60 °C bis 150 °C mit einer Aufheizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Werden abweichende Heizraten angewendet, sind diese im jeweiligen Ergebnis aufgeführt. Die Ergebnisse des zweiten Zyklus werden zur Auswertung verwendet. Bei den jeweiligen maximalen und minimalen Temperaturen werden die Proben 5 Minuten bei der entsprechenden Temperatur gehalten.

XRD (Röntgendiffraktion, X-Ray Diffraction) Messungen werden an einem Bruker D2 Phaser 2nd Gen, ausgestattet mit einer Kupfer-Röhre (Wellenlänge 1,54184 Å), Fixed Slit 0,4 mm, 4° Gitter und einem Lynx 1D Modus Detektor. Es werden die folgenden Einstellungen vorgenommen: Einstrahlwinkel 5° bis 80°, Rotation 0 bis 15 U/min, Schrittweite 0,03°, Zeit pro Schritt 0,02 s, Scan Type: Coupled Two Theta Theta, Scan Modus: Continuous PSD fast. Die Auswertung der Diffraktogramm erfolgt mittels Diffrac EVA Software von Bruker. Die Proben werden als Filme oder gemörserte Pulver vermessen.

HPLC-Messungen (High Performance Liquid Chromatography) werden mit einer Shimadzu Nexera XR, ausgestattet mit einem BM-20 A communications bus module, 2 x LC-20 AD XR, einem SIL-D0ACXR Autosampler, einem Säulenofen und einem VWR-ELSD 80 Lichtstreuendetektor (N₂, 3,5 bar, 40°C) durchgeführt. Es wird eine C18 RP La Chrom II (Hitachi Ltd., Japan), 4.6 x 250 mm, 5 µm Säule verwendet. Die Messungen werden bei 30 °C mit einem Acetonitril-Wasser-Gradienten mit einer Flussrate von 1,0 mL × min⁻¹, beginnend mit 25 min 50 % Acetonitril, gefolgt von 60 min mit einem linearen Gradient auf 99 % Acetonitril durchgeführt. Proben enthalten ca. 2,5 mg/mL Substanz in Tetrahydrofuran. Die Proben werden ohne weitere Vorbereitungen gemessen.

Die Säurezahl wird nach ISO-660-2009 bestimmt.^[150] Die Säurezahl ist definiert als Menge an Kaliumhydroxid, die zur Neutralisierung der in 1 g Fett vorhandenen freien Fettsäuren erforderlich ist. Das Ergebnis wird in Milligramm KOH je Gramm angegeben. Die Säurezahl (*SZ*) berechnet sich nach Formel (6-1).

$$SZ = \frac{V_{EP} \cdot f \cdot c(KOH) \cdot M_A}{m_s} \quad (6-1)$$

Mit:	V_{EP}	Verbrauch Titrant am Äquivalenzpunkt in mL
	$c(KOH)$	Konzentration Titrant in mol/L
	f	Titer
	M_A	Molekulargewicht KOH; 56,11 g·mol ⁻¹
	m_s	Probenmasse in g

Es werden die Probe mit 50 mL bis 100 mL eines Lösemittelgemisches aus Ethanol und Diethylether, Verhältnis 1:1) versetzt und mit 0,1 molarer methanolischer Kaliumhydroxid-lösung mittels automatischer Titration (TitroLine 7000) titriert.

Die Hydroxylzahl wird in Anlehnung an ASTM E1899-08 und an DIN 53240-2 bestimmt.^[102,151] Die Hydroxylzahl ist definiert als Menge Kaliumhydroxid, die den Hydroxylgruppen entspricht. Angegeben wird das Ergebnis in mg KOH pro 1 g des geprüften Produktes. Die Probe wird auf eine Nachkommstelle genau in einem 100 mL Becherglas eingewogen. Die Einwaage der Probe berechnet sich nach Formel (6-2).

$$\text{Einwaage [g]} = \frac{40}{\text{erwartete OH - Zahl}} \quad (6-2)$$

Die Probe wird zunächst unter Rühren für 30 s in 10 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 10 mL der Reagenzlösung (20 mL Tosylisocyanat in 500 mL Acetonitril) hinzugegeben und 5 min gerührt. Nach der Zugabe von 0,5 mL destilliertem Wasser, weiteren 60 s Rühren und der Zugabe von 30 mL Acetonitril wird mit 0,1 molarer Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (TBAOH) automatisch mittels TitroLine 7000 titriert. Die Hydroxylzahl (OHZ) berechnet sich nach Formel (6-3).

$$\text{OHZ} = \frac{(V_{EP2} - V_{EP1}) \cdot f \cdot c(\text{TBAOH}) \cdot M_A}{m_s} \quad (6-3)$$

Mit: V_{EP1} bzw. V_{EP2} Verbrauch Titrant am 1. bzw. 2. Äquivalenzpunkt in mL
 $c(\text{TBAOH})$ Konzentration Titrant in mol/L
 f Titer
 M_A Molekulargewicht KOH; $56,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 m_s Probenmasse in g

6.2.2 Umsatzüberwachung von Alkohol/Isocyanat-Reaktionen

Die Umsatzüberwachung von Alkohol/Isocyanat-Reaktionen erfolgt titrimetrisch nach DIN-EN-ISO-11909-2007.^[152] Eine Probe der Reaktionsmischung wird mit 10 mL einer 0,2 M Dibutylaminlösung in Aceton versetzt. Die Mischung wird mit 40 mL Aceton verdünnt und gegen 0,1 M Salzsäure titriert. Die automatische Titration wird an einer TitroLine 7000 Titrationseinheit der Firma SI Analytics durchgeführt. Das Ergebnis ist in Gewichtsprozent der NCO-Gruppen in Bezug auf das Probengewicht angegeben. Der NCO-Wert berechnet sich nach Formel (6-4).

$$\%NCO = \frac{(V_{Blind} - V_{EP}) \cdot f \cdot c(HCl) \cdot M_A}{10 \cdot m_s} \quad (6-4)$$

Mit:	V_{Blind}	Blindwert in mL
	V_{EP}	Verbrauch Titrant am Äquivalenzpunkt in mL
	$c(HCl)$	Konzentration Titrant in mol/L
	f	Titer
	M_A	Molekulargewicht NCO; 42,02 g·mol ⁻¹
	m_s	Probenmasse in g

Zusätzlich werden einige Alkohol/Isocyanat-Reaktionen mittels Inline-IR-Spektroskopie überwacht. Die Spektren werden mittels eines Thermo Fisher Nicolet iS 50-Spektrometers aufgenommen, das mit einem Sondenkoppler und einer ZnSe-ATR-Sonde FlexiSpec® von art photonics GmbH, Berlin, ausgestattet ist. Der HgCdTe-Detektor wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Auf Basis des Thermo Fisher Softwarepakets "Macros Basic" wurde ein Skript entwickelt, das automatisch ein Spektrum pro Minute mit 20 Scans bei einer Auflösung von 2 cm⁻¹ erfasst. Nach Aufnahme des Hintergrundspektrums in trockenem N₂ wird die ATR-Sonde direkt in das Probenmedium eingetaucht. Das Spektrometer und der Sondenkoppler werden mit trockenem Stickstoff gespült, um eine atmosphärische Absorption insbesondere von Kohlendioxid (2300 cm⁻¹) zu verhindern, das die NCO-Absorption bei einer Wellenlänge von 2200 cm⁻¹ überlagert. Ein Makro wird mit dem Softwarepaket "OMNIC" programmiert, um die Fläche des NCO-Peaks im Bereich von 2000-2500 cm⁻¹ zu berechnen.

6.2.3 Anwendungstechnische Prüfungen

Shore-Härte Messungen werden mit einem Shore A Härteprüfgerät SAUTER HBA 100-0 und dem SAUTER Prüfstand TI-A0 mit einer Anpresskraft von 5 kg in Anlehnung an DIN EN ISO 868 durchgeführt.^[153] Zur Kalibrierung wird ein Durometer Test Block Kit AHBA-01 der Firma SAUTER mit sieben Testblöcken verwendet. Der Probekörper wird auf die Glasplatte des Prüfstandes gelegt. Die Spitze des Eindruckkörpers wird in den Polymerfilm gedrückt. Die Messungen werden fünffach, in ausreichendem Abstand, durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Die Zugprüfung erfolgt mittels einer Shimadzu Autograph AG-X plus Zugprüfmaschine. Die Werte werden über die TrapeziumX Software von Shimadzu aufgezeichnet und ausgewertet. Für die Zugprüfung von Polymerfilmen wird das flüssige Polymer mit Hilfe eines Rakels (2000 μm) auf einer Teflonplatte ausgestrichen. Die Filme werden nach dem Aushärten an ihren Enden in die Backen der Zugprüfmaschine eingespannt und mit einer Spindelvorschubgeschwindigkeit von 50 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ auseinander gezogen. Die Dehnung ε (dimensionslos) wird berechnet aus der der Längenänderung Δl in mm und der Anfangslänge l_0 in mm (Formel (6-5)).^[135]

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6-5)$$

Die Spannung σ in $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ergibt sich aus der gemessenen Kraft F [N] und der Querschnittsfläche der undeformierten Probe A_0 [mm^2] (Formel (6-6)).^[135]

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6-6)$$

Betrachtet man den linear-elastischen Bereich, erhält man den Elastizitätsmodul E . Dieser entspricht der Steigung der Hooke'schen Geraden (Formel (6-7)).^[135]

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (6-7)$$

6.3 Löslichkeitsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Löslichkeit der verwendeten Sophorolipide werden 0,145 mmol (100 mg) lactonisches diacetyliertes Sophorolipid (L-SL) bzw. 0,145 mmol (90,5 mg) acidisches deacetyliertes Sophorolipid (A-SL) in 1 bis 2 mL des jeweiligen Lösemittels gegeben und die Löslichkeit bei Raumtemperatur optisch begutachtet. Folgende Lösemittel werden verwendet: Aceton, Acetonitril, Chloroform, Cyclohexan, Dichlormethan, Diethylether, Dioxan, DMF, DMSO, Ethylacetat, Ethanol, Hexan, Isopropanol, MEK, Methanol, NMP, Petrolether, Tert. Butylether, THF, Toluol und VE-Wasser.

6.4 Synthese von L-SL-(Poly)Urethanen

6.4.1 Modellreaktionen mit Monoisocyanaten

In einem 100 mL Dreihalskolben werden 5 g (7,2 mmol) des lactonischen Sophorolipids (OH-Funktionalität = 4) eingewogen und in 50 mL Aceton gelöst. Die Reaktionen werden bei verschiedenen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen sowie bei verschiedenen Kennzahlen durchgeführt. Die genauen Parameter sind Tabelle 6-2 zu entnehmen. Die Versuche werden mit Phenylisocyanat und 1-Hexylisocyanat als Monoisocyanate durchgeführt.

Nach dem Aufheizen wurde die Inline-IR-Sonde in die Lösung eingetaucht und die Messung gestartet. Entsprechend der vorher festgelegten Kennzahl wird Monoisocyanat hinzugegeben und eine Probe für die NCO-Titration entnommen. Anschließend wird Katalysator mittels Eppendorf-Pipette in das Reaktionsgemisch gegeben. Weitere NCO-Titrationen werden in angemessenen Abständen durchgeführt.

Das Experiment wird beendet, wenn keine sichtbaren Veränderungen im IR-Spektrum und der NCO-Titration sichtbar sind oder alle NCO-Gruppen vollständig abreagiert sind.

Tabelle 6-2: Experimentelle Daten für die Reaktion von lactonischem Sophorolipid mit Monoisocyanaten.

Probenname	Monoisocyanat	Stoffmenge Monoisocyanat [mol]	Katalysatorkonzentration [ppm]*	Temperatur [°C]
LSL-HIC-S1	HIC	0,0316	DBTDL, 125	30
LSL-HIC-S2	HIC	0,0316	DBTDL, 125	50
LSL-HIC-S3	HIC	0,0316	DBTDL, 500	50
LSL-HIC-S4	HIC	0,0427	DBTDL, 500	50
LSL-PIC-S1	PIC	0,0316	DBTDL, 125	30

Probenname	Monoisocyanat	Stoffmenge Monoisocyanat [mol]	Katalysatorkonzentration [ppm]*	Temperatur [°C]
LSL-PIC-S2	PIC	0,0316	DBTDL, 125	50
LSL-PIC-S3	PIC	0,0316	DBTDL, 500	50
LSL-PIC-S4	PIC	0,0427	DBTDL, 500	50
LSL-PIC-S5	PIC	0,1423	DBTDL, 500	50

*bezogen auf Stoffmenge OH-Gruppen

6.4.2 Modellreaktionen von L-SL mit Diisocyanaten

Die Umsetzung von lactonischem Sophorolipid 5 g (7,2 mmol) mit Diisocyanaten wird weitestgehend analog zu Abschnitt 6.5.1 durchgeführt. Die Reaktionen werden bei 50 °C und mit 500 ppm Katalysator, jedoch bei verschiedenen Kennzahlen, durchgeführt. Die genauen Parameter sind Tabelle 6-3 zu entnehmen. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck werden durchsichtige glasartige Feststoffe erhalten.

Tabelle 6-3: Experimentelle Daten für die Reaktion von lactonischem Sophorolipid mit Diisocyanaten in Aceton, bei $T = 50\text{ °C}$.

Probenname	Diisocyanat-Komponente	Kennzahl	Stoffmenge Diisocyanat [mol]	Katalysatorkonzentration [ppm]*
LSL-HDI-S1	HDI	1,1	0,0158	DBTDL, 500
LSL-HDI-S2	HDI	0,5	0,0072	DBTDL, 500
LSL-IPDI-S1	IPDI	1,1	0,0158	DABCO, 1450
LSL-IPDI-S2	IPDI	1,1	0,0158	DBTDL, 500

*bezogen auf Stoffmenge OH-Gruppen

6.4.3 Modellreaktionen zur Uretidion-Bildung

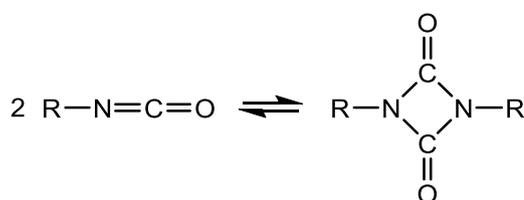


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Uretidionbildung von Monoisocyanaten.^[80]

Zur Untersuchungen der Uretidionbildung von Monoisocyanaten werden in einem 100 mL Dreihalskolben in 50 mL Aceton auf 50 °C erhitzt und anschließend 0,0316 mol Phenylisocyanat bzw. 1-Hexylisocyanat hinzugegeben. Die automatische Messung mittels Inline-IR-

Sonde wird gestartet, eine Probe für die NCO-Titration entnommen und anschließend 500 ppm DBTDL hinzugegeben. Weitere Proben für die NCO-Titration werden in angemessenen Abständen entnommen.

6.5 Kinetische Untersuchungen

6.5.1 Kinetische Untersuchungen von L-SL mit Isocyanaten

In einem 100 mL Dreihalskolben werden 5 g (7,2 mmol) des lactonischen Sophorolipids (OH-Funktionalität = 4) eingewogen und in 50 mL Aceton gelöst. Die Reaktionen werden bei $T = 50\text{ °C}$ und mit einer Katalysatorkonzentration von 500 ppm DBTDL durchgeführt. Die Kennzahl beträgt bei allen Reaktionen 1,1. Die genauen Parameter sind Tabelle 6-4 zu entnehmen. Als Isocyanat-Komponenten werden Phenylisocyanat und 1-Hexylisocyanat als Monoisocyanate sowie Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat als Diisocyanate verwendet.

Nach dem Aufheizen wird die Inline-IR-Sonde in die Lösung eingetaucht und die Messung gestartet. Entsprechend der vorher festgelegten Kennzahl wird die entsprechende Isocyanat-Komponente hinzugegeben und eine Probe für die NCO-Titration entnommen. Anschließend werden 500 ppm Katalysator mittels Eppendorf-Pipette in das Reaktionsgemisch gegeben. Weitere NCO-Titrationsen werden in angemessenen Abständen durchgeführt. Das Experiment wird beendet, wenn keine sichtbaren Veränderungen im IR-Spektrum und der NCO-Titration sichtbar sind oder alle NCO-Gruppen vollständig abreagiert sind.

Tabelle 6-4: Experimentelle Daten für die kinetischen Untersuchungen von lactonischem Sophorolipid mit Isocyanaten ($T = 50\text{ °C}$, Aceton, 500 ppm DBTDL, KZ = 1,1).

Probenname	Monoisocyanat	Stoffmenge Monoisocyanat [mol]
LSL-PIC	PIC	0,0632
LSL-HIC	HIC	0,0632
LSL-HDI	HDI	0,0316
LSL-IPDI	IPDI	0,0316

6.5.2 Kinetische Untersuchungen von Polyesterdiol mit Isocyanaten

Untersuchungen mit Diisocyanaten

In einem 250 mL Dreihalskolben werden 10 g (4,4 mmol) des Polyesterdiols (PE225B, Poly(1,4-butylen)adipat, $M = 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) eingewogen und in 50 mL Aceton gelöst. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 50 °C werden 0,82 g (4,9 mmol) HDI mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben und eine Probe für die NCO-Titration entnommen. Anschließend werden 500 ppm DBTDL hinzugegeben. Weitere NCO-Titrations werden in angemessenen Abständen durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wird das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde als durchsichtige hochviskose Masse erhalten.

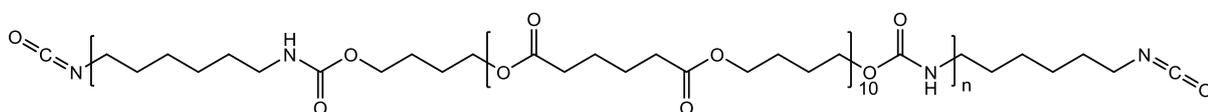


Abbildung 6-2: Struktur des NCO-terminierten Polyesterpolyurethans (PE225B+HDI).

PE-HDI-1,1

GPC	$M_n = 10230 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 56600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 5,53
FT-IR (ATR)	3412,72 (w), 2926,43 (mit), 2855,01 (mit), 1743,12 (st),
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	1453,18 (w), 1367,61 (mit), 1231,56 (st), 1167,41 (mit),
	1073,53 (st), 1034,06 (st), 602,18 (w)

Untersuchungen mit Monoisocyanaten

In einem 250 mL Dreihalskolben werden 22,5 g (10 mmol) des Polyesterdiols (PE225B, Poly(1,4-butylen)adipat, $M = 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) eingewogen und in 80 mL Aceton gelöst. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 50 °C werden 2,8 g (22 mmol) HIC bzw. 2,8 g (22 mmol) PIC mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben und eine Probe für die NCO-Titration entnommen. Anschließend werden 500 ppm DBTDL hinzugegeben. Weitere NCO-Titrations werden in angemessenen Abständen durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wird das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wird als durchsichtige hochviskose Masse erhalten.

6.5.3 Kinetische Untersuchungen von Mischsystemen aus PE225B und L-SL

In einem 250 mL Dreihalskolben werden 16,42 g (7 mmol) des Polyesterdiols (PE225B, und 5 g (7 mmol) L-SL eingewogen und in 80 mL Aceton gelöst. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 50 °C wird 6,1 g HIC bzw. 5,7 g (0,048 mol) PIC mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben und eine Probe für die NCO-Titration entnommen. Anschließend werden 500 ppm DBTDL hinzugegeben. Weitere NCO-Titrations werden in angemessenen Abständen durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wird das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.6 Synthese von „Misch-PUs“ mit L-SL

6.6.1 L-SL, PE225B, HDI Variationen KZ = 0,5

Für die Synthese von Polyurethanen aus L-SL und PE225B (Polyesterdiol, $M = 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit HDI, bei einer Kennzahl von 0,5, werden in einem Mehrhalsrundkolben die in Tabelle 6-5 angegebenen Mengen L-SL und PE225 B eingewogen, in Aceton gelöst und in einem Ölbad auf 50 °C erhitzt. Anschließend wird HDI mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Der Reaktionsfortschritt wird mittels NCO-Titration verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch als Film (Rakel: 2000 μm) auf eine Teflonplatte aufgebracht und das Aceton bei Raumtemperatur verdampft. PE-HDI-0%LSL, PE-HDI-10%LSL, PE-HDI-20%LSL und PE-HDI-100%LSL werden als weiße brüchige Filme erhalten. PE-HDI-50%LSL und PE-HDI-70%LSL werden als weißer fester Film erhalten.

Tabelle 6-5: KZ = 0,5, in 50 mL Aceton, mit 500 ppm DBTDL bezogen auf Hydroxyl-Gruppen bei 50 °C.

Probenname	mol% L-SL	mol% PE 225B	n(L-SL) [mol]	n(PE 225B) [mol]	n(HDI) [mol]
PE-HDI-0%LSL	-	100	-	0,0222	0,0110
PE-HDI-10%LSL	10	90	0,0022	0,0200	0,0122
PE-HDI-20%LSL	20	80	0,0050	0,0200	0,0150
PE-HDI-50%LSL	50	50	0,0178	0,0178	0,0263
PE-HDI-70%LSL	70	30	0,0100	0,0235	0,0285
HDI-100%LSL	100	-	0,0073	-	0,0073

Die Charakterisierung der entstandenen festen Polyurethane erfolgt mittels GPC-, DSC- und IR-Messungen.

PE-HDI-0LSL-0,5

GPC	$M_n = 4818 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 13920 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 2,89
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3388,00 (w), 2953,43 (mit), 2873,30 (w), 1725,01 (st), 1525,25 (w), 1461,80 (w), 1368,07 (mit), 1255,61 (st), 1159,49 (st), 1063,76 (mit), 957,11 (mit), 734,04 (mit), 583,77 (w), 528,16 (w)
DSC	$T_M = 47,51 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_C = 29,17 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	92,3

PE-HDI-10%LSL-0,5

GPC	$M_n = 4459 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 13940 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 3,13
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3385,57 (w), 2950,77 (mit), 2873,55 (w), 1723,93 (st), 1525,20 (w), 1464,15 (w), 1369,16 (mit), 1257,16 (st), 1162,27 (st), 1065,16 (mit), 957,95 (mit), 734,95 (mit), 584,34 (w), 524,66 (w)
DSC	$T_M = 41,39 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_C = 25,87 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	80,8

PE-HDI-20%LSL-0,5

GPC	$M_n=4351 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w=16991 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 3,91
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3390,86 (w), 2942,55 (mit), 2872,62 (w), 1725,92 (st), 1527,12 (w), 1460,99 (mit), 1368,16 (mit), 1255,99 (st), 1161,86 (st), 1063,76 (mit), 957,91 (mit), 733,67 (mit), 733,67 (mit), 528,82 (w)
DSC	$T_G = -$; $T_M = 40,65 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_C = 23,56 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	70,4

PE-HDI-50%LSL-0,5

GPC	$M_n = 3886 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 22710 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PDI: 5,84$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3393,12 (w), 2954,25 (mit), 2873,70 (w), 1724,22 (st), 1526,71 (w), 1463,22 (w), 1368,68 (mit), 1256,19 (st), 1161,18 (st), 1064,74 (mit), 957,56 (mit), 734,77 (mit), 585,11 (w), 524,81 (w)
DSC	$T_M = 42,57 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_C = -8,97 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	55,6

PE-HDI-70%LSL-0,5

GPC	$M_n = 3428 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 24550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PDI: 7,16$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3367,65 (w), 2930,35 (mit), 2857,65 (w), 1726,89 (st), 1528,87 (mit), 1460,67 (mit), 1367,33 (mit), 1238,27 (st), 1165,42 (st), 1064,82 (st), 958,69 (mit), 733,56 (mit), 600,18 (w), 529,37 (w)
DSC	$T_G = -$; $T_M = -$; $T_C = -$
Shore Härte A	52,2

HDI-100%LSL-0,5

GPC	$M_n = 2104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 8152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PDI: 3,88$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3360,98 (w), 2925,77 (mit), 2854,21 (w), 1742,16 (st), 1530,92 (mit), 1459,50 (mit), 1365,92 (mit), 1229,29 (st), 1117,74 (st), 1030,82 (st), 916,95 (mit), 768,85 (mit)
DSC	$T_G = 46,22 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_M = -$; $T_C = -$
Shore Härte A	nicht messbar.

6.6.2 Kennzahl-Variation PE-HDI-10%LSL

Für die Synthese von Polyurethan aus 10 mol% L-SL und 90 mol% PE225B mit HDI werden in einem Mehrhalsrundkolben 0,0022 mol L-SL und 0,0200 mol PE225B in Aceton gelöst und in einem Ölbad auf 50 °C erhitzt. Anschließend wird HDI mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Die genauen Mengen sind in Tabelle 6-6 aufgeführt.

Der Reaktionsfortschritt wird mittels NCO-Titration verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch als Film (Rakel: 2000 µm) auf eine Teflonplatte aufgebracht und das Aceton bei Raumtemperatur verdampft. $KZ = 0,5$ und $0,7$ ergeben brüchige Filme. Die Produkte mit $KZ = 1,1$ und $0,9$ werden als weiße sehr feste Filme erhalten. PE-HDI-10%LSL-1,0 lässt sich nicht aus dem Reaktionskolben entfernen, ist durchsichtig und von gelartiger Konsistenz.

Tabelle 6-6: Variation PE-HDI-10%LSL bei verschiedenen Kennzahlen, in 50 mL Aceton, mit 500 ppm DBTDL bei 50°C.

Probenname	n(HDI) [mol]
PE-HDI-10%LSL-0,5	0,0123
PE-HDI-10%LSL-0,7	0,0172
PE-HDI-10%LSL-0,9	0,0220
PE-HDI-10%LSL-1,0	0,0245
PE-HDI-10%LSL-1,1	0,0270

PE-HDI-10%LSL-0,5

GPC	$M_n = 3752 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 26730 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PDI: 7,12$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]	3385,57 (w), 2950,76 (mit), 2873,55 (w), 1723,92 (st), 1525,20 (mit), 1464,15 (mit), 1369,12 (mit), 1257,14 (st), 1162,27 (st), 1065,08 (mit), 957,92 (mit), 735,00 (mit), 584,29 (w)
DSC	$T_M = 41,44 \text{ °C}$, $T_C = 25,86 \text{ °C}$
Shore Härte A	80,8

PE-HDI-10%LSL-0,7

GPC	$M_n = 6366 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 23300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PDI: 3,66$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3392,14 (w), 2943,80 (mit), 2872,56 (w), 1725,61 (st), 1526,53 (w), 1460,88 (mit), 1368,61 (mit), 1256,74 (st), 1163,68 (st), 1064,02 (mit), 957,56 (mit), 733,43 (mit), 582,43 (w)
DSC	$T_M = 43,48 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_C = 25,62 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	81,3

PE-HDI-10%LSL-0,9

GPC	$M_n = 4083 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 37370 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $PDI: 9,15$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3384,18 (w), 2944,22 (mit), 2872,92 (w), 1725,77 (st), 1526,06 (w), 1461,27 (mit), 1367,96 (mit), 1255,41 (st), 1160,03 (st), 1063,49 (mit) 957,65 (mit), 733,92 (mit), 583,19 (w)
DSC	$T_M = 47,80 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_C = 15,56 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	83,5

PE-HDI-10%LSL-1,1

GPC	Nicht bestimmbar
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3383,31 (w), 2943,79 (mit), 2872,78 (w), 1726,00 (st), 1527,25 (mit), 1461,20 (mit), 1367,98 (mit), 1255,54 (st), 1161,00 (st), 1063,44 (mit), 957,92 (mit), 734,05 (mit), 582,50 (w)
DSC	$T_M = 45,81 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_C = 11,68 \text{ }^\circ\text{C}$
Shore Härte A	84,4

6.6.3 PE-HDI-10%LSL-0,5 Prepolymerisation

Für die Synthese von Polyurethanen aus L-SL und PE225B mit HDI, bei einer Kennzahl von 0,5, werden in einem Mehrhalsrundkolben 0,0022 mol L-SL in 10 mL Aceton gelöst und in einem Ölbad auf 50 °C erhitzt. Anschließend wird 0,012 mol HDI mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben. 500 ppm DBTDL wird hinzugegeben. Nach 30 min wird eine Probe zur NCO-Titration entnommen (5,94 %NCO). Parallel wird 0,02 mol PE225B in Aceton gelöst und nach 35 min zu der Reaktionsmischung gegeben. Der Reaktionsfortschritt wird mittels NCO-Titration verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch als Film (Rakel: 2000 µm) auf eine Teflonplatte aufgebracht und das Aceton bei Raumtemperatur verdampft. Das Produkt wird als weißer brüchiger Film erhalten.

PE-HDI-10%LSL-0,5prep

GPC	$M_n = 2972 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_w = 13550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]	3389,60 (w), 2954,05 (mit), 2872,97 (w), 1725,88 (st), 1526,63 (w), 1461,35 (mit), 1367,93 (mit), 1255,59 (st), 1159,79 (st), 1062,91 (mit), 956,98 (mit), 733,94 (mit), 583,04 (w), 527,82 (w)
DSC	$T_M = 39,66 \text{ °C}; T_C = 23,07 \text{ °C}$
Shore Härte A	81,6

6.7 Synthese von A-SL

Für die Synthese von offenkettigem, deacetyliertem Sophorolipid (A-SL), wird L-SL mit einer Reinheit von ca. 97 % in 5 molarer Natriumhydroxidlösung bei 80 °C gelöst. Dazu wird so lange 5 M NaOH hinzugegeben, bis keine Änderung mehr im pH-Wert beobachtet werden kann. Mit Salzsäure wird der pH-Wert auf 3,5 eingestellt und das Produkt bei 7 °C auskristallisiert. Das Produkt wird abgenutscht und mittels Lyophilisierung getrocknet. Es wird ein weißes pulverförmiges Produkt (A-SL) erhalten. Die Identifizierung erfolgt mittels HPLC-MS, IR- und GPC-Messungen.

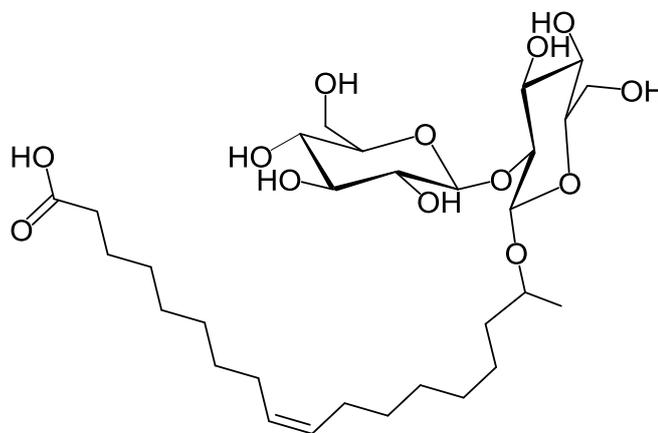


Abbildung 6-3: Offenkettiges, deacetyliertes Sophorolipid (A-SL)

A-SL

	$C_{30}H_{54}O_{13}$ (622,75 g·mol ⁻¹)
Ausbeute:	89,2 %
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]	3324,11 (mit), 2920,80 (mit), 2851,46 (mit), 1725,77 (mit), 1558,93 (w), 1154,93 (mit), 1070,56 (st), 1018,99 (st), 894,28 (mit), 643,18 (mit), 511,71 (mit)
HPLC	10 min
GPC	$M_n = 527$ g·mol ⁻¹ ; $M_w = 657$ g·mol ⁻¹ ; $PDI: 1,25$

6.8 Synthese von Hydroxyfettsäure

6.8.1 Synthese von (ω -1)HFA nach Rau. et. al.

Für die Synthese von (ω -1)HFA nach Rau et. al.^[94] wird zunächst 7,2 mmol L-SL in einem 100 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Ölbad, in 50 mL 1,4-Dioxan unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird 30 mL 2 M Salzsäure hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wiederum auf 60°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird eine Probe entnommen und mittels HPLC-ELSD vermessen, um die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu ermitteln. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 48 h wird erneut eine Probe entnommen und vermessen. Das Lösemittel wird nicht entfernt.

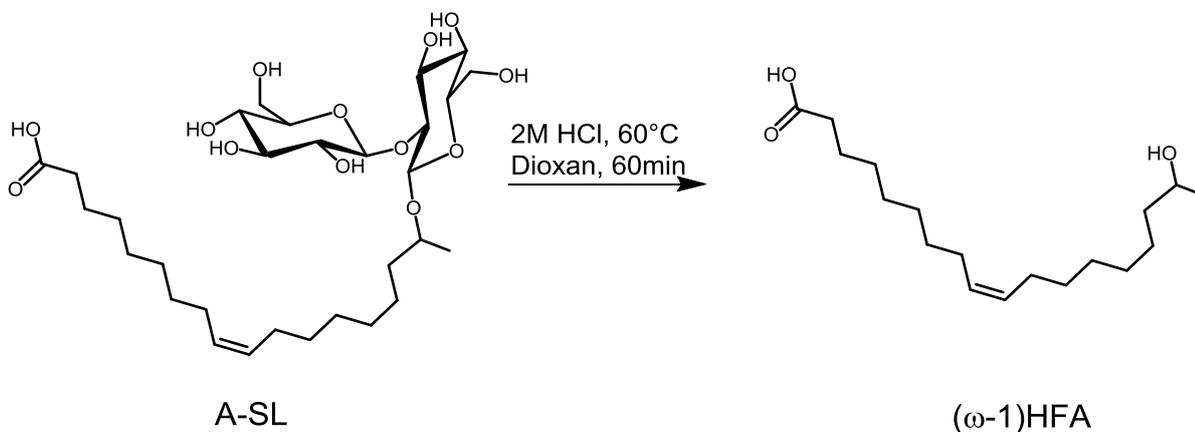


Abbildung 6-4: Schematische Reaktionsgleichung von A-SL in Dioxan, mit 2 M HCl bei $T = 60\text{ °C}$, $t = 60\text{ min}$, zu (ω -1)HFA.

6.8.2 Synthese von (ω -1)HFA

Für die Synthese von (ω -1)HFA wird lactonisches Sophorolipid als Ausgangsstoff verwendet, das wiederum über Fermentation mittels des Hefe-Stammes *Starmerella bombicola* hergestellt wird. Die Öffnung des Lactonrings wird wie in Abschnitt 6.7 beschrieben durchgeführt.

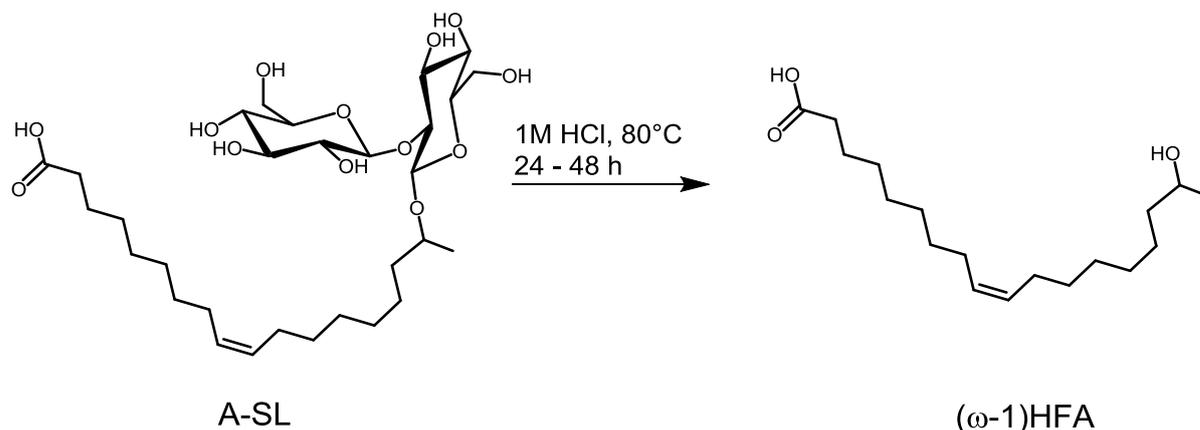


Abbildung 6-5: Schematische Reaktionsgleichung von A-SL mit 1 M HCl bei $T = 80\text{ °C}$, $t = 24$ bis 48 h, zu (ω -1)HFA.

Von dem entstandenen deacetylierten acidischen Sophorolipid werden in einem 100 mL Rundkolben 8 mmol eingewogen und in 50 mL 1 molarer Salzsäure gelöst. Die Reaktion wird bei 80 °C unter Rühren durchgeführt. Während der Reaktion verändert sich das Aussehen der Reaktionsmischung von einer klaren Lösung über eine trübe Lösung mit sichtbaren Partikeln hin zu einem zweiphasigen System mit sichtbaren gelblichen Öltröpfchen. Der Reaktionsfortschritt wird mittels HPLC-Messungen überwacht.

Anschließend wird mittels Natronlauge der pH-Wert auf 3,5 eingestellt und eine flüssig-flüssig-Extraktion (dest. $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$) durchgeführt. Das überschüssige Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt ist gelblich ölig (Ausbeute: 83,5 %).

Für die anschließende Esterspaltung wird 5 molare Natronlauge bei 80 °C verwendet und für ca. 16 h gerührt. Es folgt eine erneute flüssig-flüssig-Extraktion (dest. $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$). Das überschüssige Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Erhalten wird eine bräunlich ölige Flüssigkeit.

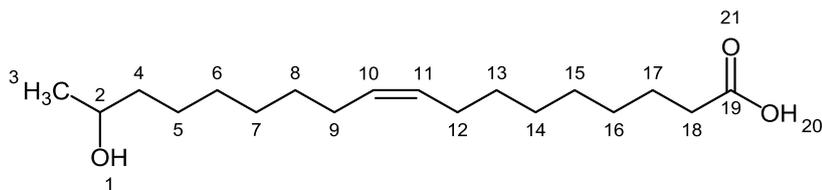


Abbildung 6-6: 17-Hydroxyoctadec-9-ensäure ((ω -1)Hydroxyfettsäure, (ω -1)HFA).

(ω -1)HFA

	$C_{18}H_{34}O_3$ (298,47 $g \cdot mol^{-1}$)
Ausbeute:	54,3 %
1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]	5,40-5,28 (m, 2H, H-9, H-10), 3,81 (m, 1H, H-17), 2,34 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, H-2), 2,07-1,96 (m, 4H, H-8, H-11), 1,69-1,52 (m, 3H, H-3, H-16), 1,43 (d, $J = 3,7$ Hz, 3H, H-15), 1,37-1,22 (m, 19H, H-6 bis H-6, H-12 bis H-14), 1,19 (dd, $J = 6,1, 1,4$ Hz, 3H, H-18)
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]	178,66 (1C, C-19), 129,85 (2C, C-10, C-11), 68,33 (1C, C-2), 39,25 (1C, C-4), 34,78 (1C, C-18), 29,69-28,99 (7C, C-6 bis C-8, C-13 bis C-16), 27,19 (2-C, C-9, C-12), 25,75 (1C, C-5), 24,73 (1C, C-17), 23,43 (1C, C-3)
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3396,47 (w), 3004,08 (w), 2924,46 (st), 2853,50 (st), 1709,12 (st), 1459,68 (mit), 1374,78 (mit), 1242,62 (mit), 1191,44 (mit), 1081,07 (mit), 754,12 (st)
HPLC:	40 min (Monomer), 89 min (Dimer)
Hydroxylzahl:	237
Säurezahl:	86,13

6.8.3 Synthese von ω HFA

Für die Synthese von ω HFA werden diacetylierte acidische Sophorolipide (AcA-SL) verwendet, die wiederum über Fermentation mittels des Stammes *Candida kuoi* hergestellt werden. Die Reinheit des Eduktes beträgt 86,5 %. Für die Synthese der Hydroxyfettsäure (ω HFA) wird in einem 250 mL Rundkolben 20 g des AcA-SLs eingewogen und mit 200 mL 1 molarer Salzsäure versetzt. AcA-SL löst sich nicht vollständig, bräunlicher Feststoff verbleibt im Reaktionsgemisch. Die Hydrolyse wird bei 80 °C für ca. 48 h unter Rühren durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels HPLC-Messungen überwacht.

Anschließend wird mittels Natronlauge der pH-Wert auf 3,5 eingestellt und eine flüssig-flüssig-Extraktion (dest. H₂O/CHCl₃) durchgeführt. Das überschüssige Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, die sichtbare kleine Feststoffpartikel und weitere Phasen enthält.

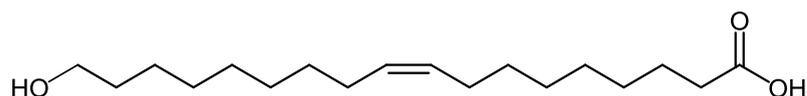


Abbildung 6-7: 18-Hydroxyoctadec-9-ensäure (ω Hydroxyfettsäure, ω HFA).

ω HFA

	$C_{18}H_{34}O_3$ (298,47 g·mol ⁻¹)
Ausbeute	2,3 %
HPLC	Monomer (42 min)
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]	3411,71 (w), 3017,40 (w), 2925,83 (mit), 2854,54 (mit), 1711,22 (mit), 1461,98 (mit), 1360,90 (mit), 1215,08 (mit), 702,35 (st), 666,73 (mit)
GPC:	$M_n = 814$ g·mol ⁻¹ ; $M_w = 1455$ g·mol ⁻¹ ; $PDI = 1,79$

Für die anschließende Esterspaltung wird 5 molare Natronlauge bei 80 °C verwendet und für ca. 16 h gerührt. Es folgte eine erneute flüssig-flüssig-Extraktion (dest. H₂O/CHCl₃). Das überschüssige Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Erhalten wird eine bräunlich ölige Flüssigkeit.

6.9 Synthese von Hydroxyl-terminiertem Hydroxyfettsäure-Polyester

6.9.1 Prekondensation

Für die Synthese des Hydroxyfettsäure-Polymers wird ein Mehrhalsrundkolben, ausgestattet mit Destillationsbrücke und Auffangkolben, verwendet. Zum Aufheizen dient ein Öl-Bad mit einer Heiz-Rühr-Einheit und einem Temperaturfühler. Die Temperatur wird automatisch geregelt.

Monomere Hydroxyfettsäure wird bei ca. 500 U/min und 180 °C unter Stickstoffatmosphäre prekondensiert. Als Katalysator wurde Zinnchlorid in THF verwendet.

Nach dem Erreichen des nach Carothers^[53] berechneten Molekulargewichts wird ein 10-facher Überschuss an linearem Diol hinzugegeben, um einen Hydroxyl-terminierten Polyester zu erhalten und Kettenverlängerung zu verhindern. Versuche werden mit 1,4-Butandiol (BDO) und Ethylenglykol (EG) als Diole durchgeführt. Nach Abschluss der Polymerisation wird der Druck mittels Membranvakuumpumpe auf 200 mbar gesenkt, um Diol-Reste zu entfernen. Das erhaltene Polymer wird im Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt. Es ist bräunlich und hochviskos.

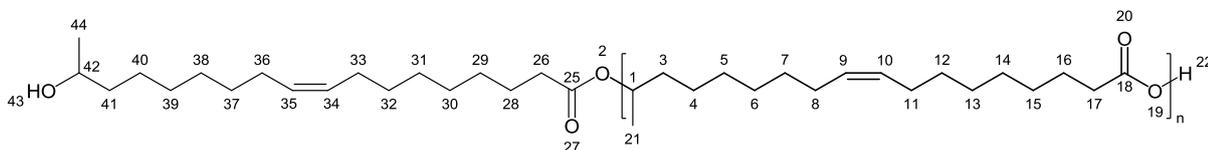


Abbildung 6-8: A/B-Hydroxyfettsäure-Polyester.

A/B-HFA-PES

¹H-NMR in CDCl₃ (ppm): 5,34 (m, H-9, H-10, H-34, H-35), 4,89 (q, $J = 6,4$ Hz, H-1), 3,85-3,76 (m, H-42), 2,34 (t, $J = 7,5$ Hz, H-17, H-25), 2,01 (s, H-8, H-11, H-33, H-36), 1,70- 1,52 (m, H-3, H-16, H-28, H-41), 1,42 (H-4, H-40), 1,30 (H-5 bis H-7, H-12 bis H-15, H-29 bis H-32, H-28 bis H-40), 1,19 (d, $J = 6,2$ Hz, H-44), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, H-21)

GPC $M_n = 2253 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 11450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI: 5,08$

HFA-PES-Pre-BDO

GPC (Hauptpeak) $M_n = 1923 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 3757 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, *PDI*: 1,95

HFA-PES-Pre-EG

GPC (löslicher Teil) $M_n = 2300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 5327 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, *PDI*: 1,98

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3298,20 (st), 2930,21 (mit), 2878,57 (mit), 1714,12 (w), 1645,35 (w), 1410,77 (mit), 1255,75 (mit), 1150,49 (mit), 1077,39 (st), 1026,88 (st), 879,91 (mit), 603,20 (mit)

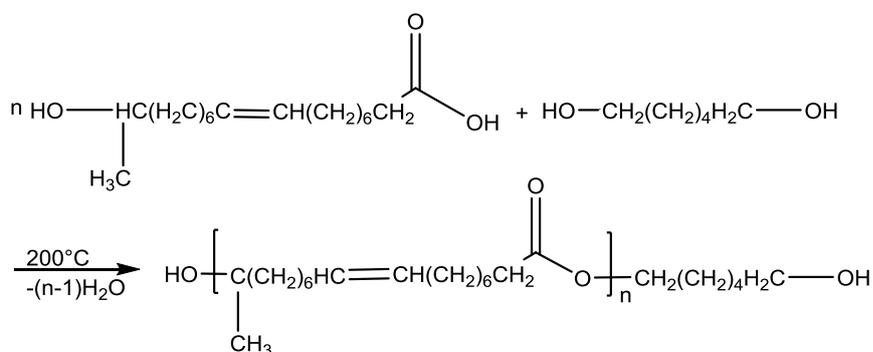
6.9.2 „One-Pot“-Synthese


Abbildung 6-9: Reaktionsgleichung der Polykondensation von (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol.

Die Synthese von OH-terminiertem Hydroxyfettsäure-Polyester wird, angelehnt an Nefzger et. al., durchgeführt.^[24] Es werden 0,03 mol Hydroxyfettsäure und 0,006 mol 1,6-Hexandiol in einem 100 mL Mehrhalsrundkolben vorgelegt. Dieser ist ausgestattet mit einer Vigreux-Kolonnen, Thermometer und Destillationsbrücke sowie einem Auffangkolben. Zum Aufheizen dient eine Heiz-Rühr-Einheit mit einem Temperaturfühler. Die Temperatur wird automatisch geregelt. Über einen Zeitraum von ca. 60 min wird das Reaktionsgemisch auf 200 °C erhitzt und entstehendes Wasser abdestilliert. Nach 8 h Reaktionszeit wird Zinnchlorid-Dihydrat hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Reaktion beendet, da sich ein dunkelbrauner bis schwarzer hochviskoser klebriger Klumpen bildet. Das erhaltene Produkt ist nicht in den im Labor verfügbaren Lösemitteln löslich.

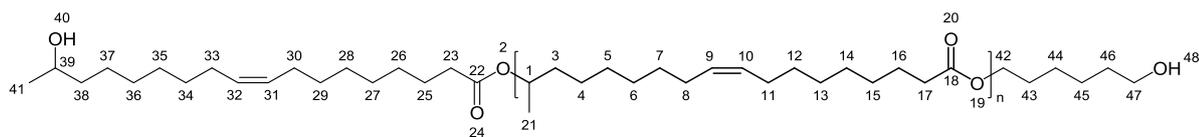


Abbildung 6-10: (ω -1)HFA-PES aus (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol.

(ω -1)HFA-PES1

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3003,13 (mit), 2924,14 (st), 2853,41 (mit), 1731,12 (st), 1461,10 (w), 1375,16 (w), 1243,21 (mit), 1174,42 (st), 1127,89 (mit), 965,79 (mit), 724,02 (w)
---	--

Reaktion ohne Katalysatorzugabe

Es werden 0,03 mol Hydroxyfettsäure und 0,006 mol 1,6-Hexandiol in einem 25 mL Mehrhalsrundkolben vorgelegt. Dieser ist ausgestattet mit einer Vigreux-Kolonnen, Thermometer und Destillationsbrücke, sowie einem Auffangkolben. Zum Aufheizen dient eine Heiz-Rühr-Einheit mit einem Temperaturfühler. Die Temperatur wird automatisch geregelt. Über einen Zeitraum von ca. 60 min wird das Reaktionsgemisch auf 200 °C erhitzt und entstehendes Wasser abdestilliert. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Reaktion beendet. Ein dunkelbrauner bis schwarzer hochviskose klebriger Klumpen bildet sich.

(ω -1)HFA-PES2

GPC (löslicher Anteil)	$M_n = 2083 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 15349 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI: 7,67$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:	3396,47 (w), 3004,08 (w), 2924,46 (st), 2853,50 (mit), 1709,12 (st), 1459,68 (mit), 1374,78 (mit), 1242,62 (mit), 1191,44 (mit), 1081,07 (mit), 937,30 (mit), 754,12 (st)

Verwendung eines Radikalfängers

Die Synthese wird analog zu der bereits beschriebenen „OnePot“-Synthese durchgeführt. Zusätzlich werden 0,042 mmol 4-tert-Butylcatechol als Radikalfänger hinzugegeben.

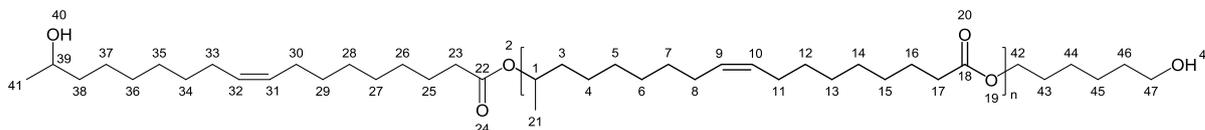


Abbildung 6-11: (ω -1)HFA-PES aus (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol.

(ω -1)HFA-PES3

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d ₈) δ [ppm]	5,33 (t, $J = 4,8$ Hz, H-9, H-10, H-31, H-32), 4,89-4,78 (m, H-1), 4,15-4,05 (m, H-42), 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, H-38), 2,31-2,16 (m, H-17, H-23), 2,03 (m, H-8, H-11, H-30, H-33), 1,72-1,45 (m, H's an C-Kette), 1,45-1,20 (m, 70H), 1,16 (d, $J = 6,2$ Hz, 7H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, THF-d ₈) δ [ppm]	172,30 (C-18, C-22), 129,54 (C-9, C-10, C-31, C-32), 69,85 (C-1), 66,87 (C-39), 63,47 (C-47), 35,92 (C-38), 34,04 (C-3), 33,66 (C-23, C-17), 29,69 (C36), 29,22-28,62 (C-12 bis C-14, C-5 bis C-8, C-27 bis C-29, C-34 bis C-36), 27,03 (C-8, C-11, C-30, C-33), 25,61-24,74 (C-16, C-25, C-37, C-45), 23,95 (C-41), 19,35 (C-21)
GPC	$M_n = 2367 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 99700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI: 42,13$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3349,82 (mit), 2929,84 (st), 2857,47 (st), 1726,17 (st), 1460,42 (mit), 1374,06 (mit), 1174,16 (mit), 1054,91 (st), 727,17 (w)
Säurezahl [mg KOH/g]	2,8

6.9.3 12-Hydroxystearinsäure-Polyester

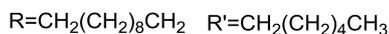
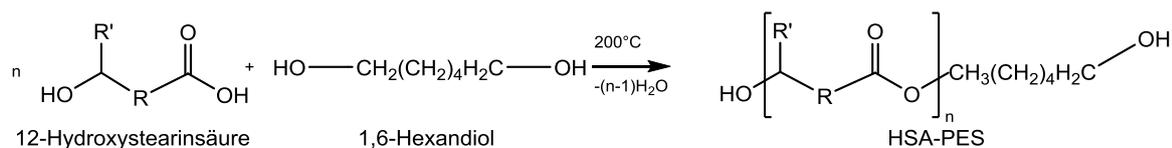


Abbildung 6-12: Schematische Reaktionsgleichung für die Polykondensationsreaktion von 12-Hydroxystearinsäure und 1,6-Hexandiol bei $T = 200^\circ\text{C}$.

Die Synthese von OH-terminiertem 12-Hydroxystearinsäure-Polyester wird in Anlehnung an Nefzger et. al. durchgeführt,^[24] Es werden 0,0167 mol 12-Hydroxystearinsäure und 0,0035 mol 1,6-Hexandiol in einem 20 mL Rundkolben vorgelegt, Dieser ist ausgestattet mit einer Vigreux-Kolonne, Thermometer und Destillationsbrücke, sowie einem Auffangkolben. Zum Aufheizen dient eine Heiz-Rühr-Einheit mit einem Temperaturfühler. Die Temperatur wird automatisch geregelt. Über einen Zeitraum von ca. 60 min wird das Reaktionsgemisch auf 200°C erhitzt und entstehendes Wasser abdestilliert. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es hat sich eine dunkelbraune hochviskose Flüssigkeit gebildet.

Da der Umsatz mit 1,6-HDO noch nicht vollständig ist, wird das Reaktionsgemisch unter Zugabe von Zinnchloridhydrat als Katalysator erneut auf 200°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 24 h wird ein Vakuum angelegt, um eventuell vorhandenes Reaktionswasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

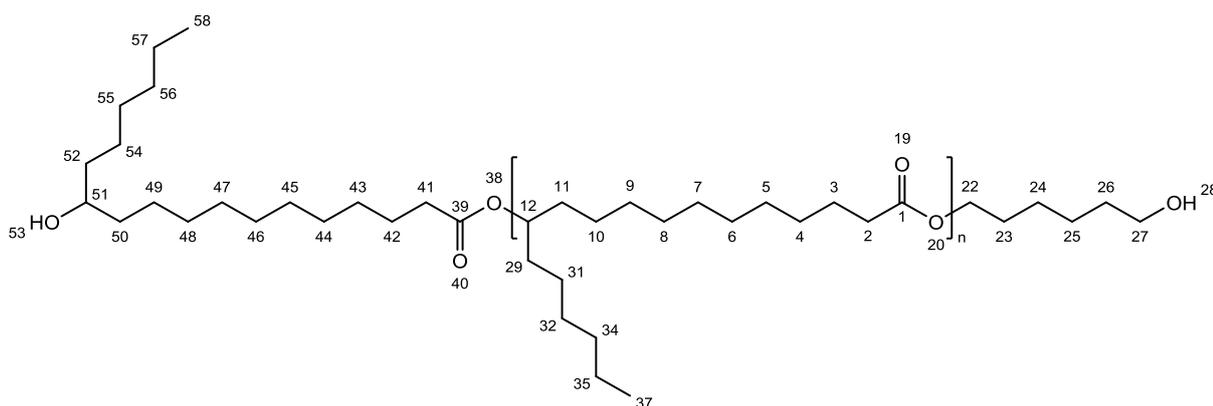


Abbildung 6-13: Strukturformel von HSA-PES.

HSA-PES

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF)	4,85 (m, $J = 6,2$ Hz, H-12), 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, H-22), δ [ppm] 3,41 (s, H-27), 3,25 (s, H-51), 2,24 (m, $J = 7,4, 3,1$ Hz, H-41, H-2), 1,59 (M, $J = 8,3, 5,2, 4,4$ Hz, H-42, H-3, H-23, H-26), 1,56-1,47 (m, H-52, H-50, H-43, H-29, H-11, H-4, H-24, H-25), 1,40-1,19 (m, H-54 bis H-57, H-43 bis H-49, H29 bis H-35, H-4 bis H-10), 0,89 (t, $J = 6,5$ Hz, H-58, H-37)
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, THF)	172,05 (C-39, C-1), 73,03 (C-12), 70,34 (C-51), 65,98 δ [ppm] (C-22), 63,45 (C-27), 37,91 (C-50, C-52), 34,21 (C-41), 34,03 (C-11, C-29), 31,79 (C-24, C-56), 29,90-28,63 (C-55, C-43 bis C-47, C-32, C-4 bis C-9), 25,80 (C-42, C-3, C-25), 24,90 (C-35, C-57), 13,47 (C-37, C-58)
GPC:	$M_n = 2205 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 5762 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI: 2,61$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm$^{-1}$]	3530,55 (w), 2922,37 (st), 2852,66 (st), 1731,32 (st), 1464,47 (mit), 1376,68 (w), 1174,74 (mit), 1110,95 (w), 722,85 (w)
DSC:	$T_G = -20,33 \text{ }^\circ\text{C}$
Säurezahl [mg KOH/g]	2,10

6.10 Synthese von (ω -1)HFA-PES-Polyurethan

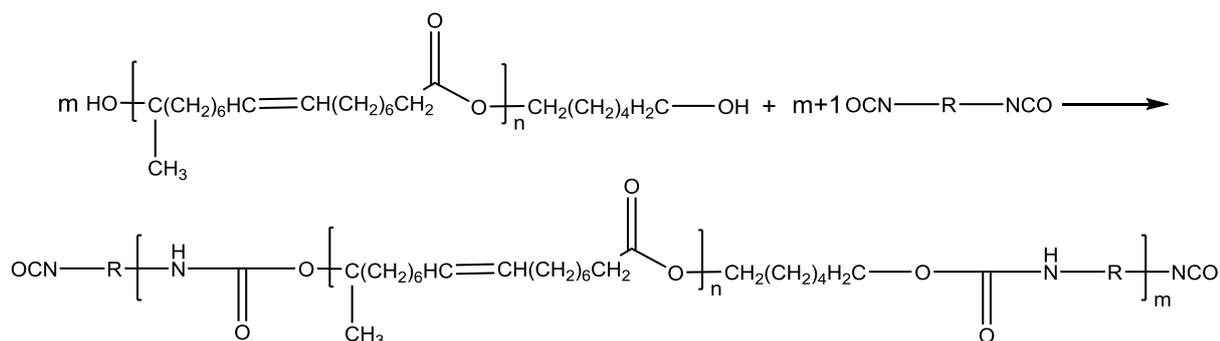


Abbildung 6-14: Reaktionsgleichung für die Reaktion von (ω -1)HFA-PES mit HDI zu HFA-PES-PU, Mit $R = C_6H_{12}$.

Für die Synthese von (ω -1)HFA-PES-Polyurethan werden 3,5 g des nach Abschnitt 6.8.2 (mit Radikalfänger, M_n (7 d in THF) = 1516 g·mol⁻¹) hergestellten Produktes in 25 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden 0,58 g HDI und 500 ppm DBTDL hinzugegeben. Nach 16 h wird der NCO-Gehalt titrimetrisch bestimmt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als dunkelbrauner gummiartiger Klumpen erhalten. Überschüssiges HDI wird mit einem Überschuss an einer 0,1 M Dibutylamin in Aceton Lösung zur Reaktion gebracht.

(ω -1)HFA-PES3-PU

GPC:	$M_n = 3532 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 772330 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI: 218,67$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]	3333,46 (mit), 3001,60 (w), 2925,22 (st), 2854,31 (st), 1732,24 (st), 1621,20 (mit), 1533,31 (st), 1459,10 (mit), 1372,68 (mit), 1233,89 (st), 1171,90 (st), 726,13 (mit), 590,04 (w)
DSC:	$T_G = -42,88 \text{ }^\circ\text{C}$

Eine Vergleichssynthese mit HSA-PES-PU wird analog durchgeführt. Es werden 3,5 g des synthetisierten HSA-PES (M_n (7 d in THF) = 1862 g·mol⁻¹) in 25 mL gelöst. Anschließend werden 0,47 g HDI und 500 ppm DBTDL hinzugegeben. Nach 16 h wird der NCO-Gehalt titrimetrisch bestimmt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als dunkelbraunes Öl erhalten. Überschüssiges HDI wird mit einem Überschuss an einer 0,1 M Dibutylamin in Aceton Lösung zur Reaktion gebracht.

HSA-PES-PU

GPC:	$M_n = 4196 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 11526 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI: 2,75$
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	3337,33 (w), 2923,01 (st), 2853,28 (st), 1730,60 (st), 1621,42 (mit), 1528,19 (mit), 1461,21 (mit), 1374,99 (w), 1246,48 (mit), 1172,74 (st), 722,96 (w)
DSC	$T_G = -18,85 \text{ }^\circ\text{C}$

6.11 Synthese von A/B-Polyurethanen *via* Curtius-Umlagerung

6.11.1 Azid-Synthese

Für die Synthese von Hydroxyfettsäure-Polyurethanen *via* Curtius-Umlagerung wird zunächst 17-Hydroxyoctadec-9-enylazid synthetisiert und isoliert. Anschließend wird es zu einem AB-Polyurethan umgesetzt.^[147]

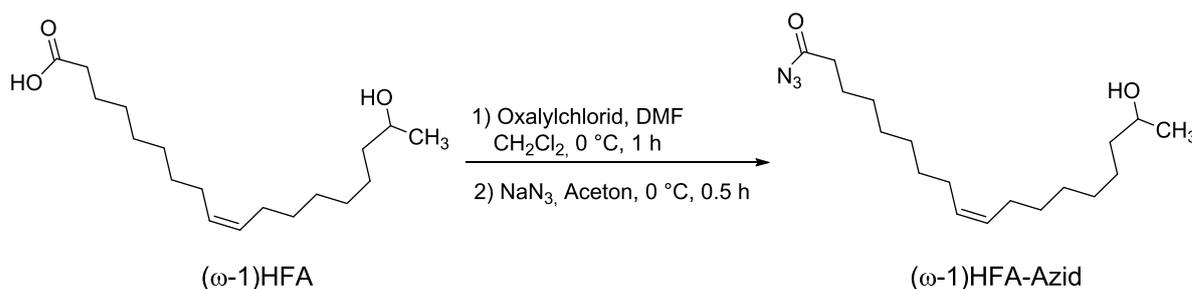


Abbildung 6-15: Schematische Reaktionsgleichung für die Reaktion von $(\omega\text{-1})\text{HFA}$ zu $(\omega\text{-1})\text{HFA-Azid}$ (17-Hydroxyoctadec-9-enylazid).^[147]

Für die Synthese des 17-Hydroxyoctadec-9-enylazids werden in einem 100 mL Rundkolben 2,50 mmol $(\omega\text{-1})\text{HFA}$ in 15 mL Dichlormethan vorgelegt. 3 mmol Oxalylchlorid und 0,03 mmol DMF werden hinzugefügt. Bis zur vollständigen Phasenänderung wird die Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Dies dauert ca. 1 h. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 10 mmol einer wässrigen Natriumazid-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Die Mischung wird weitere 3 h bei 0 °C gerührt. Es bilden sich drei Phasen. Die organische Phase wird entfernt und die wässrige Phase mit 40 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wird mit 3x30 mL Chloroform extrahiert. Die gesamte organische Phase wird mit 40 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, anschließend über Natriumdisulfat getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird quantitativ als gelbes Öl erhalten.^[147]

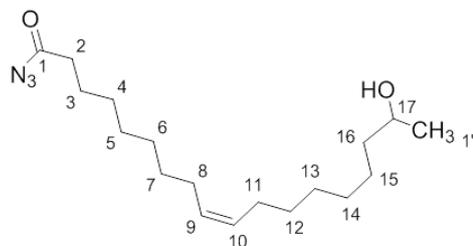


Abbildung 6-16: Strukturformel von (ω -1)HFA-Azid.

(ω -1)HFA-Azid^[147]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)	5,34 (t, $J = 11,71, 7,30$ Hz, 2H, H-9, H-10), 4,83 – 4,71 (m, 1H, H-OH), 3,72 (m, 1H, H17), 2,31 (t, $J = 7,53$ Hz, 1H, H-2), 2,01 (m, 4H, H-8, H-9), 1,68 – 1,57 (m, 2H, H-16), 1,49 – 1,37 (m, 4H, H-15, H-17), 1,18 (m, 16H, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14) 1,18 (d, $J = 6,18$ Hz, 3H, H-1')
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)	178,4 (1C, C-1), 130,0 (2C, C-9, C-10), 68,2 (1C, C-17), 39,3 (1C, C-16), 29,7,6 (1C, C-2), 29,2 (1C, C-14), 29,1 (2C, C-12, C-7), 29,0 (1C, C-5), 28,9 (1C, C-4), 27,2 (2C, C-8, C-11), 25,6 (1C, C-3), 25,2 (1C, C-15), 23,7 (1C- C1)
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]	3,334,80 (w), 2,925,88 (st), 2,853,89 (mit), 2,158,01 (w), 1,703,70 (st), 1,657,71 (st), 1,367,75 (mit), 1,287,77 (w), 1,167,79 (mit), 1,063,81 (mit), 975,83 (w), 831,85 (w), 721,47 (w)

6.11.2 Polyurethan-Synthese

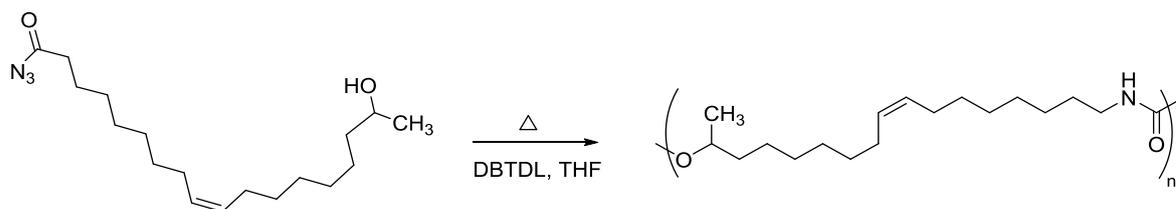


Abbildung 6-17: Schematische Reaktionsgleichung für die Reaktion von (ω -1)HFA-Azid zu (ω -1)HFA-PU.^[147]

Für die Polyurethansynthese werden in einem 100 mL Rundkolben 2,5 mmol des 17-Hydroxyoctadec-9-enoylazids in 1 mL THF unter Stickstoff vorgelegt und für verschiedene Reaktionszeiten gerührt (s. Tabelle 6-7). Für FT-IR- und GPC-Messungen werden Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen. Das entstandene Polyurethan kann nicht isoliert werden.

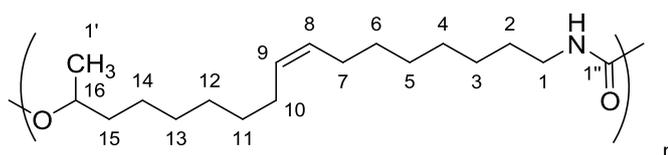


Abbildung 6-18: Wiederholungseinheit von (ω -1)HFA-PU.

(ω -1)HFA-PU^[147]

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	3,305,79 (w), 2,929,64 (mit), 2,852,98 (mit), 2,265,25 (w), 1,793,01 (w), 1,720,44 (st), 1,537,48 (w), 1,459,80 (mit), 1,238,00 (w), 1,166,43 (w), 1,060,14 (st), 896,59 (w), 727,94 (w)
---	--

Tabelle 6-7: Experimentelle Bedingungen und GPC der Synthese von Polyurethanen (ω -1)HFA-PU.^[147]

Nr.	T [°C]	Zeit [h]	M_n^a [g/mol]	M_w^a [g/mol]	PDI ^a (M_w/M_n)
Monomer	-	-	286	533	1,86
1 ^b	50	0,16	11,910	16,020	1,34
1 ^b (i)	50	0,5	13,180	19,380	1,47
1 ^b (ii)	50	1	13,900	19,650	1,41
1 ^b (iii)	50	2	14,450	19,990	1,38
1 ^b (iv)	50	4	14,030	23,910	1,70
1 ^{b,c} (v)	50	16	29,410	87,560	2,97
2 ^b	60	0,16	11,280	14,650	1,29
2 ^b (i)	60	0,5	14,280	27,740	1,59

Experimententeil

Nr.	T [°C]	Zeit [h]	M_n^a [g/mol]	M_w^a [g/mol]	PDI ^a (M_w/M_n)
2 ^b (ii)	60	1	15,030	21,750	1,45
2 ^b (iii)	60	2	18,030	31,840	1,77
2 ^{b,c} (iv)	60	4	23,620	56,480	2,39
2 ^{b,c} (v)	60	16	18,890	92,790	4,91
3 ^b	80	0,5	3,079	3,732	1,21
3 ^b (i)	80	1	3,139	4,591	1,46
3 ^b (ii)	80	2	4,191	5,832	1,39
3 ^b (iii)	80	4	4,207	6,253	1,48
3 ^b (iv)	80	7	4,858	7,675	1,58
4 ^{b,d}	60	16	11,650	18,710	1,61

^a aus GPC mit Polystyrol Kalibrierung, THF, ^b Entnommene Probe für FT-IR und GPC Analyse, ^c 10 µL DBTDL verwendet

7 Quellen

- [1] U. Meier-Westhues, *Polyurethane*, Lacke, Kleb- und Dichtstoffe, Vincentz Network, Hannover, **2007**.
- [2] B. Müller; W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*, Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis, Vincentz, Hannover, **2004**.
- [3] G. Oertel; L. Abele, *Polyurethane*, 3. Aufl., Hanser, München, **1993**.
- [4] Erfinder nicht genannt, I.G. Farbenindustrie AG, *Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen*, 1942, Patent Nr. DRP 728 981
- [5] O. Bayer, *Angew. Chem.*, **1947**, 59, 9, 257–288.
- [6] K. Uhlig, *Polyurethan-Taschenbuch*, 2. Aufl., Hanser, München, Wien, **1999**.
- [7] A. Noreen; K.M. Zia; M. Zuber; S. Tabasum; A.F. Zahoor, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 91, 25–32.
- [8] H. Cramail; A. Boyer; C. Epoune Lingome; G. Alfos; E. Cloutet; Y. Queneau; S. Moebis, *Preparation of Polyurethanes and Polyesters from Glycolipid Type Compounds*, 2014, Patent Nr. US20140235814A1
- [9] J. van Beilen, Y. Poirier, Prospects for bio-polymer production in plants, *Green Gene Technology*, Springer Verlag, Berlin, **2007**.
- [10] H.S. Wool; R.P. Sun, *Bio-Based Polymers and Composites*, Academic Press, London, **2005**.
- [11] A.J. Ragauskas; C.K. Williams; B.H. Davison; G. Britovsek; J. Cairney; C.A. Eckert; W.J. Frederick; J.P. Hallett; D.J. Leak; C.L. Liotta; J.R. Mielenz; R. Murphy; R. Timpler; T. Tschaplinski, *Science*, **2006**, 311, 5760, 484–489.
- [12] T. Debuissy; E. Pollet; L. Avérous, *Eur. Polym. J.*, **2017**, 87, 84–98.
- [13] J. Guan; M.S. Sacks; E.J. Beckman; W.R. Wagner, *J. Biomed. Mater. Res. B.*, **2002**, 61, 3, 493–503.
- [14] D.W. Develter; L.M. Laurysen, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2010**, 112, 6, 628–638.
- [15] B.M. Dolman; C. Kaisermann; P.J. Martin; J.B. Winterburn, *Process Biochem.*, **2017**, 54, 162–171.

- [16] I.N. van Bogaert; K. Saerens; C. de Muynck; D. Develter; W. Soetaert; E.J. Vandamme, *Appl. Micorbiol. Bitotechnol.*, **2007**, *76*, 1, 23–34.
- [17] N.P. Price; K.J. Ray; K.E. Vermillion; C.A. Dunlap; C.P. Kurtzman, *Carbohydr. Res.*, **2012**, *348*, 33–41.
- [18] A. Daverey; K. Pakshirajan, *Colloids Surf., B*, **2010**, *79*, 1, 246–253.
- [19] P. Jiménez-Peñalver; M. Castillejos; A. Koh; R. Gross; A. Sánchez; X. Font; T. Gea, *J. Clean. Prod.*, **2018**, *172*, 2735–2747.
- [20] J.W. Britain; P.G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1960**, *4*, 11, 207–211.
- [21] C. Six, F. Richter, Isocyanates, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [22] S.G. Entelis; O.V. Nesterov, *Russ. Chem. Rev.*, **1966**, *35*, 12, 917–929.
- [23] P.A. Gorin; J.F. Spencer; A.P. Tulloch, *Can. J. Chem.*, **1961**, *39*, 846–854.
- [24] G. Nefzger; E. Bauer; B. Kleszczewski; J. Schlossmacher; S. Mayer-Ahrens; M. Schmidt, Bayer Material Science AG, *Method for Producing Flexible Polyurethane Foams*, 2012, Patent Nr. WO 2012/069386 AI
- [25] H. Mutlu; M.A. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2010**, *112*, 1, 10–30.
- [26] H. Köpnick, M. Schmidt, Polyesters, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [27] R.E. Drumright; P.R. Gruber; D.E. Henton, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 23, 1841–1846.
- [28] Z.S. Petrović; I. Cvetković; D. Hong; X. Wan; W. Zhang; T. Abraham; J. Malsam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *108*, 2, 1184–1190.
- [29] C. Zerhusen, *unpublished results*, **2019**.
- [30] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Eine Einführung, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [31] I. Yilgör; E. Yilgör; G.L. Wilkes, *Polymer*, **2015**, *58*, A1-A36.
- [32] S. Desai; I.M. Thakore; B.D. Sarawade; S. Devi, *Eur. Polym. J.*, **2000**, *36*, 4, 711–725.
- [33] R. Bonart; P. Demmer, *Colloid Polym. Sci.*, **1982**, *260*, 5, 518–523.

- [34] D. Dieterich, *Chem. unserer Zeit*, **1990**, 24, 3, 135–142.
- [35] H. Ulrich; A.A. Sayigh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, 8, 704–712.
- [36] W. Schneider, W. Diller, Phosgene, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [37] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt*, 2. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [38] R.G. Arnold; J.A. Nelson; J.J. Verbanc, *Chem Rev.*, **1957**, 57, 1, 47–76.
- [39] E. Delebecq; J.-P. Pascault; B. Boutevin; F. Ganachaud, *Chem Rev.*, **2013**, 113, 1, 80–118.
- [40] P. Król, *Prog. Mater. Sci.*, **2007**, 52, 6, 915–1015.
- [41] Covestro AG, *Desmodur® Polyisocyanate für Hochleistungs-Polyurethane*. <https://www.coatings.covestro.com/de/Products/Desmodur> (zuletzt besucht 05.03.19)
- [42] M.E. Bailey; V. Kirss; R.G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.*, **1956**, 48, 4, 794–797.
- [43] S.M. Cakić; I.S. Ristić; M. Marinović-Cincović; M. špírková, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2013**, 41, 132–139.
- [44] H. Sheikhy; M. Shahidzadeh; B. Ramezanzadeh; F. Noroozi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**, 19, 6, 1949–1955.
- [45] H. Stepanski; M. Leimenstoll, *Polyurethan-Klebstoffe*, Unterschiede und Gemeinsamkeiten, 1. Aufl., Springer Vieweg, **2016**.
- [46] G. Wegener; M. Brandt; L. Duda; J. Hofmann; B. Kleszczewski; D. Koch; R.-J. Kumpf; H. Orzesek; H.-G. Pirkl; C. Six; C. Steinlein; M. Weisbeck, *Hoelderich Special Issue*, **2001**, 221, 1–2, 303–335.
- [47] D.V. Palaskar; A. Boyer; E. Cloutet; C. Alfes; H. Cramail, *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 5, 1202–1211.
- [48] D.J. Hourston; G. Williams; R. Satguru; J.D. Padget; D. Pears, *Appl. Polym.*, **1997**, 66, 10, 2035–2044.
- [49] M. Delpech; G. Miranda, *Cent. Eur. J. Eng.*, **2012**, 2, 2, 231–238.
- [50] F.M. Coutinho; M.C. Delpech; L.S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 80, 4, 566–572.
- [51] D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, **1981**, 9, 3, 281–340.

- [52] H. Hespe; E. Meisert; Eisele, U., Morbitzer, L.; W. Goyert, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere*, **1972**, 250, 797–811.
- [53] W.H. Carothers; F.J. van Natta, *Experimental Station of E. I. Du Pont de Nemours and Company*, **1933**, 55, 4714–4719.
- [54] J. Clayden; N. Greeves; S.G. Warren, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [55] H. Herlinger, P. Müller, H. Müller-Dolezal, R. Stoltz, H. Söll, *Macromolecular Compounds II, Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **2014**.
- [56] P. Delbeke; M. Movsisyan; K.M. van Geem; C. V. Stevens, *Green Chem.*, **2016**, 18, 1, 76–104.
- [57] I.N. Von Bogaert; J. Zhang; W. Soetaert, *Process Biochem.*, **2011**, 46, 4, 821–833.
- [58] E. Zini; M. Gazzano; M. Scandola; S.R. Wallner; R.A. Gross, *Macromolecules*, **2008**, 41, 20, 7463–7468.
- [59] D.P. Pfister; Y. Xia; R.C. Larock, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 6, 703–717.
- [60] M.A. Meier; J.O. Metzger; U.S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 11, 1788.
- [61] U. Biermann; U. Bornscheuer; M.A. Meier; J.O. Metzger; H.J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50, 17, 3854–3871.
- [62] K. Hill, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 7, 1255–1264.
- [63] M. Melchior; M. Sonntag; C. Kobusch; E. Jürgens, *Prog. Org. Coat.*, **2000**, 40, 99–109.
- [64] P.K. Abeywardana; P.T. Leung, Uniroyal Adhesives and Sealants Inc., *Aqueous Polyurethane Dispersion Synthesis for Adhesive Thermoforming Applications*, 1992, Patent Nr. 5155163
- [65] B.K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **1996**, 274, 7, 599–611.
- [66] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 10, 1877–1885.
- [67] A. Singh; L. Weissbein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1966**, 4, 2551–2561.
- [68] H. Mark, *Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances*, Interscience Publishers, Inc., New York, **1940**.

- [69] H.R. Allcock; F.W. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, 3. Aufl., Pearson Education, Upper Saddle River, **1990**.
- [70] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, **1999**.
- [71] D. Kincal; S. Özkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66, 10, 1979–1983.
- [72] H.G. Wissman; L. Rand; K.C. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1964**, 8, 6, 2971–2978.
- [73] K.C. Frisch; S.L. Reegen; B. Thir, *J. Polym. Sci., Part C: Chem. Symp.*, **1967**, 16, 4, 2191–2201.
- [74] L. Rand; B. Thir; S.L. Reegen; K.C. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1965**, 9, 5, 1787–1795.
- [75] V.K. Rauterkus; H.G. Schimmel; W. Kern, *Macromol. Chem. Phys.*, **1961**, 50, 1, 166–178.
- [76] S. Sivakamasundari; R. Ganesan, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 720–722.
- [77] P.W. Atkins; J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [78] Q. Han; M.W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 9, 2322–2329.
- [79] W.J. Blank; Z.A. He; E.T. Hessel, *Prog. Org. Coat.*, **1999**, 35, 1–4, 19–29.
- [80] K.C. Frisch; L.P. Rumao, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **1970**, 5, 1, 103–149.
- [81] S.L. Reegen; K.C. Frisch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1970**, 8, 10, 2883–2891.
- [82] R. Lomölder; F. Plogmann; P. Speier, *J. Coatings Tech.*, **1997**, 69, 5, 51–57.
- [83] L. Thiele, *Acta Polymerica*, **1979**, 30, 6, 323–341.
- [84] I.S. Bechara; F.P. Carroll, *J. Cellular Plastics*, **1980**, 16, 2, 89–101.
- [85] A. Farkas; G.A. Mills, *Adv. Catal.*, **1962**, 13, 393–446.
- [86] M. Sato, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3, 819–825.
- [87] M. Ionescu, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology Ltd, Shawbury, U.K, **2005**.
- [88] W.R. Sorenson, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 7, 978–980.

- [89] C. Gürtler; K. Danielmeier, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 12, 2515–2521.
- [90] H.J. Laas; R. Halpaap; J. Pedain, *J. Prakt. Chem.*, **1994**, *336*, 3, 185–200.
- [91] K. Schwetlick; R. Noack, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1995**, *0*, 395–402.
- [92] A. Behr; T. Seidensticker, *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*, Vorkommen, Konversion, Verwendung, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [93] T. Wiedmann; J. Minx, *A Definition of "Carbon Footprint"*, ISA UK Research & Consulting, Durham, **2001**.
- [94] U. Rau; Hammen S.; R. Heckmann; V. Wray; S. Lang, **2001**, *13*, 2, 85–92.
- [95] P. Anastas; N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1, 301–312.
- [96] W. Gao; R. Hagver; V. Shah; W. Xie; R.A. Gross; M.F. Ilker; C. Bell; K.A. Burke; E.B. Coughlin, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2, 145–147.
- [97] B. Begines; F. Zamora; I. Roffé; M. Mancera; J.A. Galbis, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, *49*, 9, 1953–1961.
- [98] A. Boyer; C. Epoune Lingome; O. Condassamy; M. Schappacher; S. Moebs-Sanchez; Y. Queneau; B. Gadenne; C. Alfos; H. Cramail, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 2, 296–306.
- [99] K. Kurita; N. Hirakawa; Morinaga Hiroyasu; Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **1979**, *180*, 2769–2773.
- [100] D.S. Ogunniyi, *Biores. Technol.*, **2006**, *97*, 9, 1086–1091.
- [101] M. Ionescu; D. Radojčić; X. Wan; M.L. Shrestha; Z.S. Petrović; T.A. Upshaw, *Eur. Polym. J.*, **2016**, *84*, 736–749.
- [102] E15 Committee, **2008**, *Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide*, West Conshohocken, PA, ASTM International.
- [103] B. Radi; R.M. Wellard; G.A. George, *Soft Matter*, **2013**, *9*, 12, 3262–3271.
- [104] T. Curtius, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1890**, *23*, 2, 3023–3033.
- [105] T. Curtius, *J. prakt. Chem.*, **1894**, *50*, 1, 275–294.
- [106] Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **1952**, *9*, 1, 69–71.
- [107] A.W. Fogiel, *Macromolecules*, **1969**, *2*, 6, 581–587.

- [108] C. Richardt, *Angew. Chem.*, **1965**, *4*, 1, 29–40.
- [109] D. Joel; P. Müller; R. Ahl, *Angew. Makromol. Chem.*, **1992**, *197*, 3418, 131–139.
- [110] M. Weiner, *J. Org. Chem.*, **1960**, *25*, 12, 2245–2246.
- [111] Carl Roth GmbH + Co KG, *Sicherheitsdatenblatt: Aceton*, **2018**.
- [112] L.S. Meyer-Stork; H. Höcker; H. Berndt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, *44*, 6, 1043–1049.
- [113] W.T. Yang; J.Y. Deng; G.T. Jin, *Polymer Bulletin*, **1994**, *33*, 6, 733–740.
- [114] Elizabeth. Dyer; Hugh A. Taylor; Shirley J. Mason; and Jan. Samson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *12*, 71, 4106–4109.
- [115] J.W. Baker; J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **1949**, *0*, 9–18.
- [116] S. Ephraim; A. E. Woodward; and R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *6*, 80, 1326–1328.
- [117] V.R. Merten; D. Lauerer; G. Braun; M. Dahm, *Macromol. Chem.*, **1967**, *101*, 1, 337–366.
- [118] T.G. Mayerhöfer; J. Popp, *ChemPhysChem*, **2019**, *20*, 4, 511–515.
- [119] R. Merten; D. Lauerer; G. Braun; M. Dahm, *Macromol. Chem.*, **1967**, *101*, 2332, 337–366.
- [120] art phtonics GmbH, *ZnSe-ATR Polycrystalline Fiber probe Manual*, **2015**.
- [121] C. Wenning; J. Noe; S. Barbe; M.C. Leimenstoll, *Macromol. Res.*, **2018**, *26*, 5, 395–398.
- [122] J. Kiefer; K. Frank; F.M. Zehentbauer; H.P. Schuchmann, *Biosensors (Basel)*, **2016**, *6*, 2
- [123] L. Schieler, *Jet Propulsion Laboratory Technical Report No. 32-129*, Kinetics of the Reaction Between Alcohols and Isocyanates Catalyzed by Ferric Acetylacetonate, NASA, **1961**.
- [124] H. Kothandaraman; A.S. Nasar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *50*, 9, 1611–1617.
- [125] J.C. Moore, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1964**, *2*, 835–843.

- [126] S. Paul-Dauphin; F. Karaca; T.J. Morgan; M. Millan-Agorio; A.A. Herod; R. Kandiyoti, *Energy Fuels*, **2007**, *21*, 6, 3484–3489.
- [127] L. Thiele, *Monatsh. Chem.*, **1992**, *123*, 10, 865–874.
- [128] J.B. Lambert; S. Gronert; H.F. Shurvell; D.A. Lightner, *Spektroskopie, Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Pearson Studium, **2012**.
- [129] S. Bienz; L. Bigler; T. Fox; H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Aufl., Thieme, **2016**.
- [130] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [131] G. Strobl, *The Physics of Polymers, Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 3.th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [132] W. Hu, *Polymer Physics, A Molecular Approach*, Springer Verlag, Wien, **2013**.
- [133] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications, **1990**.
- [134] A.J. Miller; B.L. Shaow; K.K. Hwang; K.S. Wu; P.E. Gibson; S.L. Cooper, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 32–44.
- [135] H. Czichos; T. Saito; L. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [136] R.E. Wilfong, *J. Polym. Sci.*, **1961**, *54*, 160, 385–410.
- [137] P.G. Wuts; T.W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed., Wiley-Interscience, **2007**.
- [138] Merck, *Sicherheitsdatenblatt 1,4 Dioxan*, **2018**.
- [139] F.J. Natta; J.W. Hill; W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 2, 455–457.
- [140] Carl Roth GmbH + Co KG, *Sicherheitsdatenblatt: 1,4-Butandiol*, **2017**.
- [141] I. Ernest, *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, Springer-Verlag, **1972**.
- [142] K.P. Vollhardt; N.E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [143] V.P. Saraf; W.G. Glasser; G.L. Wilkes; J.E. McGarth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, *30*, 2207-2224

-
- [144] K.C. Frisch; D. Klempner, *Polym. Eng. Sci.*, **1974**, *14*, 9, 646–650.
- [145] Z. Fang; R.L. Smith; J.A. Kozinski; T. Minowa; K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **2011**, *56*, 1, 41–47.
- [146] A.S. More; B. Gadenne; C. Alfos; H. Cramail, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 6, 1594.
- [147] S.G. Aubin, *Phosgen-freie Herstellung von biobasierten Isocyanaten und Polyurethanen via Curtius-Umlagerung*, Masterarbeit, Universität zu Köln, **2018**.
- [148] R.H. Tale; K.M. Patil, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 9715–9716.
- [149] Y. Qiu; Y. Zhang; Y. Li; J. Ren, *Molecules*, **2016**, *21*, 229
- [150] Deutsches Institut für Normung e. V., **Oktober 2009**, DIN EN ISO 660:2009, *Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Säurezahl und der Azidität*, Berlin, Beuth.
- [151] Deutsches Institut für Normung e. V., **März 2016**, DIN 53240-3, *Bindemittel für Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Hydroxylzahl - Teil 3: Schnellverfahren*, Berlin, Beuth.
- [152] Deutsches Institut für Normung e. V., **Mai 2007**, DIN EN ISO 1109:2007-05, *Bindemittel für Beschichtungsstoffe - Isocyanatharze*, Berlin, Beuth.
- [153] Deutsches Institut für Normung e. V., **Oktober 2003**, DIN EN ISO 868:2003, *Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte)*, Berlin, Beuth.

IV Anhang

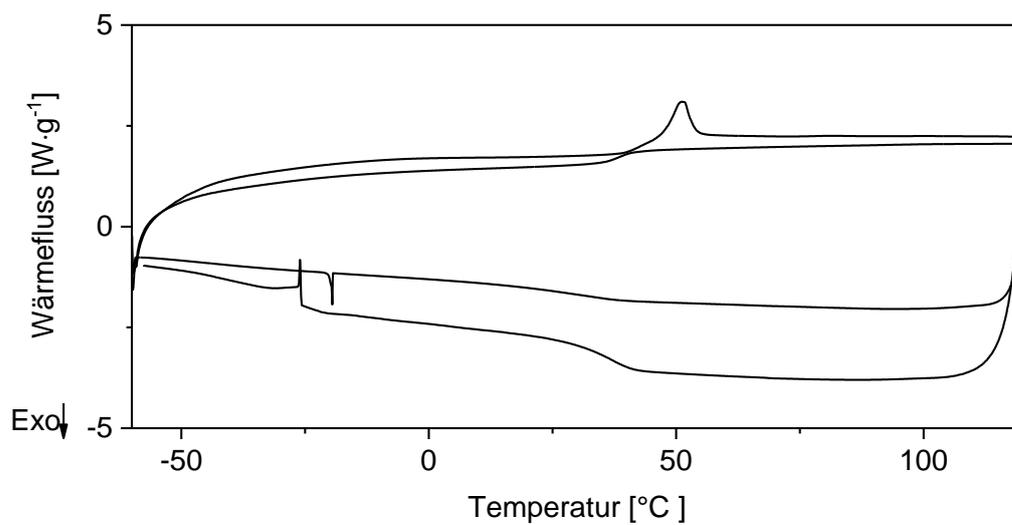
Herstellung der verwendeten Sophorolipide

Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Sophorolipide wurden von C. Zerhusen^[29] hergestellt und erfolgt wie im Folgenden beschrieben, Die Hefestämme *Starmerella bombicola* NRRL Y-17069 und *Candida kuoi* NRRL Y-27208 (beide USDA Culture Collection) werden jeweils in einem 30 L Rührkesselreaktor (NLF22, Bioengineering AG, Schweiz) mit einem Arbeitsvolumen von 20 L aerob bei 28°C fermentiert. Die Rührerdrehzahl (2-stufiger Scheibenrührer mit 6 Flügeln) liegt bei 1000 rpm. Begast wird mit Druckluft bei einer Begasungsrate von 2 vvm (40 L/min). Der pH-Wert wird zweimal täglich mit 5 M Natronlauge auf 3,5 eingestellt. Über den Fermentationsverlauf werden der Gelöstsauerstoffgehalt und die Konzentration der Substrate (Glucose und Ölsäure) und Produkte (Sophorolipide) gemessen. Das Volumen des Inokulums liegt bei 500 mL (Vorkultur im Schüttelkolben).

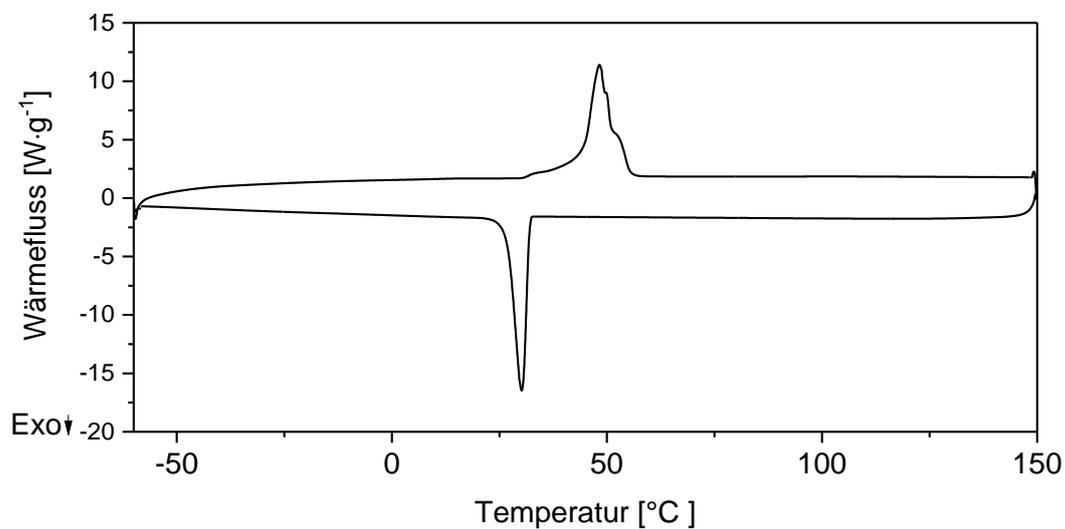
Das Produktionsmedium enthält zu Beginn der Fermentation folgende Komponenten: Glucose (20 g/L), Hefeextrakt (3 g/L), Malzextrakt (3 g/L), Pepton (5 g/L). Mit dem Eintreten der Stickstofflimitierung wurde die Sophorolipidproduktion gestartet, Dafür wird die Glucosekonzentration auf 100 g/L eingestellt und Ölsäure hinzugegeben (100 g/L). Die Glucosekonzentration wird über den Fermentationsverlauf regelmäßig wieder auf 100 g/L eingestellt, sobald diese einen Wert von unter 40 g/L annimmt. Die gesamte Fermentationsdauer liegt bei 8-10 Tagen.

Die gebildeten Sophorolipide werden über eine zweistufige Extraktion mit Ethylacetat und *n*-Hexan aufgearbeitet. Mehrfaches Waschen mit Hexan dient zur Entfernung überschüssiger Fettsäuren aus dem Produktgemisch.

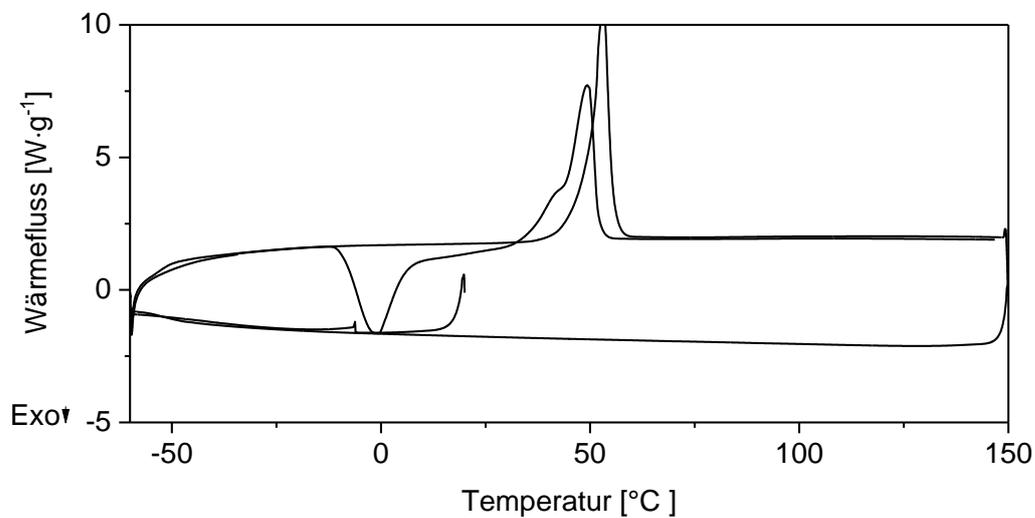
DSC-Daten



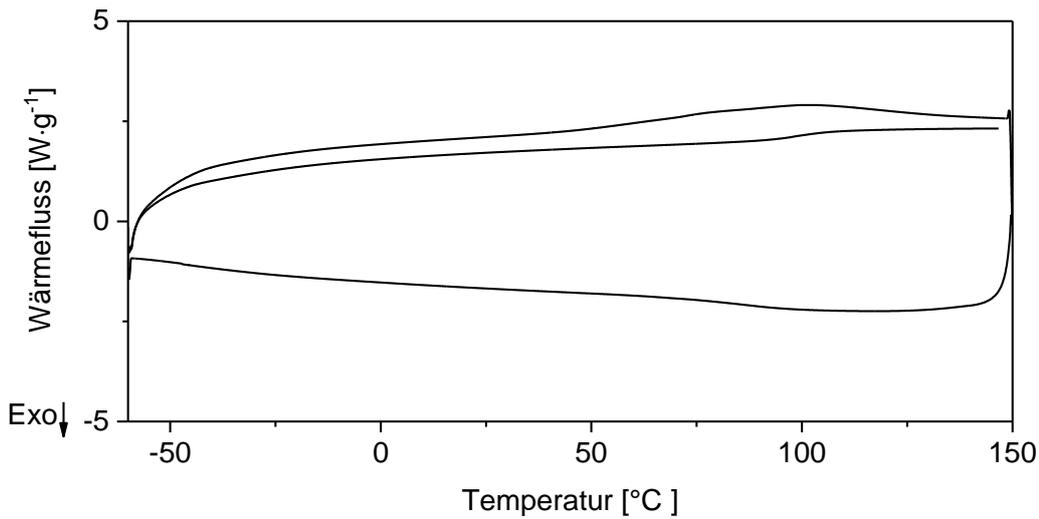
Anhang IV i: DSC-Diagramm von L-SL, $T_M = 51,0^{\circ}\text{C}$ (1. Zyklus), $T_C =$ nicht vorhanden, $T_G = 38,2^{\circ}\text{C}$.



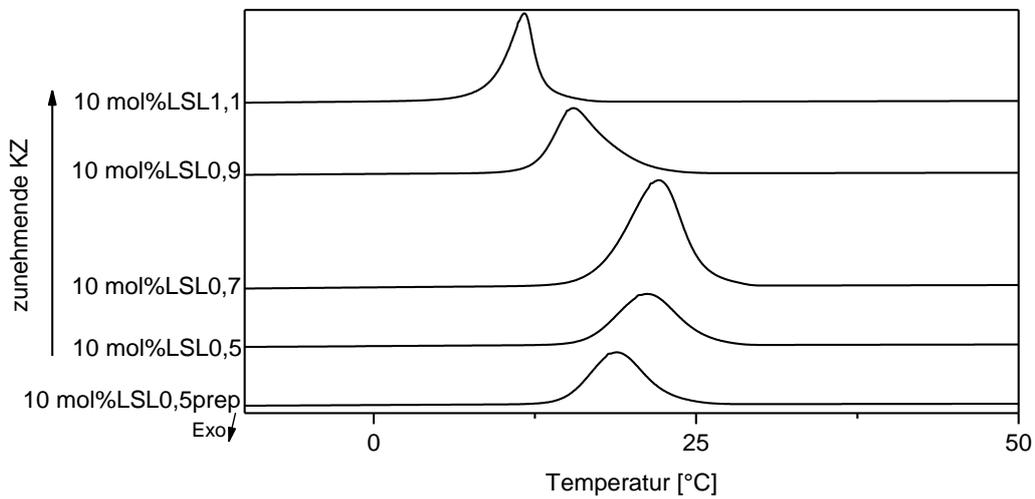
Anhang IV ii: DSC-Diagramm von PE225B ($T_C = 31,9^{\circ}\text{C}$, $T_M = 43,59^{\circ}\text{C}$).



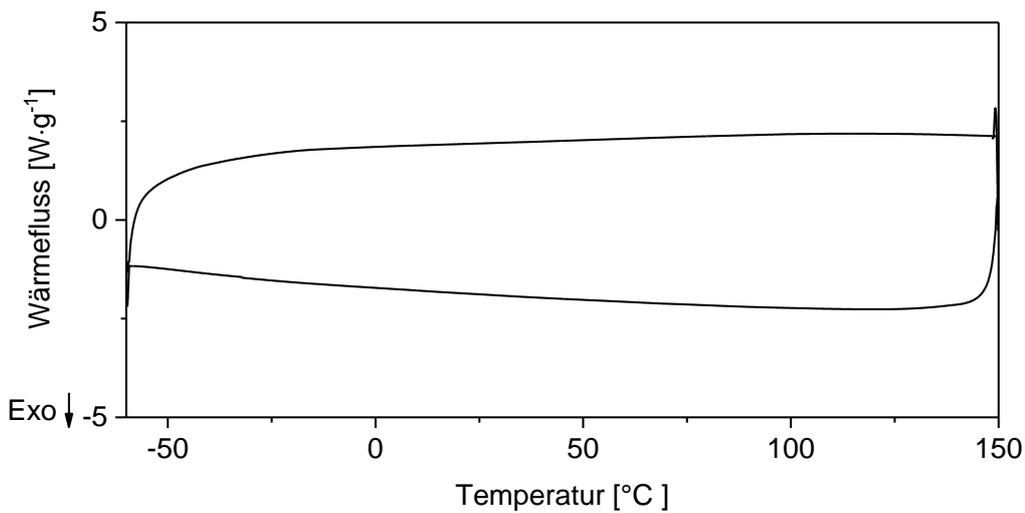
Anhang IV iii: DSC-Diagramm von PE-HDI-50%LSL-0,5 (Abkühlrate $\Delta T = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)



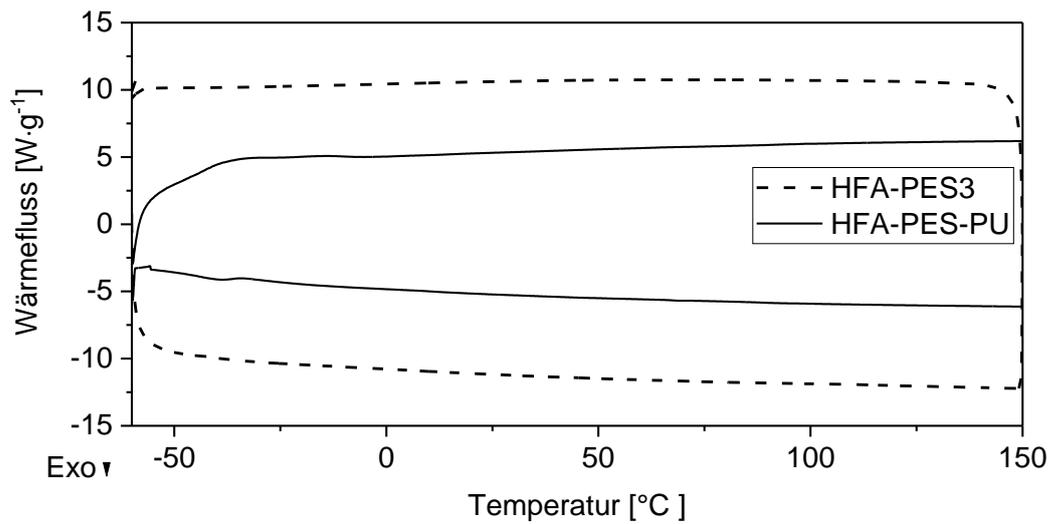
Anhang IV iv: DSC-Diagramm von HDI-100LSL-0,5 ($T_G = 87,99\text{ °C}$).



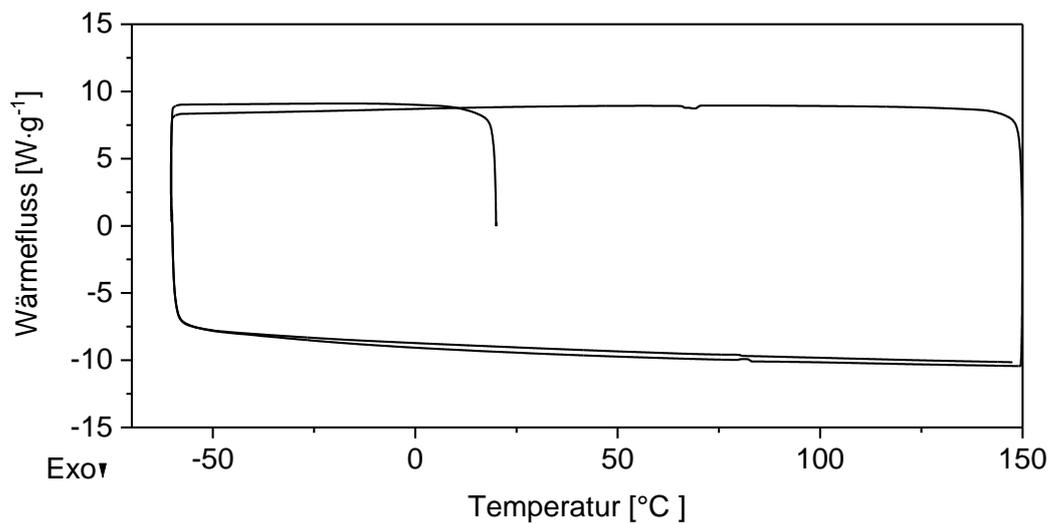
Anhang IV v: DSC-Diagramme der Rekrystallisationspeaks von PE-HDI-10%LSL ($KZ = 0,5$ bis $1,1$) und PE-HDI-10%LSLprep.



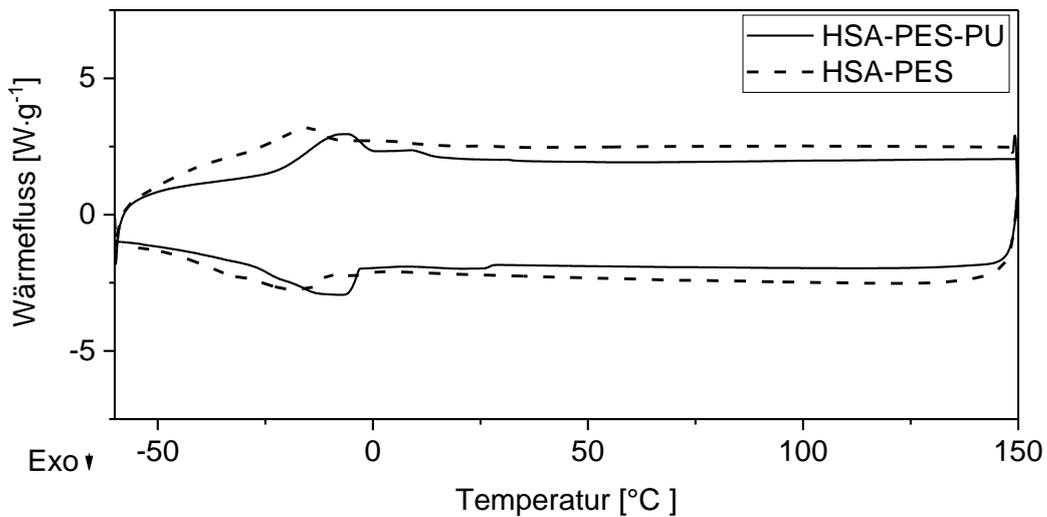
Anhang IV vi: DSC-Diagramm von (ω -1)HFA. Keine Signale erkennbar.



Anhang IV vii: DSC-Diagramm von HFA-PES3 (keine Signale erkennbar) und HFA-PES-PU ($T_G = -42,88$ °C).

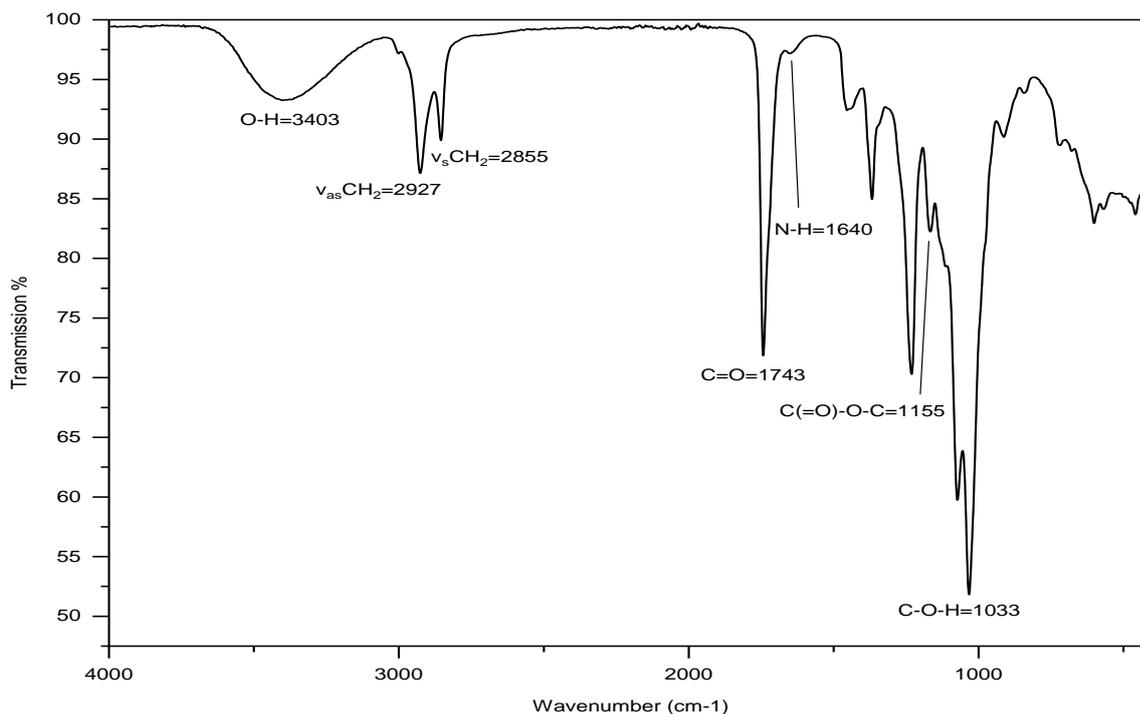


Anhang IV viii: DSC-Diagramm von HSA. Keine Signale erkennbar.



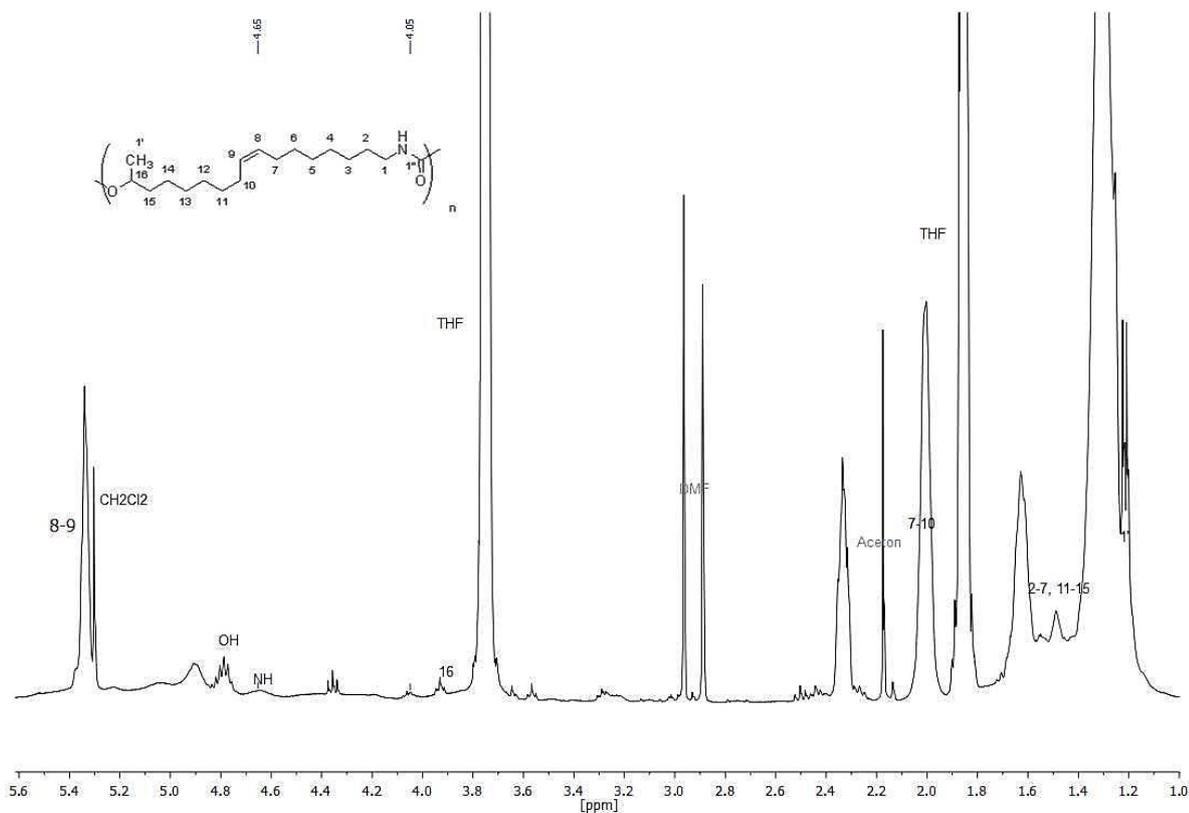
Anhang IV ix: DSC-Diagramm von HSA-PES ($T_G = -20,33$ °C) und HSA-PES-PU ($T_G = -18,86$ °C).

IR-Spektren



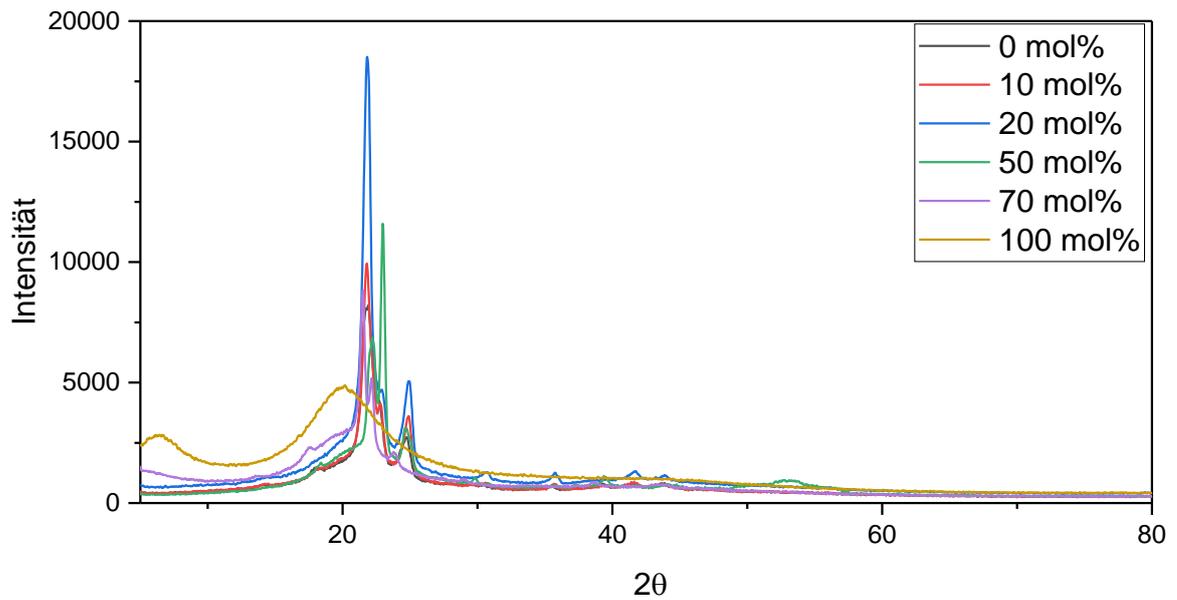
Anhang IV x: FT-IR-Spektrum von L-SL.

NMR-Spektren

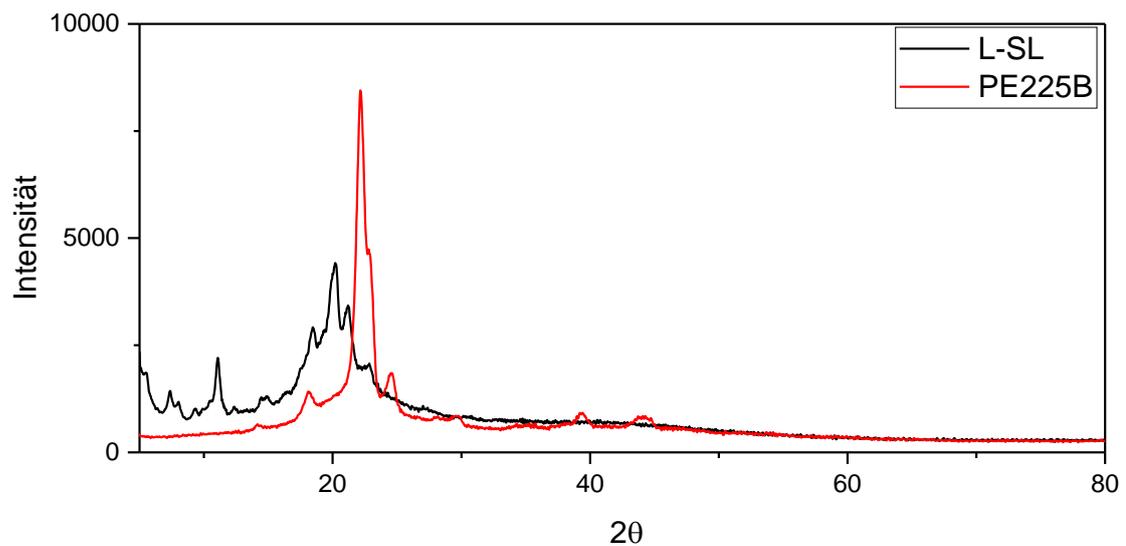


Anhang IV xi: ¹H-NMR Spektrum einer entnommenen Probe des (ω-1)HFA-PU.^[147]

Diffraktogramme



Anhang IV xii: Diffraktogramme der XRD Messungen von PE-HDI-LSL KZ = 0,5 von 0 mol% L-SL bis 100 mol% L-SL. Aufgetragen ist Intensität der detektierten Röntgenstrahlung gegen den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung (2θ).



Anhang IV xiii: XRD Diffraktogramme von lactonischem Sophorolipid (L-SL, schwarz) und PE225B (rot). Aufgetragen ist Intensität der detektierten Röntgenstrahlung gegen den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung (2θ).

Zugprüfung

Anhang IV xiv: Zugprüfungsdaten (E-Modul, Bruchdehnung, Zugfestigkeit) der Prüfkörper aus PE-HDI-10LSL-0,9.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Mittelwert
E-Modul [MPa]	5,87	2,33	2,05	3,42 ± 1,74
Bruchdehnung [%]	25,2	8,4	5,8	13,13 ± 8,60
Zugfestigkeit [MPa]	0,321	0,106	0,071	0,17 ± 0,11

V Abbildungen

Abbildung 1-1: Schematische Herstellung und Strukturen von Sophorolipiden a) Lactonform b) acidische Form mit R=Ac, H.	2
Abbildung 1-2: Durch Fermentation erhaltenes lactonisches diacetyliertes Sophorolipid und mögliche Derivate für die PU-Synthese.	3
Abbildung 3-1: Schematische Reaktion von einem Diisocyanat mit einem Diol zu einem Polyurethan. Rechteckiger Kasten: Urethanbindung. Mit R' und R'': Alkyl-, Aryl-Rest, etc...5	5
Abbildung 3-2: Bildung von Isocyanat via Phosgenierung eines Amins unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.	6
Abbildung 3-3: Mesomere Grenzstrukturen der NCO-Gruppe. ^[39]	6
Abbildung 3-4: Addition eines Alkohols an eine Isocyanatgruppe. ^[23]	6
Abbildung 3-5: Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Monoisocyanate.	7
Abbildung 3-6: Wichtige technische Diisocyanate. ^[7]	8
Abbildung 3-7: Wichtige technische Reaktionspartner für Diisocyanate. ^[7]	9
Abbildung 3-8: AA/BB-Polykondensation von 1,6-Hexandiol und Adipinsäure via AA/BB- Polykondensation.	10
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Einflusses der Kennzahl auf das resultierende Molekulargewicht. ^[72]	13
Abbildung 3-10: Typische Katalysatoren für die Polyurethansynthese.	15
Abbildung 3-11: Reaktion von Isocyanaten mit Wasser zu Harnstoff.	15
Abbildung 3-12: Reaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren über ein Anhydrid zu Kohlenstoffdioxid und Amid. ^[90,91]	16
Abbildung 3-13: Reaktion von Isocyanat mit Amid zu Acylharnstoff.	16
Abbildung 3-14: Reaktion von Isocyanaten mit Urethan-Gruppen zu Allophanaten.	16
Abbildung 3-15: Uretidionbildung von Monoisocyanaten. ^[82]	16
Abbildung 3-16: Mögliche Routen zu biobasierten Polymeren.	17
Abbildung 3-17: Strukturformeln von Sophorose und 17-Hydroxyoctadec-9-en Säure.	18
Abbildung 3-18: Strukturen von C18:1 Sophorolipiden a) Lactonform b) acidische Form mit R=Ac, H.	19
Abbildung 3-19: Schematische Reaktionsgleichung der Gewinnung von Hydroxyfettsäure aus lactonischem Sophorolipid.	21
Abbildung 3-20: Mechanismus der Curtius-Umlagerung. ^[106]	22

Abbildung 4-1: Reaktion von einem Isocyanat mit DMF zu einem Amidin (R= aliphatisch, aromatisch).....	26
Abbildung 4-2: GPC-Chromatogramme der Reaktionen von HIC (links) bzw. PIC (rechts) mit lactonischem Sophorolipid bei verschiedenen Reaktionsbedingungen in Aceton mit verschiedenen DBTDL Konzentrationen (s. Tabelle 4-2).	28
Abbildung 4-3: Struktur des vollständig mit PIC umgesetzten L-SL.....	29
Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Uretidionbildung von Monoisocyanaten. ^[82] ...	30
Abbildung 4-5: Berechneter Umsatz aufgetragen gegen die Zeit. Reaktion von PIC und HIC bei T = 50 °C mit 500 ppm DBTDL ohne weitere Reaktionspartner in Aceton.	30
Abbildung 4-6: ¹³ C-NMR von HIC-Uretidion. Die chemische Verschiebung bei ca. 160 ppm ist charakteristisch für die Kohlenstoffe der Uretidion-Gruppe. ^[114]	31
Abbildung 4-7: GPC-Chromatogramm der Reaktion von HDI mit lactonischem Sophorolipid in Aceton mit DBTDL als Katalysator bei KZ = 10. Überschüssige Isocyanat-Gruppen werden mit Dibutylamin zur Reaktion gebracht.	33
Abbildung 4-8: GPC-Chromatogramme der gemessenen Molekulargewichte bei der Reaktion von HDI mit L-SL bei verschiedenen Kennzahlen in Aceton mit DBTDL als Katalysator (links) und von IPDI mit L-SL bei Kennzahl 1,1 in Aceton mit DBTDL bzw. DABCO als Katalysator (rechts).....	34
Abbildung 4-9: Berechneter Umsatz von HDI bzw. IPDI mit L-SL bei KZ = 1,1 in Aceton bei T =50 °C mit 500 ppm DBTDL.	35
Abbildung 4-10: Schematische Reaktion von lactonischem diacetyliertem Sophorolipid (L-SL) mit Monoisocyanaten (HIC oder PIC) in Aceton mit DBTDL als Katalysator bei T = 50 °C unter Bildung von Urethan-Gruppen an den Hydroxyl-Funktionalitäten der Sophorose-Einheit des L-SL.	36
Abbildung 4-11: FT-IR-Spektren der Reaktionsverfolgung von einem Isocyanat/L-SL Reaktionsgemisch (T = 50 °C, Aceton, 500 ppm DBTDL). Mit dem Fortschreiten der Reaktion nehmen die Intensitäten der Transmission der Carbonyl-Bande (ν_{CO}) und der ν_{NH} -Bande zu, die Intensität der ν_{NCO} -Bande nimmt ab.....	37
Abbildung 4-12: Vergleich der Inline-FT-IR-Messungen und der NCO-Titration während der Reaktion von HIC mit L-SL (links: Abnahme der NCO-Bande und Abnahme des NCO-Gehaltes; rechts: Berechneter Umsatz über IR-Messungen und NCO-Titration).....	38
Abbildung 4-13: Vergleich der Auftragungen der Kinetik 2. Ordnung berechnet über IR-spektroskopische Messungen und titrimetrischer NCO-Gehaltsbestimmung. L-SL mit HIC bzw. mit PIC. In Aceton, T = 50 °C, 500 ppm DBTDL.	39

Abbildung 4-14: Schematische Reaktion von L-SL mit Diisocyanaten (IPDI oder HDI) mit anschließender Vernetzung über Urethan-Bindungen (R = Cycloaliphatischer oder linearer aliphatischer Rest).....	40
Abbildung 4-15: Auftragung der Kinetik Plots 2. Ordnung von L-SL (links) und PE225B (rechts) mit PIC, HIC bzw. HDI. In Aceton, T = 50 °C, 500 ppm DBTDL, KZ = 1,1.	41
Abbildung 4-16: Auftragung der Kinetik 2. Ordnung. Bestimmt via NCO-Titration. Reaktionsgemisch aus L-SL und PE225B mit Monoisocyanat in Aceton bei T = 50 °C, 500 ppm DBTDL, KZ = 1,1.....	42
Abbildung 4-17: Schematische Darstellung der ternären PUs (Misch-PU) aus L-SL, PE225B und HDI und binärer PU-Systeme aus P225B und HDI.	44
Abbildung 4-18: GPC-Chromatogramme der Edukte L-SL und PE225B, sowie der Polyurethan-Prepolymere mit unterschiedlichen Anteilen an L-SL (0-100 mol%) nach vollständigem Umsatz von HDI bei KZ = 0,5, 500 ppm DBTDL, 50 °C, in Aceton.....	45
Abbildung 4-19: Auftragung des Molekulargewichts gegen den Anteil an L-SL in mol% im PU. M_{theo} berechnet nach Schulz-Flory Verteilung für lineare Moleküle, M_n ermittelt über GPC-Messungen.	46
Abbildung 4-20: FT-IR-Spektren der Kennzahl-Variation von PE-HDI-10%LSL (KZ = 0,5 bis 1,1) und PE-HDI-10%LSL0,5prep (Synthetisiert durch Prepolymerisation von L-SL und anschließender Zugabe von PE225B).	48
Abbildung 4-21: GPC-Chromatogramme von Polyurethan-Prepolymeren mit unterschiedlichen 10 mol% L-SL nach vollständigem Umsatz von HDI bei verschiedenen Kennzahlen (0,5 bis 0,9), mit 500 ppm DBTDL, T = 50 °C, in Aceton.....	49
Abbildung 4-22: DSC-Thermogramme von „Misch-PU“ KZ = 0,5, sowie PE225B und L-SL (2. Zyklus, $\Delta T = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).	50
Abbildung 4-23: Auftragung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen gegen den Anteil an L-SL in mol% im PU (links) und Kristallisationsgrade von L-SL-haltigen PU-Systemen in Abhängigkeit des molaren L-SL Anteils (rechts).	52
Abbildung 4-24: Auftragung der gemessenen Shore-A Härte gegen den Anteil an L-SL (mol%) im PU-System.	53
Abbildung 4-25: Auftragung der gemessenen Shore-A Härte der PE-HDI-10%LSL-Systeme gegen die Kennzahl (KZ).....	55
Abbildung 4-26: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der verschiedenen Prüfkörper von PE-HDI-10%LSL-0,9.	56

Abbildung 4-27: Strukturen der aus L-SL synthetisierbaren (ω -1)HFA (oben) und der aus AcA-SL herstellbaren ω HFA (unten).	59
Abbildung 4-28: Schematische Reaktionsgleichung der alkalischen Ringöffnung des lactonischen Sophorolipids (L-SL) mit Natronlauge zu deacetyliertem acidischem Sophorolipid (A-SL).	60
Abbildung 4-29: HPLC-Chromatogramme. Schwarz: Nach 1h Reaktionszeit; rot: 24 h Reaktionszeit.	61
Abbildung 4-30: Schematische Reaktionsgleichung der sauren Hydrolyse von A-SL zu (ω -1)HFA.	61
Abbildung 4-31: HPLC-ELSD-Chromatogramm der sauren A-SL Spaltung mit über HPLC-MS identifizierten Peaks. Reaktionszeit: 4 h.	62
Abbildung 4-32: HPLC-Chromatogramme der (ω -1)HFA Produkte. Schwarz: Nach der sauren Hydrolyse und flüssig-flüssig-Extraktion ($H_2O/CHCl_3$); rot: Nach der Esterspaltung und flüssig-flüssig-Extraktion.	63
Abbildung 4-33: Darstellung der entwickelten Syntheseroute zur Herstellung von (ω -1)HFA aus L-SL.	65
Abbildung 4-34: Schematische Reaktionsgleichung der sauren Hydrolyse von AcA-SL (C. kuoi) zu ω HFA.	66
Abbildung 4-35: HPLC-Chromatogramme. Schwarz: Rohprodukt AcA-SL; Rot: Nach saurer Hydrolyse (48 h) und flüssig-flüssig-Extraktion ($H_2O/CHCl_3$).	67
Abbildung 4-36: Schematische Reaktionsgleichung für die Prekondensationsroute von (ω -1)HFA zu einem Hydroxyl-terminierten Polyester ($R = (CH_2)_n$).	68
Abbildung 4-37: 1H -NMR-Spektren von monomerer (ω -1)HFA (rot) und HFA-Prepolymeren im Reaktionsverlauf (betrachtetes Proton: Rot).	69
Abbildung 4-38: GPC-Chromatogramme der (ω -1)HFA-Prekondensation als Funktion der Reaktionszeit.	70
Abbildung 4-39: Umsatz-Zeit-Diagramm der Polykondensationsreaktion von (ω -1)HFA, ermittelt über 1H -NMR- und GPC-Messungen (gestrichelte Linie: Berechneter Umsatz nach Carothers für die Zugabe des Diols).	71
Abbildung 4-40: Schematische Reaktionsgleichung der Polykondensation von (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol via „One-Pot“-Methode.	73
Abbildung 4-41: Strukturformel von 12-Hydroxystearinsäure (HSA, 12-Hydroxyoctadecansäure).	74

Abbildung 4-42: Reaktionsgleichung der Polykondensation von 12-Hydroxystearinsäure und 1,6-Hexandiol.....	74
Abbildung 4-43: Molekulargewichtsverteilungen der Edukte (1,6 HDO und HSA) sowie des Produktes HSA-PES nach 24 h und nach 48 h.	75
Abbildung 4-44: Struktur von 4-tert-Butylcatechol.....	76
Abbildung 4-45: Molekulargewichtsverteilungen der Produkte der Synthesen von (ω -1)HFA-PES2 und 3.....	76
Abbildung 4-46: Molekulargewichtsverteilungen der Produkte der Veresterungen via „One-Pot“-Methode ((ω -1)HFA-PES2 löslicher Anteil wird analysiert) nach 7 Tagen in THF.....	77
Abbildung 4-47: Struktur der Ricinolsäure ($C_{18}H_{34}O_3$, $298,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).....	78
Abbildung 4-48: FT-IR Spektren der verschiedenen (ω -1)HFA-PES, sowie (ω -1)HFA. Pfeil: Bande bei $3040\text{-}3010 \text{ cm}^{-1}$, charakteristisch für C=C-Doppelbindung.	78
Abbildung 4-49: Strukturformeln von (ω -1)HFA-PES und PE225B.....	80
Abbildung 4-50: Molekulargewichtsverteilungen der PU-Produkte (ω -1)HFA-PES3-PU (löslicher Anteil) und HSA-PES-PU.	81
Abbildung 4-51: FT-IR Spektren der verschiedenen PUs, sowie (ω -1)HFA.	82
Abbildung 4-52: Reaktionsschema für die Reaktion von (ω -1)HFA zu (ω -1)HFA-Azid (17-Hydroxyoctadec-9-enoylazid) und die anschließende A/B-Polymerisation zu (ω -1)HFA-PU.	83
Abbildung 4-53: Zeitabhängige FT-IR Spektren der Polyurethan-Synthese von (ω -1)HFA-PU bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$. ^[149]	84
Abbildung 4-54: Vollständige Route zur Herstellung von biobasierten, Phosgen-freien (ω -1)HFA-PU.....	87
Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Uretidionbildung von Monoisocyanaten. ^[82] ..	102
Abbildung 6-2: Struktur des NCO-terminierten Polyesterpolyurethans (PE225B+HDI).	104
Abbildung 6-3: Offenkettiges, deacetyliertes Sophorolipid (A-SL).....	111
Abbildung 6-4: Schematische Reaktionsgleichung von A-SL in Dioxan, mit 2 M HCl bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, zu (ω -1)HFA.....	112
Abbildung 6-5: Schematische Reaktionsgleichung von A-SL mit 1 M HCl bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ bis } 48 \text{ h}$, zu (ω -1)HFA.	113
Abbildung 6-6: 17-Hydroxyoctadec-9-ensäure ((ω -1)Hydroxyfettsäure, (ω -1)HFA).	114
Abbildung 6-7: 18-Hydroxyoctadec-9-ensäure (ω Hydroxyfettsäure, ω HFA).	115
Abbildung 6-8: A/B-Hydroxyfettsäure-Polyester.....	116

Abbildung 6-9: Reaktionsgleichung der Polykondensation von (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol.	117
Abbildung 6-10: (ω -1)HFA-PES aus (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol.	118
Abbildung 6-11: (ω -1)HFA-PES aus (ω -1)HFA und 1,6-Hexandiol.	119
Abbildung 6-12: Schematische Reaktionsgleichung für die Polykondensationsreaktion von 12-Hydroxystearinsäure und 1,6-Hexandiol bei $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	120
Abbildung 6-13: Strukturformel von HSA-PES.	120
Abbildung 6-14: Reaktionsgleichung für die Reaktion von (ω -1)HFA-PES mit HDI zu HFA-PES-PU, Mit $R = \text{C}_6\text{H}_{12}$	122
Abbildung 6-15: Schematische Reaktionsgleichung für die Reaktion von (ω -1)HFA zu (ω -1)HFA-Azid (17-Hydroxyoctadec-9-enoylazid). ^[149]	123
Abbildung 6-16: Strukturformel von (ω -1)HFA-Azid.	124
Abbildung 6-17: Schematische Reaktionsgleichung für die Reaktion von (ω -1)HFA-Azid zu (ω -1)HFA-PU. ^[149]	125
Abbildung 6-18: Wiederholungseinheit von (ω -1)HFA-PU.	125

VI Tabellen

Tabelle 4-1: Optisch beurteilte Löslichkeiten von lactonischem diacetyliertem Sophorolipid (L-SL) und acidischem deacetyliertem Sophorolipid (A-SL) in einer Auswahl unterschiedlicher Lösemittel ($n_{L-SL} = n_{A-SL} = 0,145$ mmol). (+: löslich, -: nicht löslich).	25
Tabelle 4-2: Experimentelle Daten für die Reaktion von lactonischem Sophorolipid mit Monoisocyanaten in Aceton bei verschiedenen Kennzahlen, Katalysatorkonzentrationen und Temperaturen.	27
Tabelle 4-3: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von L-SL bzw. PE225B mit verschiedenen Isocyanaten ($T = 50$ °C, Aceton, 500 ppm DBTDL, $KZ = 1,1$).	40
Tabelle 4-4: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von L-SL mit HDI und einem Polyolgemisch aus 50 mol% L-SL bzw. 50 mol% PE225B mit PIC bzw. HIC ($T = 50$ °C, Aceton, 500 ppm DBTDL, $KZ = 1,1$).	42
Tabelle 4-5: Auflistung der charakteristischen IR-Schwingungen der synthetisierten Polyurethane. ^[18,43,121,130,131]	48
Tabelle 4-6: Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von PE-HDI-10%LSL bei verschiedenen KZ und PE-HDI-10%LSL-0,5prep (synthetisiert über die Prepolymerisation von L-SL und HDI mit anschließender Zugabe von PE225B).	54
Tabelle 4-7: Peakliste der Identifizierten Substanzen des HPLC-Chromatogramms.	62
Tabelle 4-8: Auflistung der charakteristischen IR-Schwingungen in den synthetisierten (ω -1)HFA-PES. ^[18,29,43,121,130,131]	79
Tabelle 4-9: Experimentelle Bedingungen zur Synthese von (ω -1)HFA-PU. ^[149]	85
Tabelle 6-1: Verwendete Chemikalien.	94
Tabelle 6-2: Experimentelle Daten für die Reaktion von lactonischem Sophorolipid mit Monoisocyanaten.	101
Tabelle 6-3: Experimentelle Daten für die Reaktion von lactonischem Sophorolipid mit Diisocyanaten in Aceton, bei $T = 50$ °C.	102
Tabelle 6-4: Experimentelle Daten für die kinetischen Untersuchungen von lactonischem Sophorolipid mit Isocyanaten ($T = 50$ °C, Aceton, 500 ppm DBTDL, $KZ = 1,1$).	103
Tabelle 6-5: $KZ = 0,5$, in 50 mL Aceton, mit 500 ppm DBTDL bezogen auf Hydroxyl-Gruppen bei 50 °C.	105
Tabelle 6-6: Variation PE-HDI-10%LSL bei verschiedenen Kennzahlen, in 50 mL Aceton, mit 500 ppm DBTDL bei 50°C.	108

Tabelle 6-7: Experimentelle Bedingungen und GPC der Synthese von Polyurethanen (ω -1)HFA-PU.^[149] 125

VII Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Annette M. Schmidt betreut worden.

Teilpublikationen

- | | |
|----------------|---|
| Dezember 2018 | Vortrag: STEPcON2018, Leverkusen, Deutschland
Titel: „ <i>Approach to (Poly)Urethane Systems based on Renewable Intermediates</i> ” |
| April 2018 | Posterbeitrag: 1 st CGSC PhD Symposium, Köln, Deutschland
Titel: „ <i>Novel Synthesis of Bio-Based Hydroxy Fatty Acids</i> ” |
| März 2018 | Posterbeitrag: JCF Frühjahrssymposium, Konstanz, Deutschland
Titel: „ <i>Novel Synthesis of Bio-Based Hydroxy Fatty Acids</i> ” |
| September 2017 | Posterbeitrag: STEPc Sommerworkshop, Lindlar, Deutschland
Titel: „ <i>Studies on the Conversion of Diisocyanates with Microbial Glycolipids</i> ” |

(Datum, Unterschrift)