

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Aufbau und Synthese neuartiger Polymere zur
Absorption von Kohlenstoffdioxid**

Johannes Kainz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

Die Dissertation wurde am 14.09.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 20.10.2015 angenommen.

“Die Wissenschaft braucht der Mensch zum Erkennen, den Glauben zum Handeln. Religion und Naturwissenschaft schließen sich nicht aus, wie heutzutage manche glauben und fürchten, sondern sie ergänzen und bedingen einander. Für den gläubigen Menschen steht Gott am Anfang, für den Wissenschaftler am Ende aller Überlegungen.”

Max Planck, 1858-1947

Deutscher Physiker

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2012 bis Mai 2015 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger*.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger* für die Aufnahme am Lehrstuhl und für die interessante Themenstellung. Weiterhin möchte ich mich für sein Interesse an meiner Arbeit, die fachlichen Diskussionen und die zahlreichen guten Ratschläge und Anregungen sowie für die große Freiheit, die ich während meiner ganzen Promotion genießen durfte, bedanken.

Herrn *Prof. Dr. Richard Fischer* und Herrn *Prof. Dr. Klaus Köhler* danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens und des Prüfungsvorsitzes.

Ein herzlicher Dank gilt *Prof. Dr. Richard Fischer* und *Dr. Andreas Geisbauer* von der *Clariant SE*, *Dr. Henning Schramm* von der *Siemens AG* und meinen Kollegen *Patrick Werz*, *Dr. Maximilian Hahn*, sowie dem *Bundesministerium für Bildung und Forschung* für die Zusammenarbeit und finanzielle Unterstützung im Projekt IC₄.

Dr. Carsten Troll danke ich für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Organisation des Lehrstuhlbetriebes und für seine stete Hilfsbereitschaft beim Aufbau des begasten Rührkessels und in allen Fragen des Lehrstuhllalltags.

Dr. Sergei Vagin danke ich für seine überaus kompetenten fachlichen Ratschläge und für die Unterstützung bei der Wartung und Betreuung der GPC-Geräte. Großer Dank gilt *Benedikt Soller* für die großartige Unterstützung bei meiner Arbeit auf dem Gebiet der Vinylphosphonate. Sein stets offenes Ohr und seine kompetenten Ratschläge waren mir eine große Hilfe.

Meinem Laborkollegen *Simon Meister* danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit, seine stets freundliche Art und die gute Atmosphäre im Labor. Wir mussten uns am Anfang erst aneinander gewöhnen, aber am Ende kann ich sagen, dass ich mir keinen besseren Laborkollegen vorstellen kann, als Dich.

Bei allen anderen Lehrstuhlmitgliedern, insbesondere bei *Julian Kehrle*, *Matthias Grübel*, *Sven Heidsieck*, *Martin Machat* und *Sebastian Kraus*, bedanke ich mich für das kollegiale und angenehme Arbeitsklima, das die Arbeit viel leichter von der Hand gehen ließ.

Den Sekretärinnen des WACKER-Lehrstuhls Frau *Bauer* und Frau *Saul-Hubrich* danke ich für die kompetente Hilfe in bürokratischen Dingen, Frau *Rodewald* für die Bestellung der nötigen Materialien.

Einen großen Beitrag zu dieser Arbeit haben meine Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten geleistet. Ich danke deshalb *Michael Neumeier*, *Korbinian*

Köhler, Joachim Preinl, Nina Zensen, Nadine Tappe, Stefan Schultheiß, Maximilian Werny und Manuel Einsiedler. Ein besonderer Dank gilt der Chemielaborantin *Nicole Zolbrecht* für ihre Unterstützung.

Großer Dank gebührt meiner besten Freundin *Anna Penzenstadler* für eine besondere Freundschaft und für das stete Verständnis und die Hilfe in beruflichen, wie privaten Dingen. Ich bedanke mich bei *Andreas Eisele, Michael Neumeier, Dr. Stefan Gross* und *Peer H. Voss* für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit und ihre Freundschaft. Niemals dürfen in diesem Zusammenhang meine Freunde in der Münchner Kaulbachstraße unerwähnt bleiben.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern *Angela* und *Georg Kainz* für die bedingungslose Unterstützung während meines ganzen Studiums und darüber hinaus. Meiner Schwester *Eva-Maria* wünsche ich alles Gute beim Berufseinstieg als Berufsschullehrerin. Ohne Euch wäre ich heute nicht da, wo ich jetzt bin.

Abkürzungen

AMP	2-Amino-2-methyl-propanol
Äq	Äquivalent
Å	Ångström (10^{-10} m)
-b-	Blockcopolymer
b-PEI	branched polyethylenimine (verzweigtes Poly(ethylenimin))
BIS	N,N-Methylenbis(acrylamid)
BSA	Buttersäureanhydrid
CD	Cyclodextrin
-co-	Copolymer
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CTAasen	Cyclodextrinyltransferasen
DAVP	Dialykvinylphosphonat
DEA	Diethanolamin
DEEP	Diethylethylphosphonat
DMAEMA	<i>N,N</i> -Dimethylaminomethacrylat
DMAPM	<i>N</i> -3-[dimethylmaino)propyl]methacrylat
DMF	Dimethylformamid
DEVP	Diethylvinylphosphonat
DIVP	Diiisopropylvinylphosphonat
DMVP	Dimethylvinylphosphonat
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DPVP	Dipropylvinylphosphonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ESI	Elektrosprayionisation
et. al.	et alii (und Andere)
G	Gastmolekül
Gew%	Gewichtsprozent
GJ	Giga Joule
GPC	Gerpermeationschromatographie
GPs	Nano- und Mikrogelpartikel
Gt	Gigatonne

GTP	group transfer polymerization
GW	Gigawatt
Hz	Hertz
IBAE	2-(<i>Isobutylamino</i>)ethanol
IPAE	2-(<i>Isopropylamino</i>)ethanol
K	Komplex
LCST	lower critical solution temperature
LPEI	lineares Polyethylenimin
MALS	multi-angle static light scattering
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MEO ₂ MA	2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat
min	Minute
MMA	Methylmethacrylat
M _n	Zahlenmittel der Molmasse (g/mol)
MS	Massenspektroskopie
MW	Megawatt
M _w	Gewichtsmittel der Molmasse (g/mol)
NEt ₃	Triethylamin
NIPAM	N-Isopropylacryamid
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEI	Polyethylenimin
ppm	parts per million
PR	Pseudorotaxan
r ₁ , r ₂	Copolymerisationsparameter nach <i>Fineman-Ross</i>
RAFT	reversible addition- fragmentation chain transfer
RDS	rate determining step
REM	rare earth metall (Seltenerdmetall)
REM-GTP	rare earth metall group transfer polymerization
RNA	Ribonukleinsäure
rpm	Umdrehungen pro Minute
Sdp.	Siedepunkt
SI-GTP	surface induced group transfer polymerization

SOCl ₂	Thionylchlorid
SPS	Solvent Purifikation System
T _G	Glasübergangspunkt
TGA	Thermgravimetrische Analyse
TMS	Trimethylsilyl
TOF	turn over frequency
UCST	upper critical solution temperature
V-50	2,2-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid
W	Wasser
z. B.	zum Beispiel
ΔG	Gibbsche freie Energie
ΔH	Enthalpie
ΔS	Entropie

Formelzeichen

A	Phasengrenzfläche	[m ²]
A,B,C	Antoine Parameter	[/]
A,B,C,D,X,Y	Konstanten	[/]
a	volumenbezogene Phasengrenzfläche	[m ² /m ³]
c	Konzentration	[mol/l]
d	Durchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
f	Fugazität	[bar]
H	Henry Koeffizient	[bar]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[m ³ /kmol·s]
K	Gleichgewichtszahl	[/]
K	Viskosimeterkonstante	[mm ² /s ²]
M	Masse	[g]
\dot{M}	Massenstrom	[g/s]
\bar{M}	Molare Masse	[g/mol]
\dot{N}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
N	Stoffmenge	[mol]
\dot{n}	Stoffstromdichte	[mol/m ² ·s]

n	Rührerdrehzahl,	[1/s]
n	Reaktionsordnung	[/]
p	Überdruck	[bar]
p*	Absolutdruck	[bar]
\mathfrak{R}	Allgemeinte Gaskonstante	[J/mol·K]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[m ³]
w	Massenanteil	[g/g]
x	Molanteil in der Flüssigphase	[mol/mol]
y	Molanteil in der Gasphase	[mol/mol]

Dimensionslose Kennzahlen

K	Kennzahl allgemein
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Q	Gasdurchsatz

Griechische Formelzeichen

β	Stoffübergangskoeffizient	[mol/m ² ·s]
γ	Aktivitätskoeffizient	[mol/m ² ·s]
σ	Standardabweichung	n. def.
λ	Absorptionsrate	[1/s]
ϕ	Fugazitätskoeffizient	[/]
η	Dynamische Viskosität	[kg/m·s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]

Hochgestellte Indizes

g	Gas(phase)
l	Flüssig(phase)
ref	Referenz
*	Gleichgewichtszustand, Phasengrenze

Tiefgestellte Indizes

abs	Absorbiert
des	Desorbiert
ch	Chemisch
ph	Physikalisch
R	Reaktor
r	Rührer
0	Ausgangszustand
∞	Umgebung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Technisch-chemischer Hintergrund	4
2.1.1 Absorption und Desorption	4
2.1.1.1 Physikalische Absorption	5
2.1.1.2 Chemische Absorption	6
2.1.1.3 Absorption von CO ₂ an Standardaminen	8
2.1.2 Stofftransport und Stoffübertragung	10
2.1.2.1 Grundlagen des Stofftransports	10
2.1.2.2 Dimensionslose Darstellung des Stofftransports.....	12
2.1.2.3 Phasengrenzfläche	13
2.1.2.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten	13
2.1.2.5 Berechnung des Henry-Koeffizienten	15
2.2 Entropisch getriebene Effekte in polymeren Systemen	16
2.2.1 Thermosensitives Verhalten von Polymeren	17
2.2.2 Cyclodextrine und ihre polymeren Einschlussverbindungen	23
2.2.2.1 Eigenschaften der Cyclodextrine	23
2.2.2.2 Thermodynamische Grundlagen der Cyclodextrin- Einschlussverbindungen	25
2.2.2.3 Pseudorotaxanbildung von α - und γ - Cyclodextrinen mit Polyethylenimin.....	27
2.3 Phosphorhaltige Polyvinylphosphonate	29
2.3.1 Zugang zu Vinylphosphonaten	29
2.3.2 Polymerisation von Vinylphosphonaten	31
2.3.2.1 Initiation der GTP von Vinylphosphonaten.....	34
2.3.2.2 Kettenwachstumsreaktion der GTP von Vinylphosphonaten	35
2.3.3 Thermoresponsives Verhalten Polyvinylphosphonaten	37
3. Zielsetzung	39

4. Ergebnisse und Diskussion	41
4.1 Absorptions- und Desorptionsmessungen an Standardaminsystemen und aminhaltigen Polymeren sowie technisch-chemische Berechnungen.....	41
4.1.1 Beschreibung und Evaluierung des Versuchsaufbaus	41
4.1.2 Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten und der Phasengrenzfläche.....	47
4.1.3 Absorption – und Desorption von CO ₂ an Standardaminen	51
4.1.4 Absorption und Desorption von CO ₂ an aminhaltigen Polymeren.....	54
4.1.5 Berechnung der Henry- und Diffusionskoeffizienten für wässrige Aminlösungen	55
4.2 Thermo- und CO₂ sensitives Polyethylenimin zur hoch effizienten Desorption von CO₂	58
4.3 Pseudorotaxane und ihre Anwendung bei der effizienten Abtrennung von CO₂	67
4.4 Neuartige Copolymere auf Basis von Polyvinylphosphonaten.....	70
4.4.1 Monomersynthese	70
4.4.2 Polymerisationsreaktionen	77
4.4.3 Thermosensitive Eigenschaften von Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat)	81
4.4.4 Wechselwirkung des Copolymers mit Kohlendioxid.....	82
5. Zusammenfassung und Ausblick	84
6. Summary	87
7. Experimentieller Teil	89
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken	89
7.2 Instrumente und Hilfsmittel	89
7.3 Synthesen	93
7.3.1 Aminhaltige Polymere	93
7.3.1.1 Lineares Polyethylenimin	93
7.3.1.2 Polyvinylamin.....	95
7.3.1.3 Polyallylamin	96
7.3.1.4 Synthese von <i>N</i> -acyliertem Polyethylenimin	98

7.3.2	Pseudorotaxane	100
7.3.2.1	Lineares Polyethylenimin und α -Cyclodextrin	100
7.3.2.2	Lineares Polyethylenimin und γ -Cyclodextrin.....	101
7.3.2.3	Pseudorotaxanherstellung für die Reaktormessungen	102
7.3.3	Vinylphosphonate und ihre Vorläuferverbindungen	103
7.3.4	Polymerisationsexperimente	109
8	Literaturverzeichnis	111

1. Einleitung

Erstmals seit Beginn der Wetteraufzeichnungen hat der weltweite monatliche Durchschnittswert der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre den Wert von 400 ppm überschritten.¹ Wie die US-Wetterbehörde *National Oceanic and Atmospheric Administration* am 7. Mai 2015 mitteilte, liegt der Wert der globalen CO₂-Konzentration für den Monat März bei 400.83 ppm und damit um 43% über dem vorindustriellen Wert von ca. 280 ppm.² Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, kann ein kontinuierlicher Anstieg über die letzten Jahre beobachtet werden, der vor allem auf die Verbrennung fossiler Rohstoffe zur Energiegewinnung zurückzuführen ist.

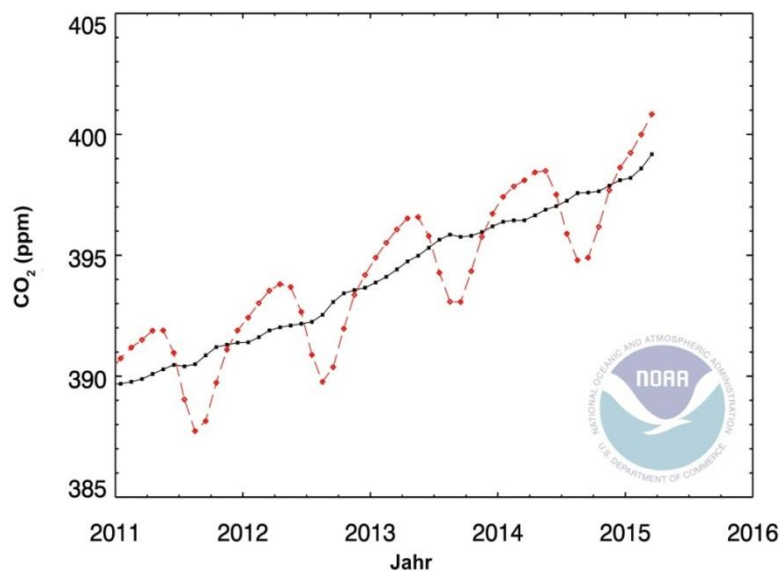


Abbildung 1: Anstieg der durchschnittlichen monatlichen globalen CO₂-Konzentration. Die rote Line gibt die durchschnittlichen monatlichen Werte an, die Konzentrationen der schwarzen Kurve sind um die durchschnittlichen saisonalen Schwanken korrigiert.³

2011 wurden 35 Gigatonnen CO₂ durch die Verbrennung von Erdöl, Erdgas und Kohle und durch die Zementindustrie emittiert, was einem Anstieg von 54% gegenüber dem Wert von 1990 entspricht.⁴ Etwa ein Viertel dieses vom Menschen verursachten CO₂-Ausstoßes geht nach einem Bericht der *Internationalen Energie Agentur* auf die Verbrennung von Kohle zur Gewinnung von elektrischer Energie zurück.⁵ Zu der bestehenden Kraftwerkskapazität von 1600 GW sollen bis 2035 noch weitere 1000 GW vor allem in China und Indien hinzukommen.^{5,6} Eine Begrenzung der Erderwärmung um zwei Grad Celsius im Vergleich zum vorindustriellen Niveau, wie sie in der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen auf der

Klimakonferenz in Cancun 2010 verabschiedet⁷ und beim G7 Gipfel in Elmau 2015 bestätigt wurde,⁸ scheint aus heutiger Sicht ohne den Einsatz von technischen Hilfsmitteln schwer vorstellbar.

Das Potential dazu, dieser Entwicklung entgegen zu wirken und den CO₂-Ausstoß zu verringern bzw. den Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre anzuhalten, haben einige technische Verfahren, die unter dem Namen Carbon Capture and Storage (CCS) zusammengefasst werden.^{9,10} Die vier grundlegenden Verfahren zur Abtrennung von CO₂ bei der Verbrennung von fossilen Rohstoffen sind das Oxyfuel-Verfahren, die CO₂-Sequestrierung aus Industrieprozessen, das pre-combustion- und das post-combustion-Verfahren (siehe Abbildung 2).⁹ Jedes der genannten Verfahren weist allerdings Vor- und Nachteile auf, die im Einzelfall über die wirtschaftliche Rentabilität in großtechnischen Anlagen entscheiden.

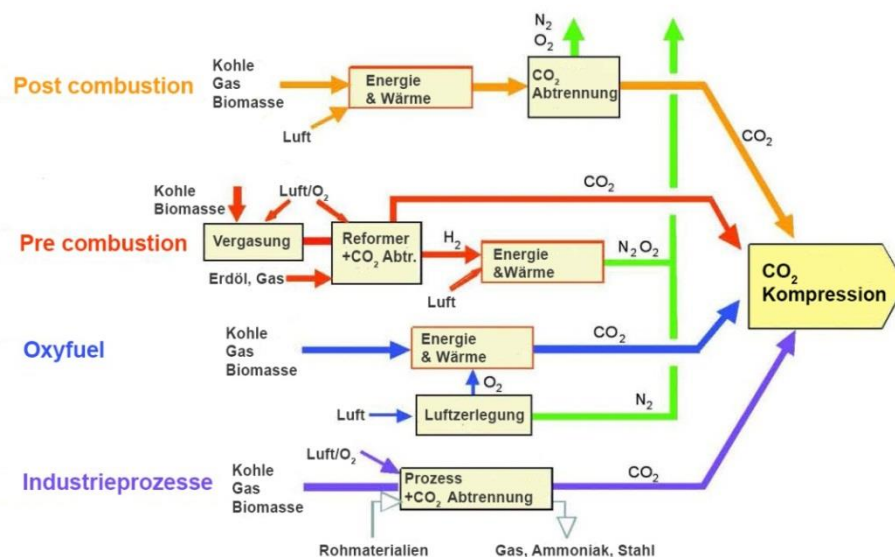


Abbildung 2: Möglichkeiten der CO₂-Abtrennung von Rauch- und Produktgasströmen.⁹

Die in Abbildung 2 gezeigten Verfahren unterscheiden sich einerseits im Zeitpunkt der CO₂-Abtrennung und andererseits in der Methode der Verbrennung des fossilen Brennstoffes. Bei der pre-combustion-Technologie wird der Rohstoff unter Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr sowie Vergasung mit Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff umgesetzt. Das entstandene CO wird in einer Wassergas-Shift-Reaktion zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid konvertiert.⁹ Im Oxyfuel-Verfahren wird der Brennstoff unter reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Die Abgasströme bestehen hauptsächlich aus CO₂ und Wasserdampf.⁹ Bei diesen beiden Verfahren ist die Zusammensetzung der Abgase relativ einfach im Vergleich zum post-

combustion-Verfahren, bei dem das CO₂ in einem der Verbrennung nachgeschalteten Waschschrift aus den mit Stickstoff und Schwefeloxiden sowie Stickoxiden verdünnten Rauchgasen abgetrennt wird.^{9,11}

Da die Kohlenstoffdioxidabtrennung nach dem post-combustion-Verfahren auch bei bereits bestehenden Kraftwerksanlagen nachgerüstet werden kann, wird dieser Technologie das größte Potential zur Umsetzung zugesprochen.^{5,12} Laut einer Studie der *Internationalen Energie Agentur* ist ein Nachrüsten von 29% der bestehenden Kohlekraftwerke mit einer Leistung von mehr als 300 MW und einem Alter von weniger als zehn Jahren mit der post-combustion-CCS-Technik technisch möglich.⁵ Das derzeit einzige kommerzielle Kohlekraftwerk Boundary Dam Power Station, welches mit einer Leistung von 100 MW mit der post-combustion-CCS-Technik ausgestattet ist, wurde 2014 in Estevan in Kanada in Betrieb genommen.¹³ Das abgetrennte CO₂ wird hier zur sogenannten Enhanced Oil Recovery verwendet und kann somit einer für das Betreiberunternehmen wirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden.¹³

Zur Abtrennung des CO₂ aus dem Rauchgas der Kraftwerke werden in der Regel wässrige Monoethanolamin-Lösungen (30 Gew%) eingesetzt.¹⁴ Das Regenerieren dieser Lösungen nach dem Abtrennungsprozess erfolgt bei Temperaturen von 100-140 °C.¹⁴ Dieser Vorgang benötigt unter anderem aufgrund der hohen Wärmekapazität der verwendeten Aminlösungen¹⁵ bis zu 3.5 GJ pro Tonne CO₂ und ist mit einem Wirkungsgradverlust des Kraftwerkes von ca. 10-12 Prozentpunkten verbunden.^{11,16-18}

Dieser hohe Verlust ist der größte Nachteil dieses Standard-Aminprozesses, sodass derzeit Alternativen zu wässrigen Systemen, wie Metal-Organic-Frameworks,^{19,20} feste poröse Absorbentien,^{18,20-23} verzweigte Polymernetzwerke²⁴ und Ionische Flüssigkeiten²⁵ untersucht werden.

Thermo- und CO₂-sensitive, wässrige Polymersysteme sind erst seit wenigen Jahren in den Fokus der Forschung gerückt.^{26,27} Ihre besonderen Eigenschaften und ihre Vorteile im Vergleich zu den Standardaminsystemen werden in dieser Arbeit intensiv diskutiert.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Technisch-chemischer Hintergrund

Um die Ab- und Desorption von CO_2 an molekularen und polymeren Aminverbindungen untersuchen und beschreiben zu können, werden in diesem Kapitel die wesentlichen technisch-chemischen Grundlagen vorgestellt. Zunächst wird die Frage beantwortet, was unter der Absorption an sich zu verstehen ist und inwiefern sich chemische und physikalische Absorption eines im vorliegenden Fall gasförmigen Stoffes in einer Flüssigkeit voneinander unterscheiden. Der Mechanismus der Absorption von CO_2 wird anhand der Standardamine Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) vorgestellt, sowie die Grundlagen des Stofftransports eines Gases in einer Flüssigkeit herausgearbeitet. Da die Phasengrenzfläche, die Diffusionskoeffizienten und der sogenannte Henry-Koeffizient für den Stofftransport wichtige Parameter sind, werden diese ebenfalls definiert und detailliert beschrieben.

2.1.1 Absorption und Desorption

Bei der Absorption werden gasförmige Stoffe (Absorptiv) in einer Flüssigkeit (Absorbens) gelöst. Desorption bezeichnet den umgekehrten Vorgang.²⁸ Absorption findet beispielsweise bei der Abgasreinigung Anwendung, wobei das beladene Waschmittel (Absorptiv) meist im Kreislauf geführt und durch Desorption unter Energieeinsatz wieder regeneriert wird. Ist das Gas im Waschmittel nur physikalisch gelöst, so spricht man von physikalischer Absorption. Reagiert das Absorbens mit dem zu lösenden Gas, wird dies als chemische Absorption bezeichnet. Die folgende Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Schema eines Absorptionsprozesses.

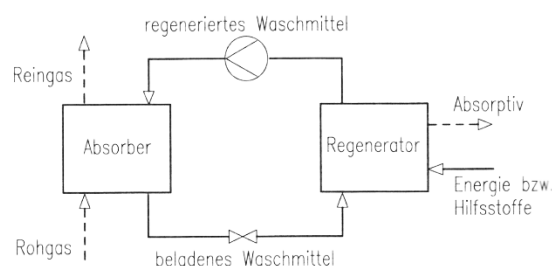


Abbildung 3: Verfahrensschema eines Absorptionsprozesses.²⁸

2.1.1.1 Physikalische Absorption

Unter der Annahme, dass die Gasphase g als ideales Gas betrachtet wird und es sich bei der Flüssigphase l um ein ideales Gemisch handelt, gilt im Fall der physikalischen Absorption das vereinfachte *Henrysche Gesetz*:²⁹

$$x_i H_{ij}(T) = \gamma_i p = p_i \quad (1)$$

x_i bezeichnet dabei den Stoffmengenanteil der gelösten Komponente i in der Flüssigphase und H_{ij} den sogenannten Henry-Koeffizienten. Für den Aktivitätskoeffizienten γ_i der Komponente i in der Flüssigphase gilt unter der Annahme eines idealen Gemisches in der Flüssigphase

$$\gamma_i = 1 \quad (2)$$

Streng genommen ist das vereinfachte *Henrysche Gesetz* nur für den Zustand der unendlichen Verdünnung ($x_i \rightarrow 0$) gültig.

Das Gas-Flüssig-Gleichgewicht kann mit dem auf die Komponente i bezogenen Gleichgewichtswert K_i

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_{ij}(T)}{p} \quad (3)$$

ausgedrückt werden. Demnach gibt der Henry-Koeffizient H_{ij} die Löslichkeit eines Gases i in einer Flüssigkeit j bei einer bestimmten Temperatur T an. Bei einer physikalischen Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit ist damit der Stoffmengenanteil x_i der gelösten Komponente i in der Flüssigphase bei einem bestimmten Partialdruck des Gases p_i mit

$$x_i = \frac{p_i}{H_{ij}} \quad (4)$$

zu berechnen. Eine Auftragung des Partialdrucks des Gases über dem Stoffmengenanteil x_i des Gases in der Flüssigkeit bei einer konstanten Temperatur ergibt eine Kurve. Die Tangente an dieser Kurve bei $x_i \rightarrow 0$ ist die Henry-Gerade, deren Steigung dem Betrag des Henry-Koeffizienten entspricht.³⁰

$$H_{i,j}(T) = \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i} \right)_{x_i=0} \quad (5)$$

Der Henry-Koeffizient ist temperaturabhängig. Eine höhere Temperatur hat einen größeren Henry-Koeffizient zur Folge. Die Gaslöslichkeit nimmt daher mit steigender Temperatur ab.

Der Gesamtdruck p^* setzt sich nach dem Gesetz von *Dalton*

$$p^* = p_\infty + \underbrace{\sum_{i=1}^K p_i}_p \quad (6)$$

aus dem Umgebungsdruck p_∞ und der Summe der Partialdrücke p_i der Komponenten K zusammen. Der Überdruck wird dabei als p bezeichnet. Daraus folgt, dass bei der Bestimmung des Partialdrucks des Gases bei der Absorption auch der Dampfdruck des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden muss. Mit der Annahme eines reinen Lösungsmittels ($x_j \rightarrow 1$) entspricht der Partialdruck des Lösungsmittels in der Gasphase gleich dem Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ des Lösungsmittels bei der Temperatur T .²⁹

$$p_i = p_s(T) \quad (7)$$

Der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels kann mit der *Antoine-Gleichung*

$$\log\left(\frac{p_s(T)}{[mmHg]}\right) = A - \frac{B}{C + T} \quad (8)$$

beschrieben werden. In der Literatur existieren Antoine Parameter für eine Vielzahl von Stoffen.³¹

Bezogen auf die Absorption von CO_2 in verschiedenen Lösungsmitteln ist mit Gleichung 6 und 7 der Partialdruck p_{CO_2} bestimmbar durch

$$p_{\text{CO}_2} = p - p_s(T) \quad (9)$$

2.1.1.2 Chemische Absorption

Bei der chemischen Absorption muss das Absorptiv A zunächst physikalisch im Absorbens B gelöst werden. Anschließend erfolgt mit dem Absorbens eine chemische Reaktion zum Produkt P .



Die Stöchiometriekoeffizienten werden mit ν bezeichnet. Ist die Reaktion reversibel, so lässt sich das beladene Waschmittel durch Desorption wieder regenerieren. Abbildung 4 zeigt die Gleichgewichtslinie einer physikalischen und einer chemischen Absorption. Die Gleichgewichtslinie der chemischen Absorption weicht stark vom linearen Verlauf der Henry-Geraden der physikalischen Absorption ab. Dadurch ergeben sich für technische Anwendungen bestimmte Bedingungen, bei denen die chemische der physikalischen Absorption überlegen ist und umgekehrt.

Grundsätzlich ist ein hoher erreichbarer Molanteil an Absorptiv in der Flüssigphase (d.h. eine hohe Kapazität) günstig, da somit weniger Waschmittel benötigt wird, um eine bestimmte Menge an Absorptiv zu binden. Die chemische Absorption ist somit im Bereich niedriger Partialdrücke des Absorptivs vorteilhaft. Dies trifft für die meisten technischen Anwendungen zu, bei denen eine hohe Reinheit des gereinigten Gasstroms gefordert wird.²⁸ Die Entfernung von Sauer gasen (CO_2 , H_2S , SO_2 etc.) aus Rauchgasen, beispielsweise aus dem Abgas von Kraftwerken, erfolgt hauptsächlich durch reaktive Waschmittel, wie etwa CaCO_3 Lösungen oder Amin-Lösungen, wobei erstere gerade bei niedrigen Partialdrücken des Absorptivs ökonomisch nicht vorteilhaft sind. Neben diesen chemischen Absorbentien spielt die physikalische Absorption, z.B. mit Polyethylenglykoldimethylether als Absorbens, eine vergleichsweise geringe Rolle.³²

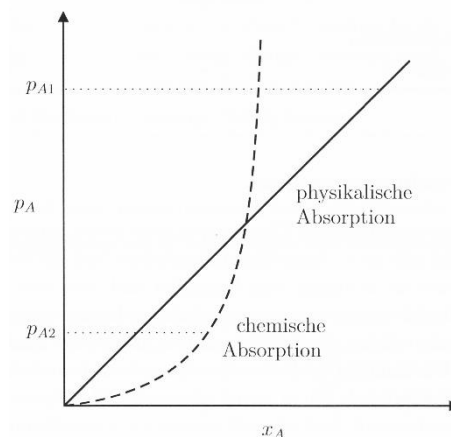


Abbildung 4: Vergleich von chemischer und physikalischer Absorption.³⁰

2.1.1.3 Absorption von CO₂ an Standardaminen

Amine verfügen generell über eine sehr hohe CO₂-Absorptionskapazität. Mittels wässriger Lösung von Monoethanolamin lassen sich bis zu 90% des in Abgasströmen enthaltenen CO₂ absorbieren.¹⁷ Dieser Vorgang ist eine exotherme Reaktion und findet somit idealerweise bei niedrigen Temperaturen statt, wohingegen die Desorption bei möglichst hohen Temperaturen von 100-140 °C erfolgt.¹⁴ Wie bereits erwähnt, benötigt dieser Vorgang unter anderem aufgrund der hohen Wärmekapazität der verwendeten Aminlösungen¹⁵ bis zu 3.5 GJ pro Tonne CO₂ und ist mit einem Wirkungsgradverlust des Kraftwerkes von ca. 10-12 Prozentpunkten verbunden.^{11,16-18}

Neben der hohen Wärmekapazität der verwendeten Lösungen spielt die Art der Bindung des CO₂ an das verwendete Amin eine entscheidende Rolle.

Ein Überblick über mögliche Reaktionswege bei der Absorption von CO₂ durch ein Amin ist Abbildung 5 dargestellt:

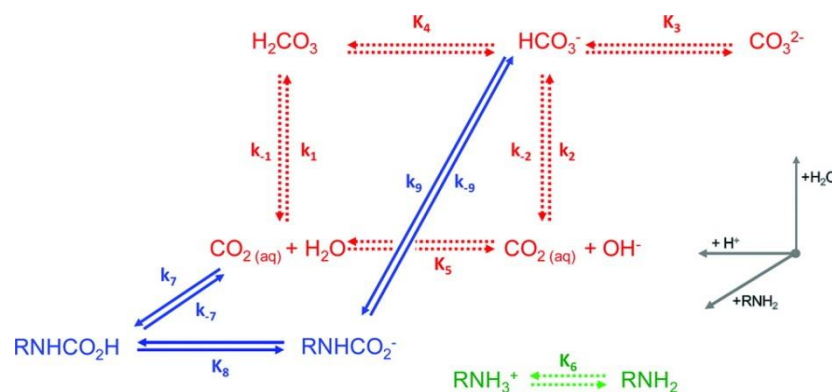
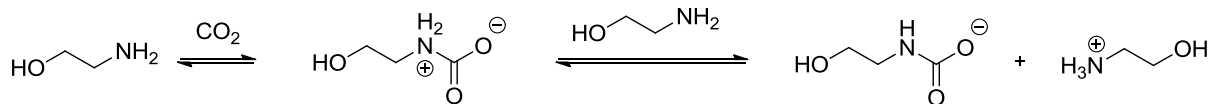


Abbildung 5: Überblick über mögliche Reaktionswege zwischen einem Amin, CO₂/Carbonat bzw. den Protonen.³³⁻³⁵

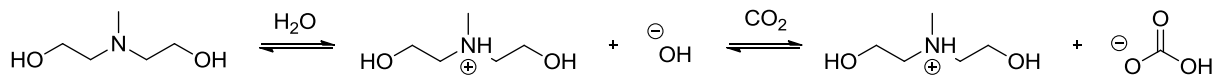
Abbildung 5 zeigt, dass es sich bei der Reaktion von Aminen um einen komplexen Prozess handelt, bei dem eine Reihe von Gleichgewichten berücksichtigt werden müssen.

Sterisch ungehinderte, primäre Amine reagieren beinahe ausschließlich über ein zwitterionisches Intermediat zum äußerst stabilen Carbamat-Anion. Kohlendioxid, das auf diesem Wege gebunden ist, kann daher nur unter Zufuhr großer Energiemengen wieder freigesetzt werden.^{16,36} Sekundäre Amine reagieren ebenfalls häufig zu äußerst stabilen Carbamaten. Unter Beteiligung von Wassermolekülen bilden sie jedoch auch die etwas weniger stabilen für tertiäre Amine

charakteristischen Hydrogencarbonate aus. Der Energieaufwand für die Regeneration der tertiären Amine ist im Vergleich zu primären und sekundären geringer. In Schema 1 ist die Carbamatbildung bei primären und sekundären Aminen am Beispiel von Monoethanolamin dargestellt, während Schema 2 die Hydrogencarbonatbildung am Beispiel von Methyldiethanolamin zeigt.



Schema 1: Reaktion eines primären Amins am Beispiel von Monoethanolamin über das zwitterionische Intermediat zum Carbamat-Ion.



Schema 2: Reaktion eines tertiären Amins am Beispiel von Methyldiethanolamin mit CO_2 zum Hydrogencarbonat.

Bei genauerer Betrachtung obiger Reaktionsgleichungen wird zudem deutlich, dass aus stöchiometrischer Sicht die Carbamatbildung für die Wirtschaftlichkeit von Waschprozessen von Nachteil ist. Diese erfordert, verglichen mit der Bildung des Hydrogencarbonats, stets die doppelte Menge an Amin, was die Absorptionskapazität einer Waschlösung formal halbiert.

Sterisch gehinderte Amine wie beispielsweise 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), 2-(Isopropylamino)ethanol (IPAE) oder 2-(Isobutylamino)ethanol (IBAE) gelten deshalb als mögliche Alternativen zu den eben angesprochenen primären und sekundären Aminen, da bei ihnen durch den erhöhten sterischen Anspruch die Carbamatbildung unterdrückt wird und somit die CO_2 Absorption als Hydrogencarbonat erfolgt.³⁶

2.1.2 Stofftransport und Stoffübertragung

2.1.2.1 Grundlagen des Stofftransports

Der Stofftransport, der aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung in fluiden Medien auftritt, wird als Diffusion bezeichnet und lässt sich durch das *1. Fick'sche Gesetz*

$$\dot{N}_i = -D_{1,2}A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (11)$$

beschreiben. Darin ist ersichtlich, dass der Stoffmengenstrom \dot{N}_i der Komponente i in z -Richtung neben dem Diffusionskoeffizienten $D_{1,2}$ und der Phasengrenzfläche A vom Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c_i}{\partial z}$ der Komponente i in z -Richtung abhängt. Der Stoffmengenstrom wird maximal, wenn alle drei Größen in Gleichung 11 möglichst groß sind.

Im Falle der Absorption wird häufig das Zweifilmmodell verwendet. Dabei stehen zwei fluide Phasen in Kontakt und der Stofftransport erfolgt unter der Annahme eines einseitigen Stofftransports aus einer turbulent vermischten Gasphase g über eine Phasengrenze in eine ebenfalls turbulente Flüssigphase l . In den Phasen bildet sich in der Nähe der Phasengrenze ein ruhender Grenzfilm der Dicke δ_l in der Flüssigphase und der Dicke δ_g in der Gasphase aus. Abbildung 6 zeigt vereinfacht das Konzentrationsprofil der übergehenden Komponente mit dem Zweifilmmodell. Innerhalb der gut durchmischten Bulk-Phasen ist die Konzentration jeweils konstant, während an der Phasengrenze ein Phasengleichgewicht herrscht. Im Bereich der Grenzschicht erfolgt der Stofftransport durch Diffusion.³⁷

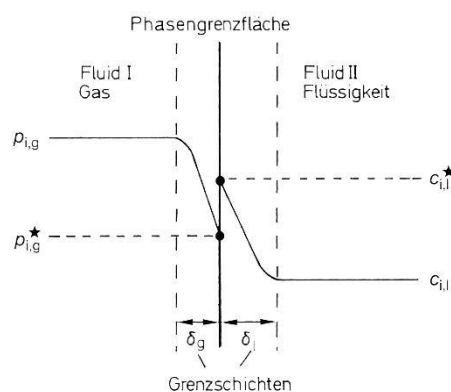


Abbildung 6: Konzentrationsverlauf nach dem Zweifilmmodell beim Stoffübergang Gas/Flüssigkeit.³⁷

Für den gaseitigen Stoffmengenstrom \dot{N}_i^g gilt

$$\dot{N}_i^g = \frac{D_{1,2}^g}{\delta^g} \cdot A \cdot \frac{(p_i^g - p_i^*)}{\mathcal{R}T} \quad (12)$$

Für den flüssigseitigen Stoffmengenstrom \dot{N}_i^l gilt

$$\dot{N}_i^l = \frac{D_{1,2}^l}{\delta^l} \cdot A \cdot (c_i^* - c_i^l) \quad (13)$$

Dabei gilt für den gas- bzw. flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten β^g bzw. β^l

$$\beta^g = \frac{D_{1,2}^g}{\delta^g} \quad \text{bzw.} \quad \beta^l = \frac{D_{1,2}^l}{\delta^l} \quad (14)$$

Im stationären Fall ergibt sich folgender Zusammenhang

$$\dot{N}_i^l = \dot{N}_i^g = \dot{N}_i \quad (15)$$

Der Partialdruck p_i^* sowie die Konzentration c_i^* der Übergangskomponente i in der Flüssigphase an der Grenzfläche sind unbekannt. Diese Größen lassen sich jedoch durch das Henrysche-Gesetz beschreiben. Damit kann mit Gleichungen 12 - 15 der Stoffmengenstrom durch

$$\dot{N}_i = \frac{A}{\frac{1}{\beta_i^l} + \frac{1}{H_{1,2}} \cdot \frac{1}{\beta_i^g}} \left(\frac{p_i^g}{H_{1,2}} - c_i^l \right) \quad (16)$$

ausgedrückt werden.

Wird der Stoffübergangswiderstand in der Gasphase bei der Absorption von Gas in einer Flüssigkeit im Rührkesselreaktor vernachlässigt ($\beta^g \rightarrow \infty$, $\delta^g \rightarrow 0$),³⁸ wird das Zweifilmmodell zum Einfilmmmodell und Gleichung 16 vereinfacht sich zu

$$\dot{N}_i = \beta_i^l \cdot A \left(\frac{p_i^g}{H_{1,2}} - c_i^l \right) \quad (17)$$

Häufig wird der Stoffübergang auch durch die auf die Phasengrenzfläche bezogene Stoffstromdichte \dot{n}_i ausgedrückt.

$$\frac{\dot{N}_i}{A} = \dot{n}_i = \beta_i^l \cdot \left(\frac{p_i^g}{H_{1,2}} - c_i^l \right) \quad (18)$$

2.1.2.2 Dimensionslose Darstellung des Stofftransports

Analog zum Wärmetransport lässt sich der Stofftransport durch dimensionslose Kennzahlen beschreiben. Die Kriteriengleichung des Stofftransports lautet allgemein:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (19)$$

Die darin auftretenden Kennzahlen sind definiert als:

- Sherwood-Zahl:

$$Sh = \frac{\beta^l \cdot d_R}{D_{1,2}} \quad (20)$$

- Reynolds-Zahl:

$$Re = \frac{\rho_l \cdot n \cdot d_r^2}{\eta_l} = \frac{n \cdot d_r^2}{\nu_l} \quad (21)$$

- Schmidt-Zahl:

$$Sc = \frac{\eta_l}{D_{1,2} \cdot \rho_l} = \frac{\nu_l}{D_{1,2}} \quad (22)$$

Darin bedeutet ρ_l die Dichte der Flüssigkeit, η_l bzw. ν_l ist die dynamische bzw. kinematische Viskosität der Flüssigkeit, d_r ist der Durchmesser des Rührorgans und n ist die Rührerdrehzahl. d_R gibt den Innendurchmesser des Reaktors an.

Abhängig vom Turbulenzgrad der Strömung lautet die Sherwood-Korrelation:³⁹

$$Sh = 0,0193 \cdot Re^{0,845} \cdot Sc^{0,5} \quad (23)$$

Aufgelöst nach dem Stoffübergangskoeffizienten β_{ph}^l ergibt sich die Beziehung

$$\beta_{ph}^l = \frac{0,0193 \cdot D_{1,2} \cdot Re^{0,845} \cdot Sc^{0,5}}{d_R} \quad (24)$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Korrelation ist in der Literatur nicht explizit angegeben, in dieser Arbeit wird die Korrelation im Bereich von $2 \cdot 10^2 < Re < 2 \cdot 10^4$ angewendet.³⁹

2.1.2.3 Phasengrenzfläche

Da die Phasengrenzfläche zwischen der Gas- und der Flüssigphase experimentell nicht direkt zu bestimmen ist, muss diese berechnet werden. Dazu wird zunächst der volumetrische Stoffübergangskoeffizient $\beta^l a$ bestimmt, der das Produkt aus dem Stoffübergangskoeffizienten β^l und der volumetrischen Phasengrenzfläche a ist. Bei der physikalischen Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit gilt für den zeitlichen Verlauf der Konzentration $c(t)$ des Gases in der Flüssigkeit der Zusammenhang

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \beta^l a \cdot (c_{sat} - c(t)) \quad (25)$$

Nach Integration und Variablentrennung ergibt sich

$$\ln\left(\frac{c_{sat}}{c_{sat} - c(t)}\right) = \beta^l a \cdot t \quad (26)$$

Eine Auftragung von $\ln\left(\frac{c_{sat}}{c_{sat} - c(t)}\right)$ über die Zeit t ergibt eine Gerade, deren Steigung dem Betrag des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $\beta^l a$ entspricht.

Division von $\beta^l a$ durch den mit Gleichung 24 berechneten Stoffübergangskoeffizienten β_{ph}^l liefert die volumenbezogene Phasengrenzfläche a . Mit dem bekannten Volumen der Flüssigphase V^l erhält man mit

$$A = a \cdot V^l \quad (27)$$

die tatsächliche Phasengrenzfläche A .

2.1.2.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Aufgrund der chemischen Reaktion zwischen CO_2 und Aminen kann der Diffusionskoeffizient D nicht direkt gemessen werden. Deshalb wird die sog. N_2O -Analogie angewendet, um den Diffusionskoeffizienten $D_{\text{CO}_2, \text{amin}}$ für die Diffusion von CO_2 in Aminlösungen zu ermitteln. N_2O bietet sich hierfür besonders an, da es nicht mit Aminen reagiert und von der Konfiguration und dem molaren Volumen her dem CO_2 sehr ähnlich ist.⁴⁰ Ist der Diffusionskoeffizient $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{amin}}$ bekannt, kann mit den Diffusionskoeffizienten $D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ und $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}$ von CO_2 bzw. N_2O in Wasser der gesuchte Diffusionskoeffizient $D_{\text{CO}_2, \text{amin}}$ von CO_2 in der Aminlösung mit

$$D_{CO_2,amin} = D_{N_2O,amin} \cdot \left(\frac{D_{CO_2,H_2O}}{D_{N_2O,H_2O}} \right) \quad (28)$$

berechnet werden. Für die Diffusionskoeffizienten von N₂O und CO₂ in Wasser gilt in Abhängigkeit der Temperatur T:

$$\frac{D_{N_2O,H_2O}}{[m^2s^{-1}]} = 5.07 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2371}{\frac{T}{[K]}}\right) \quad (29)$$

$$\frac{D_{CO_2,H_2O}}{[m^2s^{-1}]} = 2.35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{\frac{T}{[K]}}\right) \quad (30)$$

Der Diffusionskoeffizient $D_{N_2O,amin}$ von N₂O in einer wässrigen Aminlösung der Konzentration c_{amin} berechnet sich in Abhängigkeit der Temperatur durch die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{D_{N_2O,amin}}{[m^2s^{-1}]} &= \left(B_0 + B_1 \cdot \frac{c_{amin}}{[kmol \cdot m^{-3}]} + B_2 \cdot \frac{c_{amin}^2}{[kmol \cdot m^{-3}]} \right) \\ &\cdot \exp\left(\frac{B_3 + B_4 \cdot \frac{c_{amin}}{[kmol \cdot m^{-3}]}}{\frac{T}{[K]}}\right) \end{aligned} \quad (31)$$

Die Parameter B₁ - B₃ können der Tabelle 1 entnommen werden. Für die Parameter B₀ und B₃ gilt ⁴¹

$$B_0 = 5.07 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad B_3 = -23.71 \cdot 10^2$$

Tabelle 1: Parameter zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von N₂O in wässrigen Aminlösungen.⁴¹

Amin	B ₁ ·10 ⁷	B ₂ ·10 ⁷	B ₄ ·10 ⁻²
MEA	8.65	2.78	-0.934
DEA	21.7	22.9	-2.92
MDEA	13.1	0.873	-1.5

2.1.2.5 Berechnung des Henry-Koeffizienten

Analog zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von CO₂ in Aminlösungen wird zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten von CO₂ in wässrigen Aminlösungen die N₂O Analogie verwendet (siehe Abschnitt 2.1.2.4). Es gilt:

$$H_{CO_2,amin} = H_{N_2O,amin} \cdot \left(\frac{H_{CO_2,H_2O}}{H_{N_2O,H_2O}} \right) \quad (32)$$

Der Henry-Koeffizient H_{i,H_2O} von CO₂ und N₂O in Wasser wird mit der Gleichung

$$H_{i,H_2O} = \exp \left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \right) \quad (33)$$

bestimmt.⁴² Die Konstanten A - D und die berechneten Henry-Koeffizienten H_{i,H_2O} sind der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Parameter zur Berechnung des Henry-Koeffizienten.⁴²

	A	B	C	D	H _{i,H₂O}
	[/]	[/]	[/]	[/]	[kPa*m ³ /kmol]
H _{N₂O,H₂O}	158.25	-9048.60	-20.86	-0.00252	3414.07
H _{CO₂,H₂O}	145.37	-8172.36	-19.30	0	2521.56

Der Henry-Koeffizient $H_{N_2O,amin}$ wird in Abhängigkeit der Temperatur T und dem Molanteil x_{amin} an Amin in der Lösung mit der Gleichung

$$H_{N_2O,amin} = \sum_{i=1}^2 H_{N_2O,amin}^* \cdot x_{amin} + A_{12} [x_{amin} (1 - x_{amin})]^2 \left[1 - \frac{T}{B_{12}} \right] \cdot [-C_{12} x_{amin}] \quad (34)$$

berechnet. Die Binärparameter A₁₂, B₁₂ und C₁₂ sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Binärparameter für den Henry Koeffizienten von N₂O in wässrigen Aminlösungen.⁴²

	A ₁₂	B ₁₂	C ₁₂
	[/]	[/]	[/]
H ₂ O+MEA	3524641.53	324.72	13.22
H ₂ O+DEA	4899600.02	362.08	15.81
H ₂ O+MDEA	2241398.62	338.02	8.25

Der Henry-Koeffizient $H_{N_2O,amin}^*$ von N_2O in reinem Amin in Gleichung 34 wird bestimmt durch

$$H_{N_2O,amin}^* = X + Y \cdot T \quad (35)$$

Die Konstanten X und Y sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Parameter für den Henry-Koeffizienten von N_2O in reinen Aminen.⁴²

	X	Y
	[/]	[/]
$H_{N_2O,MEA}^*$	-9172.5	39.598
$H_{N_2O,DEA}^*$	-11958.0	50.478
$H_{N_2O,MDEA}^*$	-8589.1	34.799

2.2 Entropisch getriebene Effekte in polymeren Systemen

Polymere Verbindungen zeigen im Gegensatz zu Molekülen verschiedene Eigenschaften, die allein von der Entropie des betrachteten Systems abhängen. Diese entropisch getriebenen Effekte werden in diesem Kapitel umfangreich beschrieben, weil sie einen möglichen Ansatzpunkt darstellen, die Desorption von Kohlendioxid effizienter zu machen. Die temperaturabhängige Phasenseparation einer wässrigen Polymerlösung, die auch mit einer Änderung des pH-Wertes verbunden sein kann, wird im folgenden Kapitel zuerst beschrieben. Wie sich das Ausfallen des Polymers oberhalb der sogenannten Lower Critical Solution Temperature und die Änderung des pH-Wertes auf die Desorption von CO_2 auswirkt, wird umfassend diskutiert. Cyclodextrine und ihre molekularen und polymeren Einschlussverbindungen werden ebenfalls im Hinblick auf eine mögliche Anwendung untersucht. Ein Fokus liegt dabei auf den Pseudorotaxanen, vor allem auf den Einschlussverbindungen von linearem Polyethylenimin mit α - und γ - Cyclodextrinen.

2.2.1 Thermosensitives Verhalten von Polymeren

Materialien, die ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch kleine Reize in ihrer Umwelt wie zum z.B. Temperatur, pH-Wert, Magnetfeld, elektrisches Feld oder Licht drastisch bzw. diskontinuierlich verändern, werden in der Literatur als „stimuli-responsive-materials“ bezeichnet.^{26, 43, 44} Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten als Bestandteile von Medikamenten⁴⁵⁻⁴⁷, Datenspeichermedien⁴⁸ oder in Sensormaterialien^{49, 50} zeigen, dass diese Stoffe sehr gut geeignet sind, um spezialisierte und auf eine genaue Umweltveränderung hin angepasste Systeme zu entwickeln. Abbildung 7 zeigt eine Übersicht über verschiedene polymere Systeme:

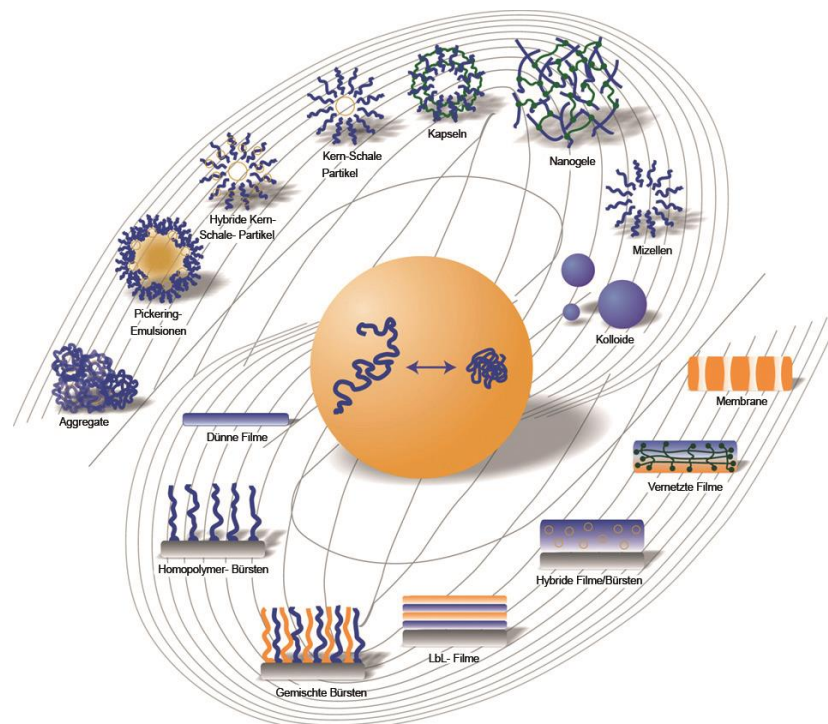


Abbildung 7: Überblick über verschiedene „stimuli-responsive materials“.⁴³

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines in der Regel polymeren Stoffes von der Temperatur ist meist von besonderem Interesse.⁵¹⁻⁵³ Die Lower Critical Solution Temperatur (LCST) bezeichnet dabei die Temperatur unterhalb der eine Lösung unabhängig von deren Zusammensetzung als einphasiges System vorliegt. Die Upper Critical Solution Temperature (UCST) hingegen gibt die Temperatur an, oberhalb der eine Lösung einphasig vorliegt (Abbildung 8).⁵¹

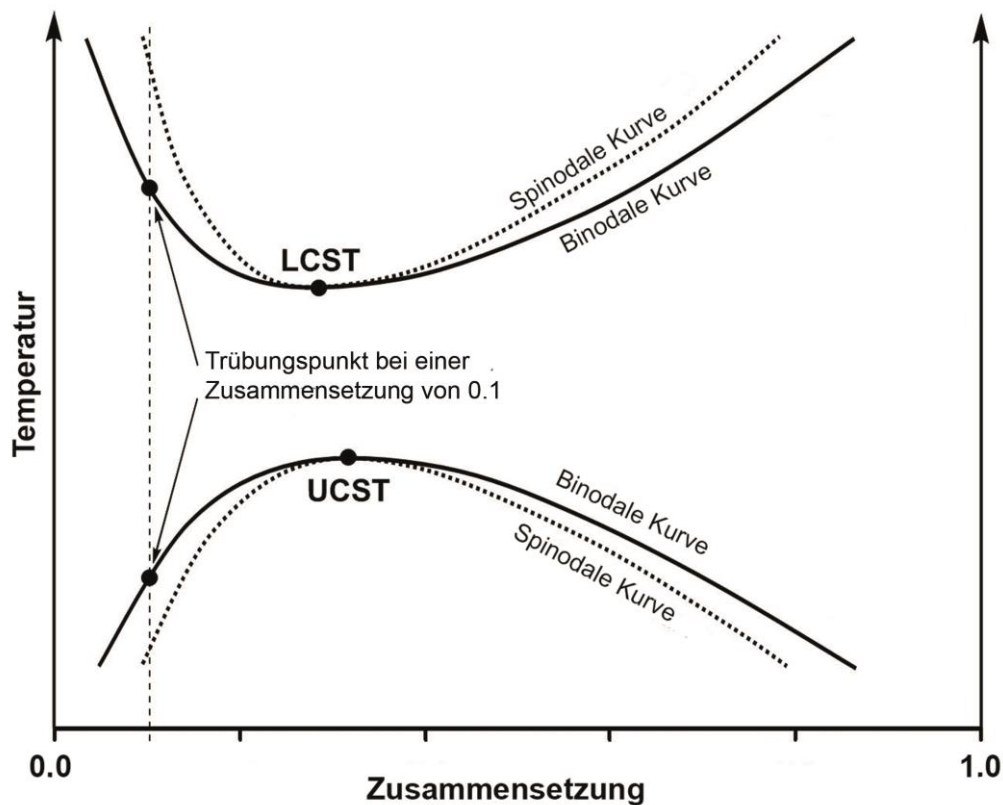


Abbildung 8: Phasendiagramm (Temperatur gegen Zusammensetzung) mit LCST, UCST und Trübungspunkt (engl. cloud point).⁵¹

Der kleinste sogenannte Trübungspunkt (engl. cloud point) wird als LCST, der größte als UCST bezeichnet. Die UCST ist beispielsweise in der Petrochemie von großer Bedeutung, denn für Dieselkraftstoffe bezeichnet die UCST die Temperatur unterhalb der die Wachskomponenten im Treibstoff ausfallen und in der Anwendung einen Kraftstofffilter verstopfen.⁵⁴

Die LCST wird in der Regel bei wässrigen, polymeren Systemen beobachtet. Seit der Entdeckung des thermo-responsiven Verhaltens von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) im Jahr 1967 durch *Scarpa et al.*⁵⁵ wurde thermosensitives Verhalten bei einer Vielzahl an Polymeren wie beispielsweise Poly(*N,N*-dialkylacrylamiden),^{56,57} Poly(ethylenglycol),⁵⁸ Poly((alkylamino)methacrylaten),⁵⁹ Poly(vinylalkylethern),⁶⁰ Poly(*N*-vinylcaprolam)⁶¹ oder Poly(oxazolinen)^{58,62} beschrieben. Einen sehr guten Überblick über weitere LCST-Polymere bietet der Übersichtsartikel von *Sumerlin et al.*⁵²

Betrachtet man das Lösungsverhalten eines Polymerstranges in einem Medium im Allgemeinen, so ist dieses ein Resultat von hydrophilen/hydrophoben Wechsel-

wirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und den Lösungsmittelmolekülen. Die Löslichkeit kann somit auch als Wechselspiel von Polymer/Polymer-, Polymer/Lösungsmittel- und Lösungsmittel/Lösungsmittel-Interaktionen beschrieben werden.^{58,63}

In wässrigen Lösungen sind die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen sehr stark, was an den teilweise geordneten Strukturen im Wasser erkennbar ist.⁶⁴

Die Löslichkeit eines Polymerstranges in Wasser resultiert aus dem Energiegewinn, der durch die Wechselwirkungen der hydrophilen Gruppen des Polymerrückgrats mit den Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen entsteht. Die hydrophoben Anteile im Polymerstrang, die nicht in der Lage sind, H-Brücken zum Lösungsmittel auszubilden, werden durch die eben angesprochenen geordneten Strukturen im Wasser stabilisiert.⁶³ Dieses Phänomen wird als Hydrophober Effekt bezeichnet und führt im Ergebnis zu einer verringerten Mischungsentropie (negatives ΔS).⁶³

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (36)$$

Bei höheren Temperaturen wird der Entropieterm größer als die exotherme Mischungsenthalpie. Ursächlich dafür ist die Ablösung der vororientierten Wassermoleküle vom Polymerstrang durch das Auftreten von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen der hydrophoben Anteile der Monomere des Polymers.^{63,65} Schließlich kollabiert der Polymerstrang, der unterhalb der LCST bzw. unterhalb des Trübungspunktes noch eine Knäuel-Struktur hatte. Dieser Mechanismus wird als coil-globule-transition bezeichnet (Abbildung 9).⁶³ Charakteristisch für diese Art des thermischen Übergangs ist die Unabhängigkeit des Trübungspunktes von der Konzentration über weite Konzentrationsbereiche und die Endothermie dieses Vorgangs.

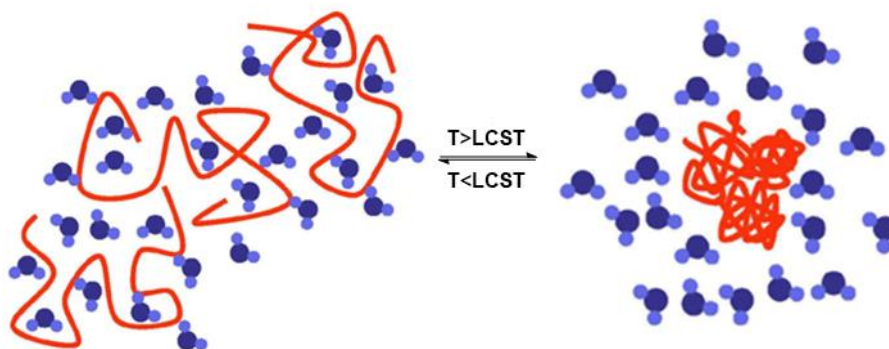


Abbildung 9: Phasenseparation in Abhängigkeit von Lower Critical Solution Temperature.

Der Phasenübergang ist dabei immer vollständig reversibel, meist sehr scharf und nur in einem kleinen Temperaturbereich anzutreffen. Die Übergangstemperatur kann dabei vom Polymerisationsgrad, der Polydispersität, der Polymerstruktur und weiteren Parametern wie Salzkonzentration, pH-Wert oder Druck abhängen.⁶⁶⁻⁷¹

Der Einfluss von Kohlenstoffdioxid auf die LCST wurde an Copolymeren NIPAM bzw. 2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat (MEO₂MA) mit dem aminhaltigen Monomer *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) untersucht.⁷² CO₂ bildet mit dem tertiären Amin des Comonomers DMAEMA das Hydrogencarbonat. Durch Protonierung des tertiärenamins wird das Copolymer PNIPAM-co-PDMAEMA oder PMEO₂MA-co-PDMAEMA polarer und somit hydrophiler. Die LCST steigt abhängig vom Anteil an DMAEMA im Copolymer um 10-20 K und die Phasenseparation findet in einem breiteren Temperaturbereich statt. Die Änderung des LCST-Verhaltens durch CO₂ kann durch Spülen der Lösung mit Argon wieder rückgängig gemacht werden. Dieser Vorgang der Erhöhung der LCST mit CO₂ und der Absenkung derselben durch Spülen mit Argon lässt sich über mehrere Zyklen wiederholen und ist vollständig reversibel.⁷² Durch den Einfluss von CO₂ auf die LCST kann auch in Hydrogelen der Übergang der Polymerlösung zu einem Gel reversibel verschoben werden.^{72, 73} Weitere CO₂-responsive polymere Materialien werden in einem Übersichtsartikel von *Theato et al.* ausführlich beschrieben.²⁷

2012 beschrieben *Bergbreiter et al.* die Verbindung des thermosensitiven Verhaltens einer wässrigen Polymerlösung mit einer simultan zum Phasenübergang stattfindenden Änderung des pH-Wertes. Werden Monomere mit sauren oder basischen Seitengruppen mit NIPAM copolymerisiert, so ist die durch den LCST-Effekt ausgelöste Phasenseparation mit einer Erhöhung oder Erniedrigung des pH-Wertes von 1-2 Einheiten verbunden.⁷⁴ Abhängig vom jeweiligen sauren oder basischen Rest des Comonomers werden simultan zur Phasentrennung aus der umgebenden wässrigen Lösung Protonen vom Polymer aufgenommen oder *vice versa* vom Polymer an die wässrige Phase abgegeben. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel.

Miura et al. kombinierten pH- und CO₂-responsives Verhalten durch radikalische Copolymerisation von NIPAM und *N*-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid (DMAPM) mit dem Vernetzer *N,N*-Methylenbis(acrylamid) (BIS) in sogenannten Nano- und Microgel-Partikeln (GPs).⁷⁵ Die Absorption und Desorption von CO₂ an diesen Partikeln erfolgt nach dem in Abbildung 10 dargestellten Mechanismus:

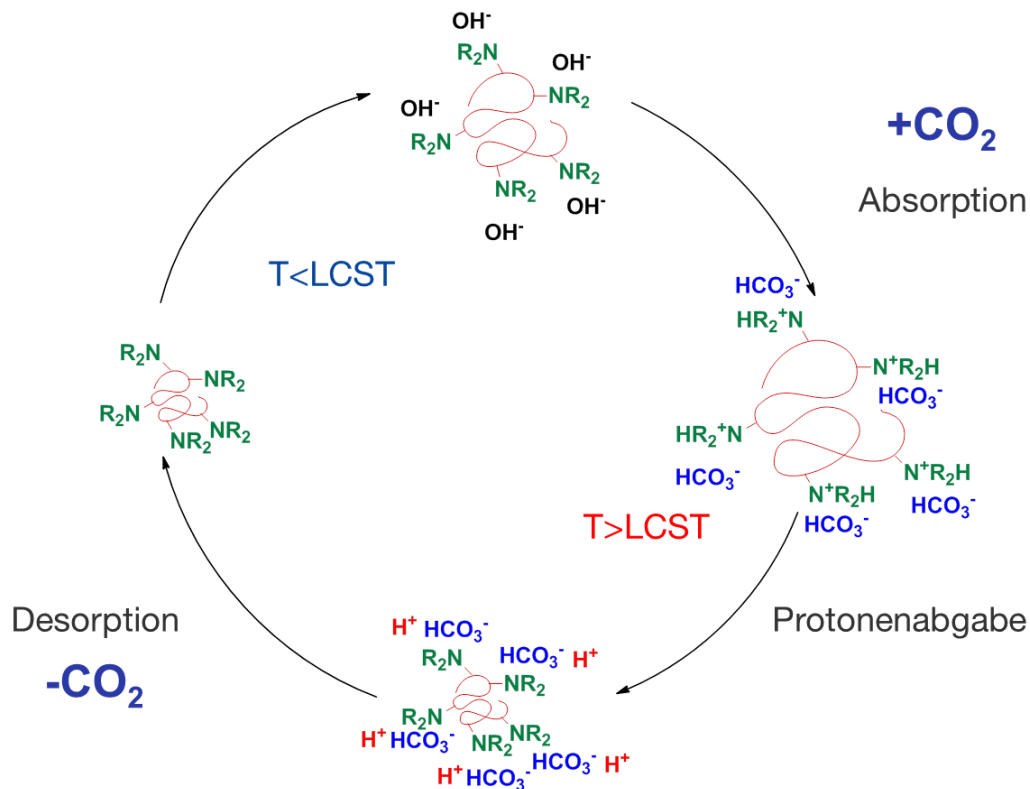
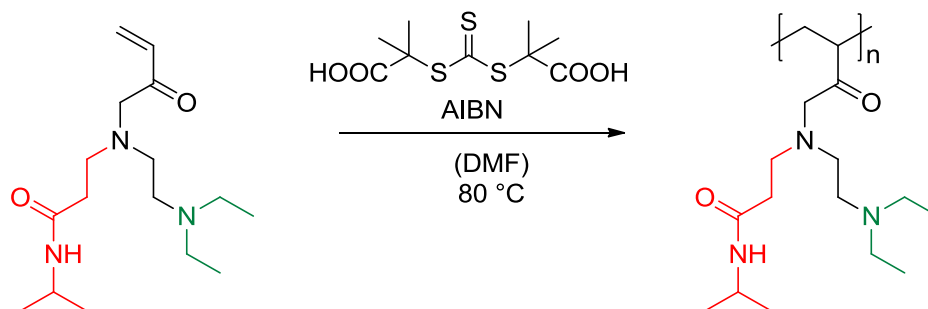


Abbildung 10: Mechanismus der Absorption und Desorption von Kohlendioxid an einem aminhaltigen LCST-Polymer. Das Polymerrückgrat ist in Rot dargestellt.⁷⁵

Wird ein aminhaltiges Polymer in Wasser gelöst, ergibt sich eine leicht basische Lösung. Bei der Absorptionsreaktion interagiert CO_2 mit den Aminseitengruppen des Polymers und bildet im Fall eines tertiärenamins ein protoniertes Amin und ein Hydrogencarbonat-Anion als Gegenion. Wird nun die Temperatur der Lösung über die LCST erhöht, kommt es zur Phasenseparation und zum Kollaps des in Wasser gelösten Polymerknäuels. Bei diesem Vorgang werden die protonierten Aminseitengruppen so stark in räumliche Nähe gebracht, dass die tertiärenamine aufgrund der starken elektrostatischen Abstoßung der positiv geladenen Gruppen dazu gezwungen werden ein Proton abzugeben. Der pH-Wert der Lösung sinkt. Die Protonen reagieren in der Folge mit dem Hydrogencarbonat-Ion (HCO_3^-), bilden instabile Kohlensäure (H_2CO_3). H_2CO_3 zersetzt sich zu Wasser (H_2O) und CO_2 , welches schließlich desorbiert wird. Nach Kühlen der Polymerlösung unter die LCST nimmt diese den ursprünglichen Zustand vor der Absorption von CO_2 wieder an.⁷⁵ Das gerade besprochene Konzept der Nano- und Microgel-Partikel erweiterten *Miura et al.* auf eine temperatur-responsiven Microgelfilm und untersuchten diesen im Hinblick auf seine Funktion als reversibles Absorbens von CO_2 in feuchter Umgebung.⁷⁶

Durch Homopolymerisation von *N*-(2-(Diethylamino)ethyl)-*N*-(3-(isopropylamino)-3-oxopropyl)acrylamid wurden thermo- und CO₂/pH-responsives Verhalten in einem Monomer vereint.⁷⁷ Schema 3 zeigt die Struktur des Monomers und die Synthese des Polymers mittels RAFT (reversible addition–fragmentation chain transfer) Polymerisation:



Schema 3: Synthese *N*-(2-(Diethylamino)ethyl)-*N*-(3-(isopropylamino)-3-oxopropyl)acrylamid mittels RAFT-Polymerisation.⁷⁷

2.2.2 Cyclodextrine und ihre polymeren Einschlussverbindungen

2.2.2.1 Eigenschaften der Cyclodextrine

Cyclodextrine (CD) wurden bereits 1891 durch *Villers* als Abbauprodukte der Stärke isoliert. 1904 entdeckte *Schardinger*, dass es sich bei den isolierten Verbindungen um cyclische Oligosaccharide handelte. Erst 1938 erfolgte die Analyse des Aufbaus der Cyclodextrine aus 1,4 α -glykosidisch verbundenen Glukoseeinheiten.^{78,79}

CD entstehen durch den enzymatischen Abbau von Stärke mit sogenannten Cyclodextringlycosyltransferasen (CGTasen) die ihrerseits durch Bakterienstämme wie *Bacillus macerans* gebildet werden.^{79,80} Abbildung 11 zeigt schematisch den Abbau eines Stärkemoleküls durch die angesprochenen CGTasen und die Bildung cyclischer Oligosaccharide mit sechs, sieben und acht Glukoseeinheiten.

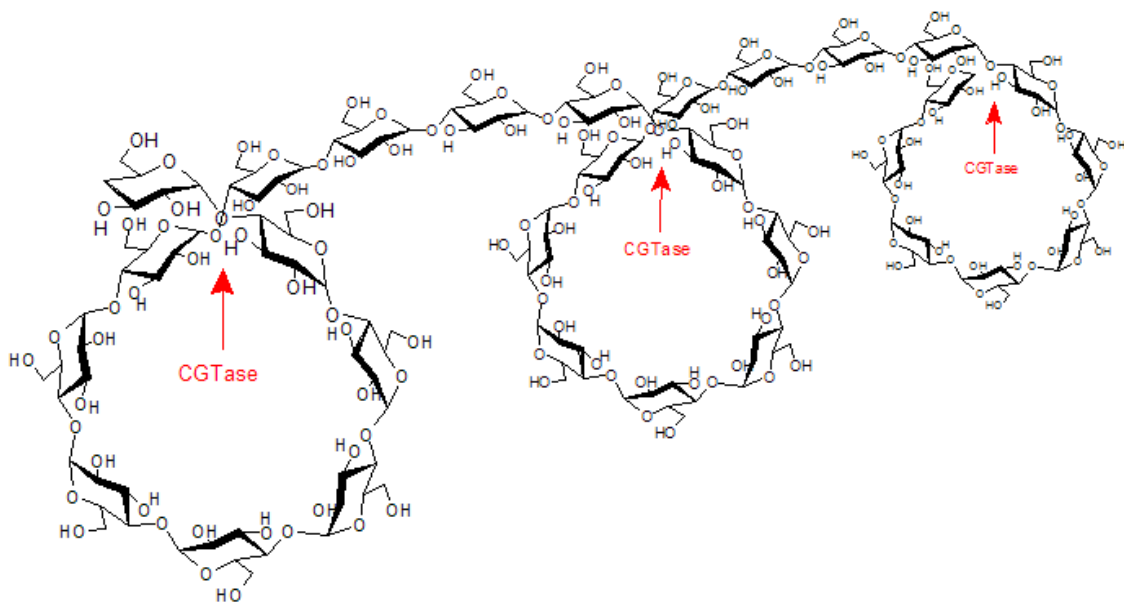
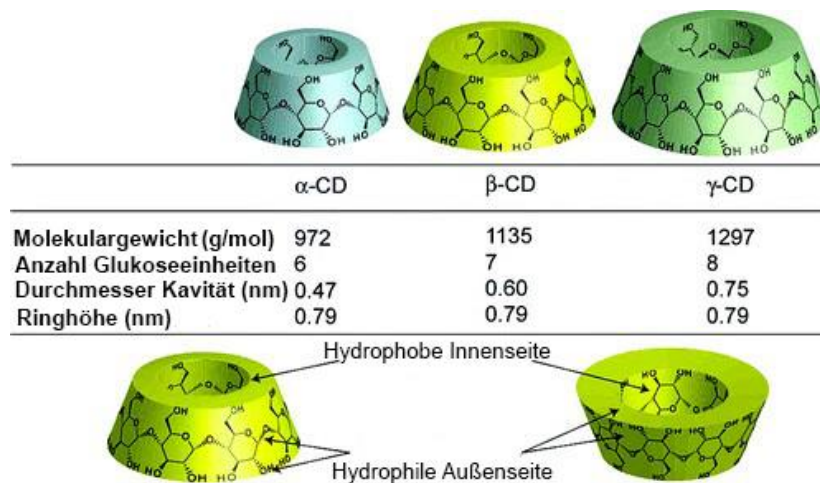


Abbildung 11: Bildung von Cyclodextrinen durch den Abbau von Stärke mit Cyclodextringlycosyltransferasen (CGTasen).⁸¹

Diese zyklischen Zucker mit sechs, sieben und acht Glukosebausteinen werden als α -, β - bzw. γ -Cyclodextrine bezeichnet. Ihre Strukturen und Eigenschaften sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Cyclodextrine und ihre Eigenschaften.⁸²


	α -CD	β -CD	γ -CD
Molekulargewicht (g/mol)	972	1135	1297
Anzahl Glukoseeinheiten	6	7	8
Durchmesser Kavität (nm)	0.47	0.60	0.75
Ringhöhe (nm)	0.79	0.79	0.79

Die dreidimensionale Struktur der Cyclodextrinmoleküle kann mathematisch als offener Kegelstumpf beschrieben werden. Der Hohlraum in diesem Kegelstumpf - im Folgenden als Kavität bezeichnet - hat eine charakteristische Größe. Bedingt durch die Anordnung der Glukoseeinheiten und der Ausrichtung der primären und sekundären Hydroxygruppen im Kegelstumpf zur Außenseite, ist die Außenseite hydrophil und die Kavität hydrophob.⁸²

Die bemerkenswerteste Eigenschaft von Cyclodextrinen ist ihre Fähigkeit Einschlußverbindungen mit einer Vielzahl von molekularen und polymeren Verbindungen bilden zu können.⁷⁹ Abhängig von der Größe des „Gastmoleküls“ im Vergleich zum Durchmesser der Kavität des „Wirtsmoleküls“, kann eine Vielzahl von Substanzen ganz oder teilweise von einem Cyclodextrin umschlossen werden.⁷⁸

Durch den Einschluß eines Gastmoleküls in einer „Cyclodextrin-Mikrokapsel“ können die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Gastmoleküls entscheidend verändert werden. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten von Cyclodextrinen. CD dienen als Stabilisator von Licht- und Sauerstoff-empfindlichen Substanzen, sie können flüchtige Verbindungen fixieren, die chemischen Eigenschaften wie die Löslichkeit von Gastmolekülen verändern, Farben oder übelriechende Stoffe maskieren oder Stoffe vor dem Abbau durch Mikroorganismen schützen.⁸³ Durch diese besonderen Eigenschaften und der nicht vorhandenen Toxizität werden Cyclodextrine in Kosmetika, in der Lebensmittelindustrie, in der Pharmaindustrie und in der Landwirtschaft eingesetzt.⁸³

2.2.2.2 Thermodynamische Grundlagen der Cyclodextrin-Einschlussverbindungen

Bereits 1978 wurde von *Yamamura et al.* die Triebkraft für die Bildung von Cyclodextrin-Einschlussverbindungen thermodynamisch umfassend untersucht.⁸⁴ Abbildung 12 zeigt die thermodynamisch relevanten Schritte dieser Wirts-Gast-Wechselwirkung.

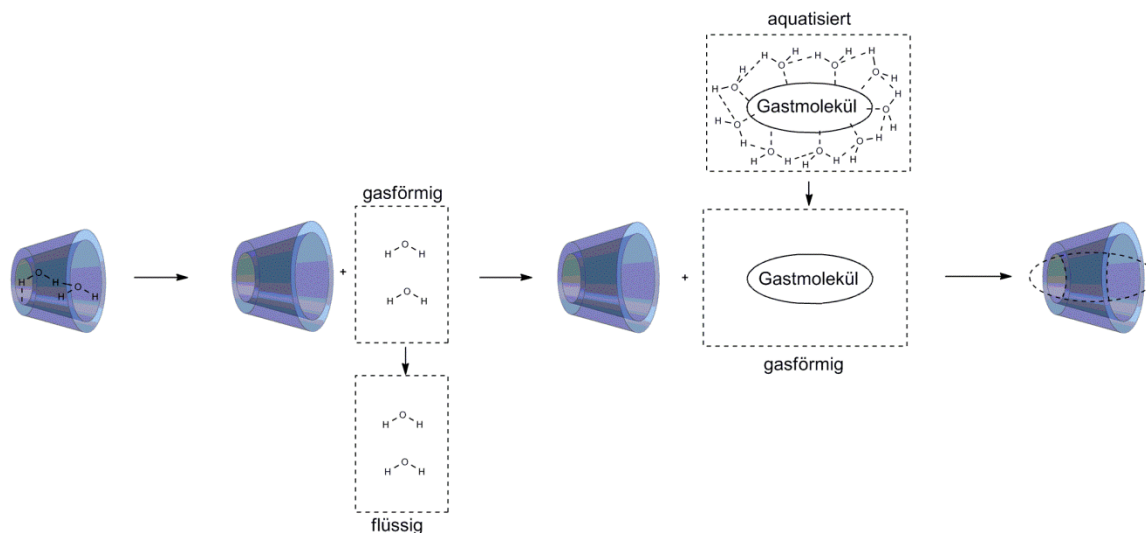


Abbildung 12: Schematischer Überblick der Bildung einer Cyclodextrin-Einschlussverbindung.⁸⁴

Am Beispiel einer Einschlussverbindung eines organischen Gastmoleküls mit α -Cyclodextrin als Wirtsmolekül in einer wässrigen Lösung sollen die vier für die Bildung einer Wirts-Gast-Verbindung nötigen Schritte aus thermodynamischer Sicht beschrieben werden:

α -Cyclodextrin lagert in wässriger Lösung in der Regel zwei Wassermoleküle in seine Kavität ein. Diese sind durch Wasserstoffbrückenbindungen sowohl untereinander als auch mit dem Cyclodextrin verknüpft. Durch diese Wechselwirkungen haben die Wassermoleküle keine Rotations- und Translationsfreiheitsgrade. Betrachtet man nun die Abgabe der Wassermoleküle aus der Kavität als den ersten Schritt der Bildung einer Einlagerungsverbindung, so ist dieser Prozess mit einem Verlust der Bindungsenergie der van-der-Waals-Wechselwirkungen ($H_{\text{vdw}}^{\text{W}}$) und der Wasserstoffbrückenbindungen ($-2\Delta H_{\text{H-bond}}$) und einem Gewinn von Translations- ($\Delta S_{\text{trans}}^{\text{W}}$) und Rotationsfreiheitsgraden ($\Delta S_{\text{rot(3-D)}}^{\text{W}}$) verbunden. Die Schwingungsfreiheitsgrade von Wirts- und Wassermolekülen werden als konstant angenommen und deshalb nicht näher betrachtet. Eine Veränderung der Konformationsenergie des CDs ist ebenfalls festzustellen.⁸⁴

Da es sich bei den eingelagerten Wassermolekülen thermodynamisch um gasförmige Moleküle gehandelt hat, muss der Übergang dieser Moleküle in den flüssigen Zustand als zweiter Schritt betrachtet werden. Die sich daraus ergebende Veränderung der Enthalpie ($-\Delta H_{\text{vap}}^W$) und der Entropie ($\Delta S_{\text{gas} \rightarrow \text{flüssig}}$) müssen in der Berechnung berücksichtigt werden.

Ein polares Gastmolekül muss, bevor es in die Kavität des Cyclodextrin eingelagert werden kann, zunächst virtuell in einen idealen gasförmigen Zustand überführt werden. Das Gastmolekül hinterlässt eine Art Hohlraum, der durch Wassermoleküle und zusätzliche H-Brücken gebildet wurde, um das organische Molekül im Wasser zu stabilisieren. Wird das Gastmolekül in den idealen gasförmigen Zustand überführt, kollabiert dieser Hohlraum, der durch die Wassermoleküle und ihre Wasserstoffbrückenbindungen in einer eisartigen Struktur aufgebaut wurde. Die dabei freiwerdende Enthalpie und Entropie wird ebenfalls berücksichtigt.

Die Bildung der Einlagerungsverbindung des organischen Gastmoleküls mit dem Wirt Cyclodextrin ist der vierte virtuelle Schritt. Dabei wird diese Verbindung durch auftretende van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert. Zusätzlich ist eine Änderung in der Konformationsenergie des Cyclodextrins festzustellen. Für aromatische Gastmoleküle ist zusätzlich die Möglichkeit einer eindimensionalen Rotation im Inklusionskomplex zu beobachten.

Somit kann die Veränderung in der Enthalpie ($\Delta H_{\text{Inklusion}}$) und in der Entropie ($\Delta S_{\text{Inklusion}}$) wie folgt beschrieben werden:⁸⁴

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Inklusion}} &= (H_{\text{vdw}}^K - H_{\text{vdw}}^W) + (H_{\text{Konf}}^K - H_{\text{Konf}}^W) - \Delta H_{\text{Cluster}}^G - 2\Delta H_{\text{vap}}^W - 2H_{\text{H-bond}} \\ (37) \Delta S_{\text{Inklusion}} &= (S_{\text{rot}(1-D)}^G - S_{\text{rot}(3-D)}^G - S_{\text{trans}}^G) - 2(-S_{\text{rot}(3-D)}^W - S_{\text{trans}}^W) + \\ &\quad 2\Delta S_{\text{Gas} \rightarrow \text{flüssig}}^G - \Delta S_{\text{Cluster}}^G \end{aligned} \quad (38)$$

Die Exponenten K, W, G bezeichnen dabei Komplex, Wasser und Gastmolekül. Eine Übersicht über verschiedene, thermodynamische Daten möglicher Einschlussverbindungen liefert ein Übersichtartikel von *Inoue et al.*⁸⁵

2.2.2.3 Pseudorotaxanbildung von α - und γ - Cyclodextrinen mit Polyethylemimin

Seit den 90er Jahren sind auch Einschlussverbindungen von Polymeren mit Cyclodextrinen bekannt. *Harada et al.* stellten erstmals die Bildung eines sogenannten Polypseudorotaxans aus Polyethylenglykol und α -Cyclodextrin vor.⁸⁶ Abbildung 13 zeigt die Entstehung eines Polypseudorotaxans durch „Auffädelaug“ von α - Cyclodextrin auf Polyethylenglycol. Als Polypseudorotaxan wird dieses Molekül deshalb bezeichnet, weil das Polymer in Pseudorotaxan im Gegensatz zu einen Rotaxan keine Endgruppen besitzt, welche die Cyclodextrine am „Abfädeln“ hindern.^{82,86,87}

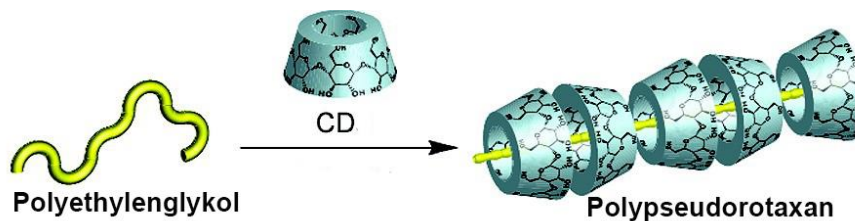


Abbildung 13: Bildung eines Polypseudorotaxans durch „Auffädelaug“ von α -Cyclodextrin auf Polyethylenglycol.⁸²

Neben einer Vielzahl von weiteren Polymeren, wie z. B. Polyethern, Polyaminen und kationischen Polymeren,⁸² soll in dieser Arbeit speziell auf die Einschlussverbindungen zwischen linearem Polyethylenimin (LPEI) und α - bzw. γ -Cyclodextrinen eingegangen werden.⁸⁸ Im Gegensatz zu PEG besitzt LPEI protonierbare sekundäre Amine in der Hauptkette des Polymers. Abhängig vom pH-Wert der wässrigen Lösung, in der die Pseudorotaxanbildung stattfindet, liegt LPEI mit einer hohen positiven Ladungsdichte vor. Dies macht sich auch bei der Pseudorotaxanbildung bemerkbar, wie in Abbildung 14 zu sehen ist:

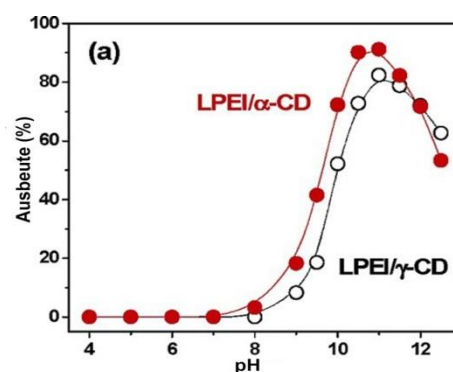


Abbildung 14: Ausbeute der Pseudorotaxanbildung von LPEI mit α -, bzw. γ -Cyclodextrin.⁸⁸

Unterhalb von pH 8 ist aufgrund der starken positiven Ladungsdichte am LPEI eine Bildung einer polymeren Einschlussverbindung nicht mehr möglich. Das Maximum an Ausbeute liegt bei einem pH Wert von 11. Gestützt auf NMR- und IR-Spektroskopie sowie aus Daten der Röntgenstrukturanalyse konnte eine molekulardynamische Simulation der LPEI Polypseudorotaxanem mit α - und γ -Cyclodextrinen erstellt werden (Abbildung 15). Bedingt durch die im Vergleich zu α -Cyclodextrin wesentlich größere Kavität im γ -Cyclodextrin können zwei LPEI Polymerstränge von einem γ -Cyclodextrin aufgefädelt werden.⁸⁸

Für Copolymere auf Basis PEG-*b*-LPEI-*b*-PEG konnte ebenfalls eine pH-abhängige Bildung eines Pseudorotaxans beobachtet werden.⁸⁹

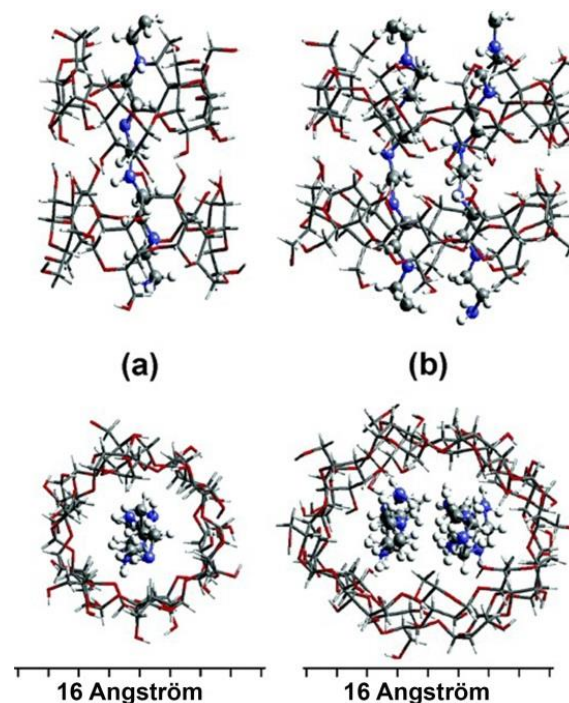


Abbildung 15: Molekulardynamische Simulation der Pseudorotaxanbildung von LPEI mit α -Cyclodextrin (a) und γ -Cyclodextrin (b).⁸⁸

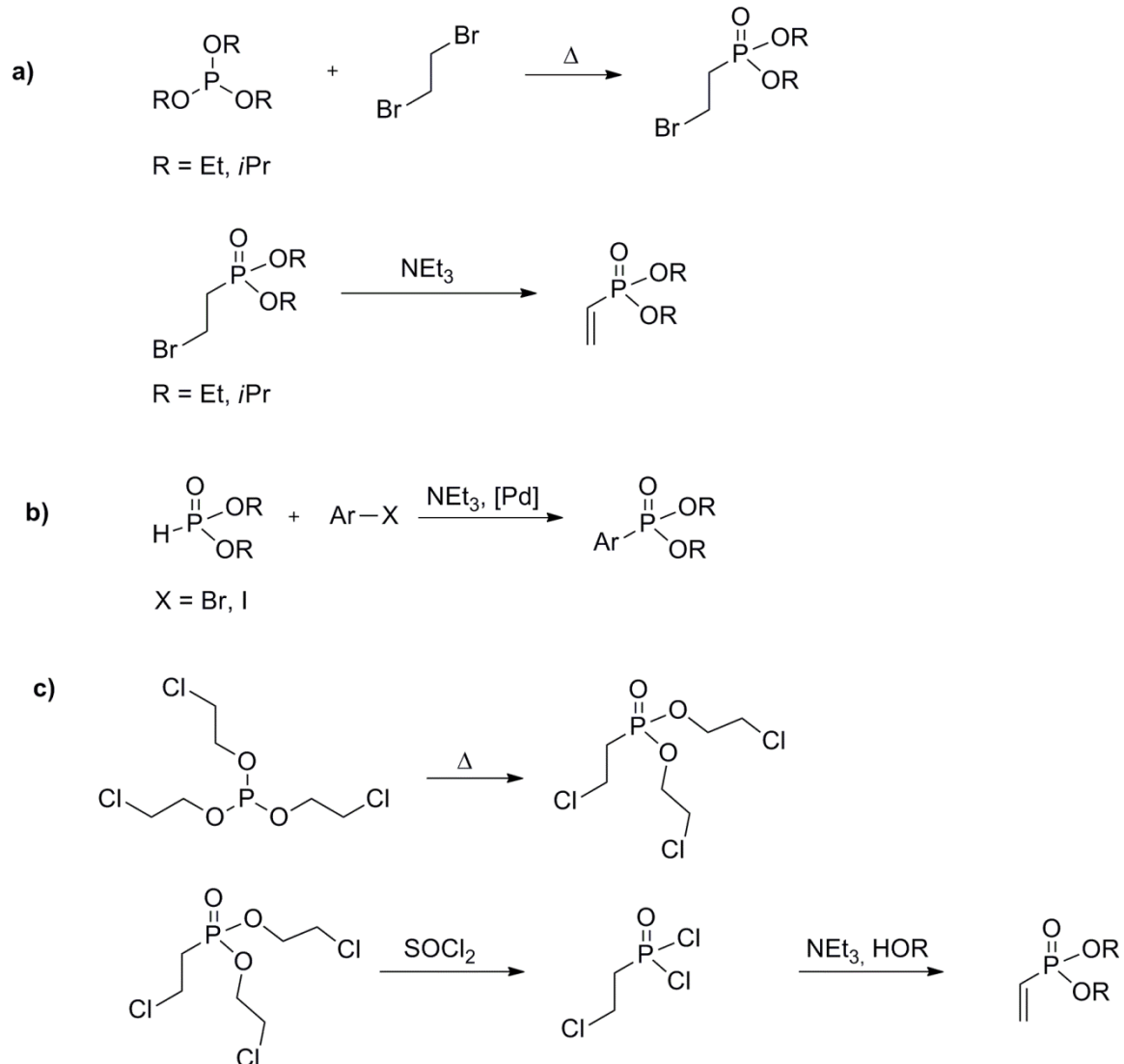
2.3 Phosphorhaltige Polyvinylphosphonate

Phosphorhaltige Polymere, insbesondere die DNA und RNA, spielen in der Natur als effiziente Speicher von Erbinformationen eine entscheidende Rolle. Kunststoffe, wie Polyphosphorester, Polyphosphazene oder Polyphosphonate, die Phosphor in der Hauptkette, Seitenkette oder Endgruppe enthalten, sind trotz ihrer besonderen Eigenschaften wenig verbreitet. Sie zeigen eine hohe Biokompatibilität,⁹⁰⁻⁹² werden als Zahnhaftkleber oder Knochenzement verwendet,⁹³⁻⁹⁵ sind in Harzen von Ionenaustauschern und in Brennstoffzellen zu finden⁹⁶⁻⁹⁸ oder werden als halogenfreie Flammschutzmittel eingesetzt.^{99,100} Um Polyvinylphosphonate als ungiftige und biokompatible Alternative zu den in Kapitel 2.2 bereits vorgestellten CO₂-responsiven Polymeren auf Basis von Acrylamiden und Acrylaten für die Absorption von CO₂ nutzbar zu machen, ist ein umfassender Überblick über den Zugang zu den Monomeren, der Art der Polymerisation und den speziellen Eigenschaften dieser Polymerklasse von entscheidender Bedeutung. Neben den verschiedenen Syntheserouten für Vinylphosphonate wird in diesem Kapitel auch die Polymerisation der Vinylphosphonate nach dem Mechanismus der Gruppen-transferpolymerisation diskutiert und die thermosensitiven Eigenschaften dieser Polymerklasse vorgestellt. Gerade diese Eigenschaften sind, wie bereits ebenfalls im vorherigen Kapitel diskutiert, ein wichtiger Ansatzpunkt, die Absorption und Desorption von CO₂ effizienter zu machen.

2.3.1 Zugang zu Vinylphosphonaten

Vinylphosphonate als Monomere sind bereits seit den 1940er Jahren bekannt. *Ford-Moore et al.*¹⁰¹ und *Koslapoff et al.*¹⁰² gelang es Dialkylvinylphosphonate (DAVP) mit hoher Ausbeute und guter Reinheit herzustellen. Diethylvinylphosphonat (DEVP) und Diisopropylvinylphosphonat (DIVP) sind über eine *Michaelis-Arbusov*-Reaktion aus dem entsprechenden Phosphit und einer anschließenden E1cB-Eliminierung mit Triethylamin in hohen Ausbeuten und mit einer Reinheit von 99,5% zugänglich (Schema 4).¹⁰¹⁻¹⁰⁵ Aryl- und vinyl-substituierte Vinylphosphonate können in großer Vielzahl mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung synthetisiert werden (Schema 4).¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Eine alternative Darstellungsmethode ist ein dreistufiger Syntheseweg, dessen erster Schritt eine Umlagerung nach *Kabachnik* von Tris-(2-

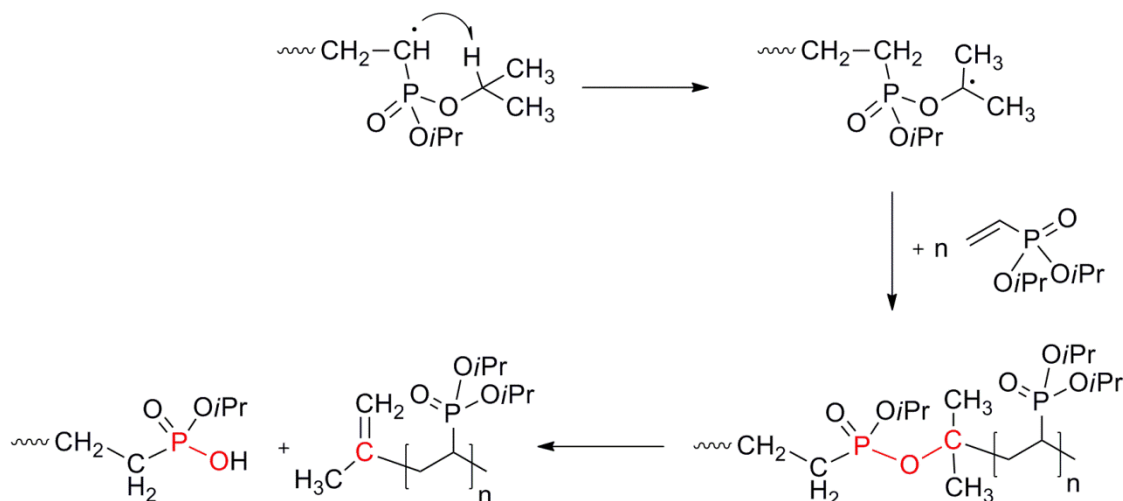
chlorethyl)phosphit zum entsprechenden 2-Chlorethylphosphonsäureester ist, gefolgt von einer Chlorierung zu 2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid und abschließender Veresterung mit einem Alkohol und baseninduzierter Eliminierung (Schema 4).¹⁰⁹⁻¹¹¹



Schema 4: Synthese von Polyvinylphosphonaten über a) *Michaelis-Arbusov*, b) Pd-katalysierte Kreuzkupplung, c) *Kabachnik*-Umlagerung und Chlorierung mit Thionylchlorid.

2.3.2 Polymerisation von Vinylphosphonaten

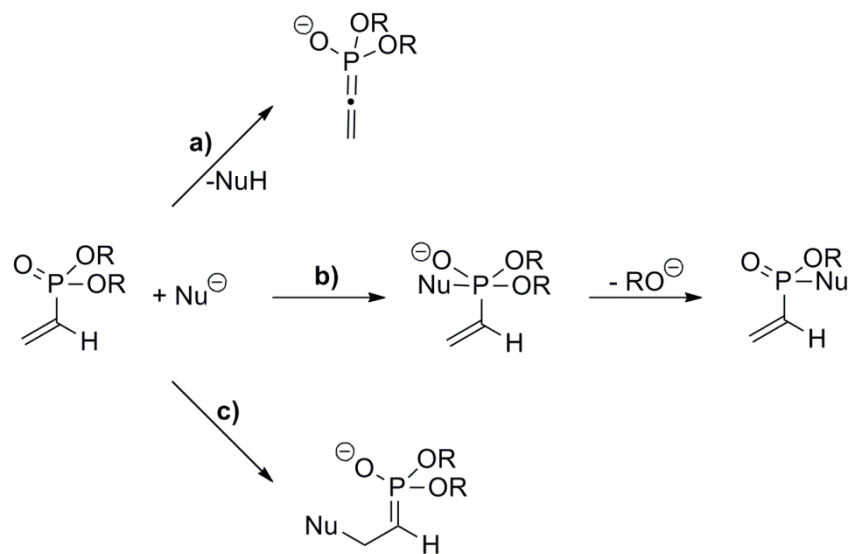
Polyvinylphosphonate sind grundsätzlich über die klassischen Polymerisationsverfahren der radikalischen und anionischen Polymerisation zugänglich. Die radikalische Homopolymerisation von Dialkylvinylphosphonaten führt zu Polymeren mit niedrigen bis moderaten Molmassen, einer breiten Polydispersität, einem hohen Monomergehalt im Polymer und einer unregelmäßigen Struktur des Polymerrückgrats.¹¹¹⁻¹¹⁵ Ursächlich für die schlechte Polymerisierbarkeit von Vinylphosphonaten durch radikalische Polymerisation ist die intramolekulare Spaltung des Polymerrückgrats durch die Übertragung eines Protons von der Hauptkette auf eine Esterfunktionalität. Dabei bildet sich eine thermisch labile P-O-C Bindung, deren Spaltung zu einem Bruch des Polymerrückgrates führt (Schema 5).¹¹⁴



Schema 5: Intramolekularer Kettenabbruch am Beispiel von DIVP durch Übertragung eines Protons und anschließender Spaltung der gebildeten labilen P-O-C-Bindung.¹¹⁶

Erste Versuche in den 60er- und 70er Jahren Polyvinylphosphonate durch anionische Polymerisation mit Lithium- und Magnesiumalkylen herzustellen, zeigten nur geringe Umsätze und die Bildung von oligomeren Verbindungen.^{117,118} Die anionische Polymerisation ist ebenfalls durch zahlreiche Nebenreaktionen limitiert und führt in ihrem Ergebnis zu Polyvinylphosphonaten mit geringem Polymerisationsgrad und hoher Polydispersität.¹¹⁹ Als entscheidender Nachteil der anionischen Polymerisation gilt die Tatsache, dass das α -azide Proton an der Doppelbindung eines Vinylphosphonates sehr leicht durch ein Initiator-molekül abstrahiert werden kann (Schema 6).¹¹⁶ Ein nukleophiler Angriff am Phosphoratom mit anschließender Eliminierung eines Alkoholats (Schema 6),¹²⁰ sowie ein Angriff des Initiator-moleküls

an der Doppelbindung des DAVP (Schema 6) sind ebenfalls weitere mögliche Nebenreaktionen.¹⁰⁵



Schema 6: Nebenreaktionen der anionischen Polymerisation: a) Abstraktion des α -aciden Protons der Doppelbindung, b) nukleophiler Angriff am Phosphoratom mit anschließender Eliminierung eines Alkoholats und c) nukleophiler Angriff an der Doppelbindung.¹¹⁶

Bedingt durch die eben angesprochenen Nebenreaktionen war es lange nicht möglich, Polyvinylphosphonate mit hohen Molekulargewichten und geringen Polydispersitäten herzustellen. Der große Durchbruch gelang der Arbeitsgruppe *Rieger* 2010.¹²¹ Aufgrund der strukturellen und elektronischen Ähnlichkeit zwischen Methacrylaten und Vinylphosphonaten (siehe Schema 7) gelang es erstmals mit Hilfe von Bis(cyclopentadienyl)ytterbiumchlorid und Bis(cyclopentadienyl)methylytterbium (Cp_2YCl , Cp_2YMe) in einer Seltenerd-medierten Gruppentransferpolymerisation (Rare Earth Metal-mediated Group Transfer Polymerisation, REM-GTP) Polydiethylvinylphosphonat (PDEV) mit einem Molekulargewicht (M_w) von 10^5 - 10^6 g/mol herzustellen.¹²¹

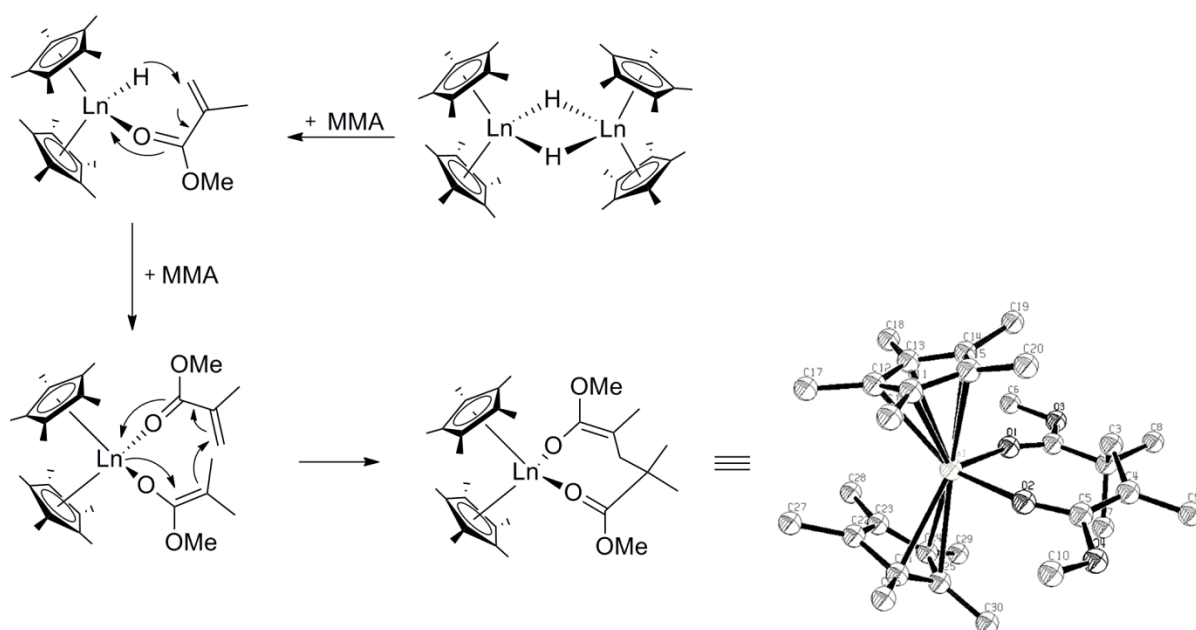


Schema 7: Strukturelle und elektronische Ähnlichkeit von Vinylphosphonaten und (Meth)acrylaten.¹²²

Bereits 1992 war die REM-GTP am Beispiel von Methylmethacrylat (MMA) durch zwei verschiedene Arbeitsgruppen zeitgleich beschrieben worden.^{123,124} Mit Hilfe des neutralen Samarocens $[\text{Cp}_2^*\text{SmH}]_2$ gelang es *Yasuda et al.* PMMA mit definierter

molekularer Masse und einer schmalen Polydispersität ($PDI < 1,05$) und einer hohen Syndiotaktizität von 95% herzustellen.¹²³ *Collins et al.* nutzten für dieselbe Polymerisation einen isoelektronischen Zirconocen-Initiator.¹²⁴ Durch Koordination von MMA wird das Dimer $[\text{Cp}^*_2\text{SmH}]_2$ geöffnet und durch Hydrid-Übertragung erfolgt die Bildung eines Enolats und die Initiierung der Polymerisation.

Durch Koordination und gleichzeitige Aktivierung eines weiteren Moleküls MMA entsteht der für das Kettenwachstum entscheidende, achtgliedrige Übergangszustand, der durch *Yasuda et al.* durch eine Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{MMA})_2\text{H}]_2$ bestätigt werden konnte (Schema 8).¹²³

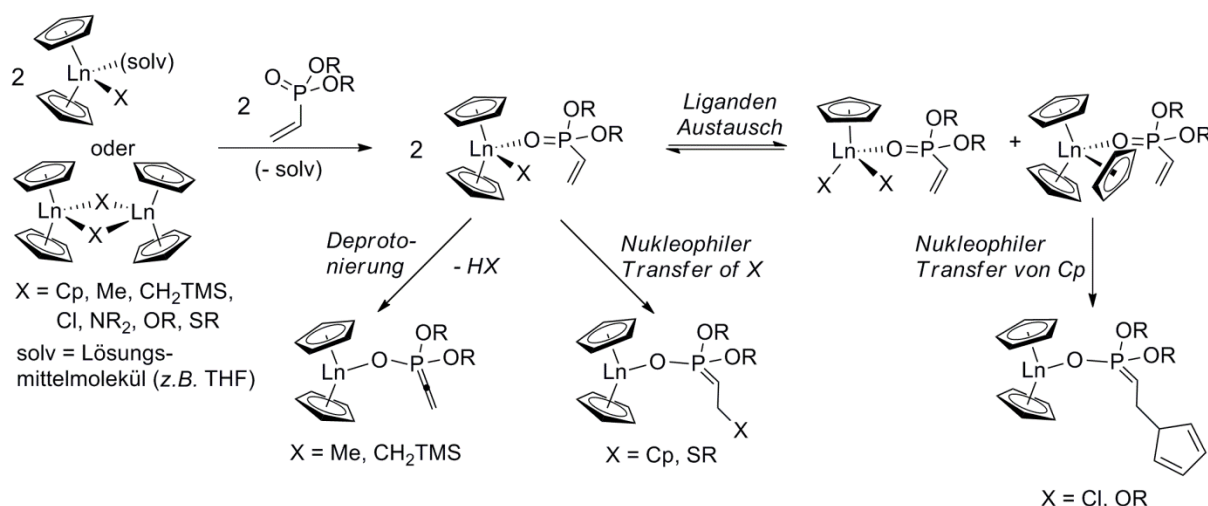


Schema 8: Initiation der REM-GTP am Beispiel von MMA durch Hydrid-Übertragung und Bildung des Enolats. Das Enolat startet das Kettenwachstum durch einen achtgliedrigen Übergangsprozess.^{122, 123}

Die GTP weiterer polarer Monomere auch mit nicht Cp-basierten Systemen wurde umfassend durch *Chen et al.* beschrieben.¹²⁵ Neueste Arbeiten der Arbeitsgruppe *Rieger* zeigen, dass die Gruppentransferpolymerisation zur Modifikation von Silicium-Oberflächen¹²⁶ und Silicium-Nanokristallen¹²⁷ eingesetzt werden kann. Diese Art der GTP ist als surface-induced-GTP (SI-GTP) in der Literatur zu finden.^{126, 127}

2.3.2.1 Initiation der GTP von Vinylphosphonaten

2013 wurde durch *Stephan Salzinger* eine umfassende Studie zum Mechanismus der GTP von DAVP veröffentlicht.¹²⁸ Mittels Endgruppenanalyse durch ESI-MS- und ¹H- und ³¹P- NMR Spektroskopie sowie durch Kristallstrukturanalyse konnten komplexe Reaktionswege der Initiation der REM-GTP von Dialkylvinylphosphonaten nachgewiesen werden, die in Schema 9 zusammengefasst sind. Abhängig von der Basizität und Nukleophilie des Liganden X kann die Initiation der GTP durch die Abstraktion des aziden α -CH des Vinylphosphonats (z.B. X = Me, CH₂TMS), durch den nukleophiler Transfer von X auf ein koordiniertes Monomer nach dem Mechanismus einer 1,4-Addition (z.B. X = Cp, SR) oder durch eine Monomer-(Donor-) induzierte Ligandenaustauschreaktion (z.B. X = Cl, OR) erfolgen. Dieser Austausch konnte durch umfangreiche Koordinationsstudien mit dem zum DEVP mit ähnlicher Sterik ausgestatteten Diethylethylvinylphosphonat (DEEP) nachgewiesen werden.¹²⁸ Durch größere Metallzentren sowie höhere Monomer-Konzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht vom eingesetzten Edukt Cp₂LnX(DEEP) zu den Produkten Cp₃Ln(DEEP) und CpLn(DEEP)X₂. Von Cp₃Y(DEEP) konnte eine Kristallstruktur erhalten und somit bewiesen werden, dass diese Spezies als Initiator fungiert. Ein simultaner Ablauf mehrerer Initiationsmechanismen ist in vereinzelt Fällen (z.B. X = N(SiMe₂H)₂) ebenfalls möglich.¹²⁸



Schema 9: Initiation der GTP von DAVP mit Hilfe von unverbrückten Seltenerd-Metallocenen (Cp₂LnX) durch Deprotonierung des aziden α -CH, den nukleophilen Transfer von X oder dem Monomer induzierten Ligandenaustausch unter Bildung von Cp₃Ln(DAVP).¹²⁸

Durch die Kristallstrukturen von $\text{Cp}_3\text{Y}(\text{DEEP})$ und dem DEVP Addukt $\text{Cp}_2\text{HoCl}(\text{DEVP})$ (siehe Abbildung 16) konnte erstmals die Koordination des Monomer über den Sauerstoff und nicht über die Doppelbindung an das Seltenerdmetallzentrum nachgewiesen werden. Zuvor war diese Annahme nur aus ^1H - und ^{31}P -NMR Studien abgeleitet worden.^{110,129}

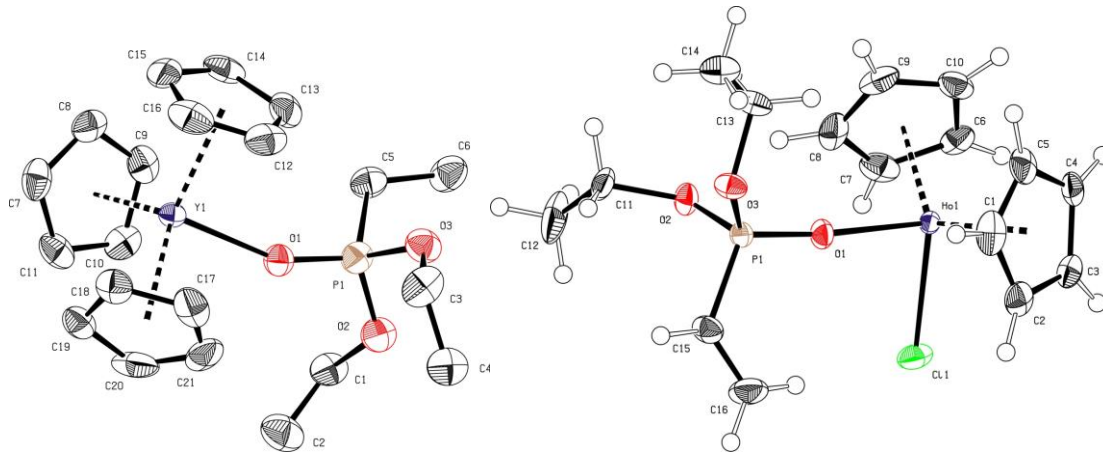
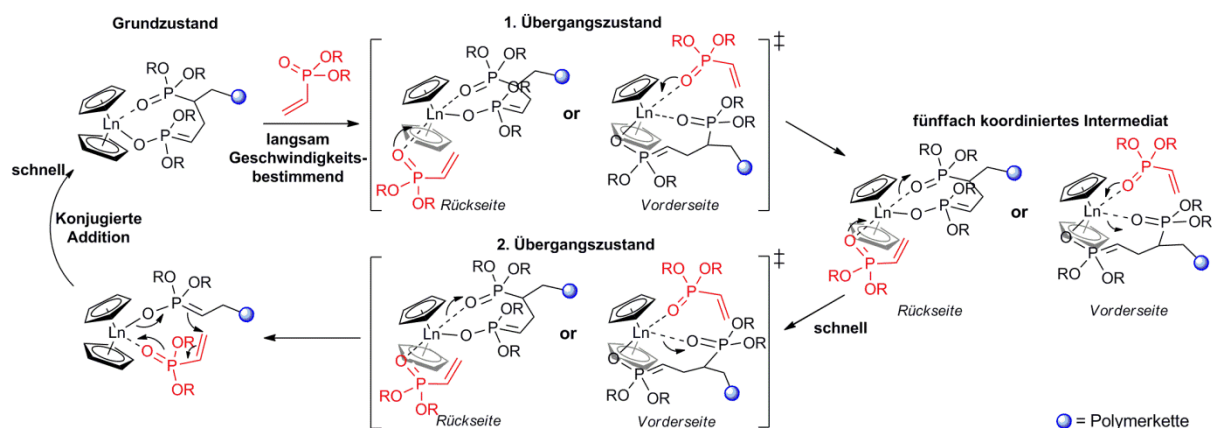


Abbildung 16: Kristallstrukturen von $\text{Cp}_3\text{Y}(\text{DEEP})$ (links) und des DEVP Addukts $\text{Cp}_2\text{HoCl}(\text{DEVP})$ (rechts).¹²⁸

2.3.2.2 Kettenwachstumsreaktion der GTP von Vinylphosphonaten

Umfangreiche Kinetikstudien zeigen, dass der Seltenerd-mediierte Gruppen-transferpolymerisation von Vinylphosphonaten ein durch *Yasuda et al.* erstmals beschriebener monometallischer Mechanismus zugrunde liegt.¹²⁸ Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (engl. RDS) dieser Reaktion ist die $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige assoziative Verdrängung des polymeren Phosphonatesterrestes durch die Koordination eines Monomers (siehe Schema 10). Diese Beobachtung deckt sich mit theoretischen Berechnungen von *Ziegler et al.* zur REM-GTP von Methacrylat.¹³⁰ Der sterische Anspruch des angelagerten Monomers spielt für die Geschwindigkeit des Kettenwachstums eine untergeordnete Rolle. In Analogie zu *Ziegler et al.*¹³⁰ wird für GTP von Vinylphosphonaten ein fünffach koordiniertes Intermediat und ein Kettenwachstum über zwei verschiedene Übergangszustände postuliert.¹²⁸



Schema 10: Kettenwachstumsreaktion der GTP von DAVP. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt die assoziative Verdrängung des polymeren Phosphonatesterrestes durch die Koordination eines Monomers vermutlich über ein fünfgliedriges Intermediat.¹²⁸

Kleinere Metallzentren destabilisieren den Grundzustand der Kettenwachstumsreaktion durch eine engere Anordnung und damit einer höheren sterischen Abstoßung im achtgliedrigen Übergangszustand. Ursächlich dafür sind kürzere Ln-Cp, Ln-(O-P) und Ln-(O=P) Bindungen im Metallzyklus. Die Destabilisierung des Grundzustandes wird nicht wie erwartet durch enthalpische Effekte, wie einer höheren Ringspannung oder geringeren Bindungsabständen im Metallzyklus, sondern durch entropische Effekte (Einschränkungen der Rotations- und Vibrationsschwingungen im Zyklus) verursacht. Im Übergangszustand wird die Ln-(O=P)-Bindung durch die Destabilisierung verlängert und durch die Anlagerung eines Monomers kompensiert. Kleine Metallzentren zeigen also eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit. Der selbe Effekt kann auch durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Liganden am Metallzentrum erreicht werden.¹²⁸

Ein größerer sterischer Anspruch der wachsenden Polymerkette, der z.B. durch größere Seitenketten der Vinylphosphonate hervorgerufen wird, führt zu einer durch entropische wie enthalpische Effekte ausgelösten Destabilisierung des Übergangszustandes. Da mit diesen größeren Seitengruppen eine verstärkte Einschränkung der Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade im RDS verbunden ist, kommt es zu einer Destabilisierung des Übergangszustands und somit zu einer Absenkung der Aktivierungsbarriere.¹²⁸

2.3.3 Thermoresponsives Verhalten Polyvinylphosphonaten

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde, zeigen bestimmte Polymere u.a. Polyvinylphosphonate ein von der Temperatur abhängiges Lösungsverhalten in Wasser.

Polyvinylphosphonate weisen je nach Beschaffenheit ihrer Esterseitengruppe eine unterschiedliche Löslichkeit in Wasser auf: Poly(dimethylvinylphosphonat) (PDMVP) ist sehr gut wasserlöslich, aber nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Poly(diospropylvinylphosphonat) (PDIVP) ist nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Poly(diethylvinylphosphonat) (PDEVP) zeigt einen amphiphilen Charakter und ist sowohl in Wasser als auch in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich.

Charakteristisch für PDEVP ist darüber hinaus ein thermoresponsives Verhalten mit einer LCST nahe dem physiologischen Bereich ($T_{LCST} = 40-46\text{ °C}$). Durch Copolymerisation von Dimethylvinylphosphonat (DMVP), Diethylvinylphosphonat (DEVP) und Dipropylvinylphosphonat (DPVP) mit Tri(cylopentadienyl)ytterbium als Katalysator konnten neuartige, statistische Polydialkylphosphonate hergestellt werden.¹³¹ Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter durch die Methode nach *Finemann-Ross*¹³² ergab, dass statistische Copolymere gebildet wurden ($r_1, r_2 \approx 1$) und diese Copolymere alle thermosensitive Eigenschaften aufwiesen. Durch Copolymerisation von DMVP und DEVP einerseits und DEVP und DPVP andererseits kann eine LCST zwischen 5 und 92 °C eingestellt werden.¹²⁶ Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, ist es möglich, durch unterschiedliche Zusammensetzung der Copolymere das thermosensitive Verhalten von Polydialkylvinylphosphonaten gezielt zu verändern.

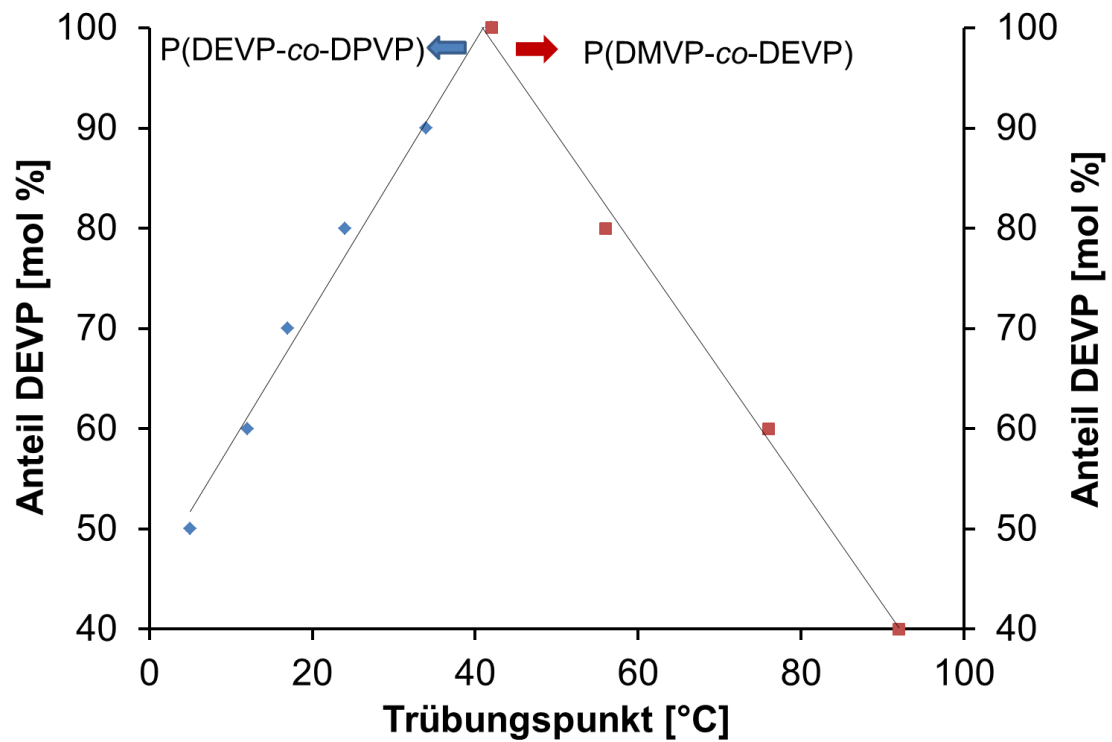


Abbildung 17: Abhängigkeit der LCST vom Anteil an DMVP bzw. DPVP in den Copolymeren DEVP-co-DPVP und DMVP-co-DEVP. ¹³¹

3. Zielsetzung

Die wirtschaftliche und effiziente Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken nach dem post-combustion-Verfahren wird eine wichtige Fragestellung der näheren Zukunft sein.

Um die Absorptions- und Desorptionseigenschaften von molekularen Standardaminen und polymeren Aminsyste men mit den Eigenschaften von thermosensitiven Polymeren vergleichen zu können, muss zunächst ein geeigneter Versuchsaufbau entwickelt und mit Hilfe von technisch-chemischen Berechnungen und Daten aus der Literatur verifiziert werden. Dabei soll dieser Aufbau eine möglichst simultane und digitale Aufzeichnung von den im Ab- und Desorptionsprozess relevanten Parametern wie CO₂-Fluss, Druck, Temperatur und pH-Wert ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit ist es anhand der Literatur¹³³ ein neuartiges thermo- und pH-sensitives Polymersystem auf Basis eines kommerziell erhältlichen aminhaltigen Polymers zu entwickeln, um dadurch die vergleichsweise schwer zu synthetisierenden bisher bekannten Copolymersysteme^{75,76} zu ersetzen. Von zentraler Bedeutung ist neben der Bestimmung der absoluten Ab- und Desorptionskapazität dieser polymeren Systeme der direkte Nachweis, dass der rein entropiegetriebene LCST-Effekt und die mit diesem Effekt verbundenen Phasenseparation einen Einfluss auf die Desorption hat. Falls dieser Einfluss vorhanden ist, ist es das Ziel, diesen zu quantifizieren.

Neben dem LCST-Effekt dieser neuartigen thermo- und pH-sensitiven Polymere wird ein weiterer, entropiegetriebener Effekt, die Pseudorotaxanbildung aus linearem Polyethylenimine mit α - bzw. γ - Cyclodextrinen, in Hinblick auf eine mögliche Anwendung bei einer verbesserten Regeneration von CO₂-Waschlösungen untersucht.

Zuletzt ist es Ziel dieser Arbeit, ein neuartiges Copolymer auf Basis eines Polyvinylphosphonats zu synthetisieren, um die derzeit bekannten CO₂-responsiven Polymere auf Basis von Acrylamiden und Acrylaten durch ungiftige, biokompatible Polyvinylphosphonate zu ersetzen. Dazu ist es in einem ersten Schritt notwendig, eine neue Syntheseroute zur Herstellung eines Vinylphosphonates mit einer aminhaltigen Seitengruppe zu entwickeln. Für die Copolymerisation dieses neuartigen Monomers mit dem bereits in der Literatur¹⁰⁵ bekannten Diethylvinylphosphonat (DEV P), welches als PDEV P ein genau definiertes LCST-

Verhalten zeigt, muss das richtige Katalysatorsystem für die Gruppentransferpolymerisation gefunden und optimiert werden. Schließlich sind sowohl die Polymerisationsbedingungen als auch die Zusammensetzung des Copolymers und die thermoresponsiven Eigenschaften sowie die Wechselwirkung mit CO₂ zu analysieren.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Absorptions- und Desorptionsmessungen an Standardaminsystemen und aminhaltigen Polymeren sowie technisch-chemische Berechnungen

4.1.1 Beschreibung und Evaluierung des Versuchsaufbaus

Für die Ab- und Desorptionsuntersuchungen von CO₂ an molekularen und polymeren Amins systemen wird ein begaster Rührkessel verwendet. Mit diesem Reaktoraufbau ist es möglich, alle relevanten Parameter wie CO₂-Fluss bei der Absorption und Desorption, Druck, Temperatur und pH-Wert zeitaufgelöst und digital zu erhalten. Abbildung 18 zeigt ein Foto dieses Versuchsaufbaus und in Abbildung 19 ist das Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild dieses begasteten Rührkessels dargestellt.

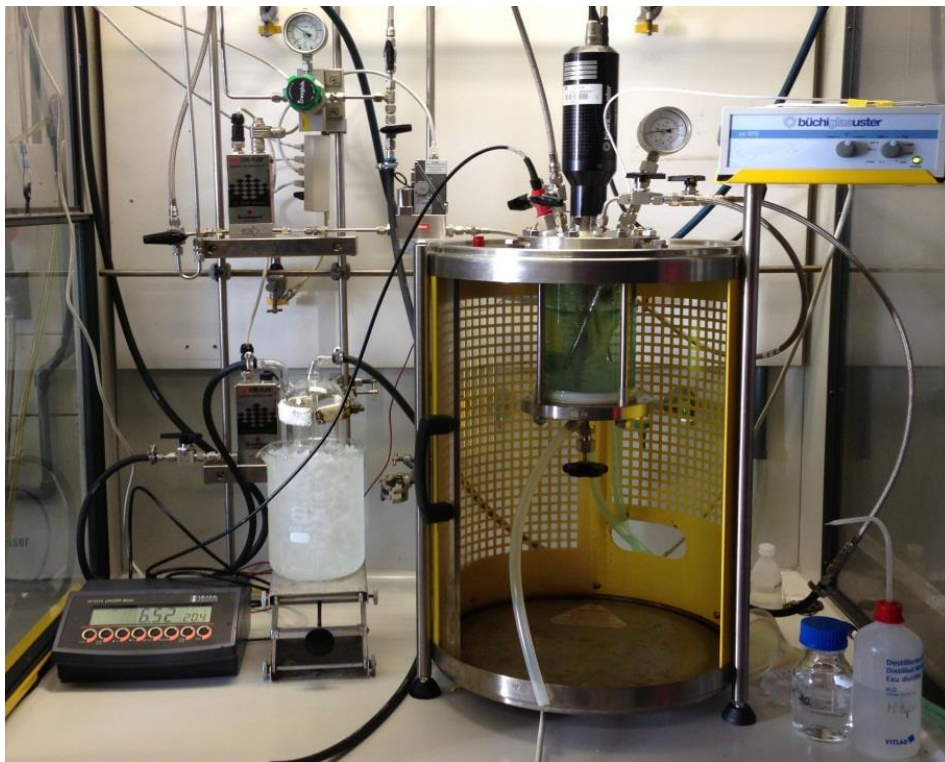


Abbildung 18: Begaster Rührkessel zur Bestimmung der Absorptions- und Desorptionseigenschaften von molekularen und polymeren Amins systemen.

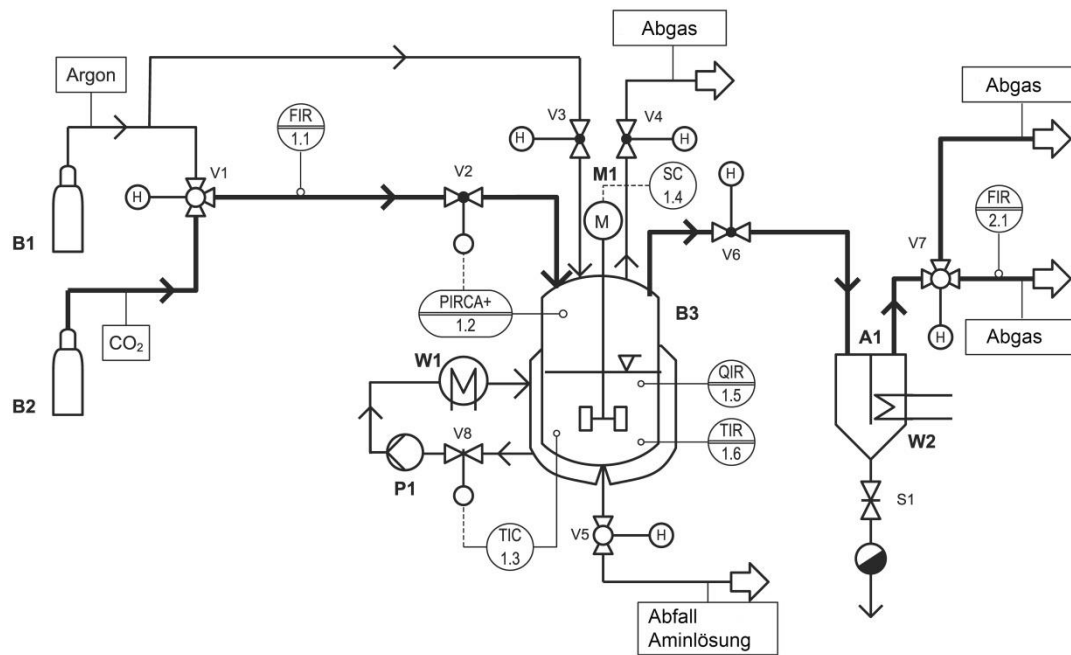


Abbildung 19: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild des begasteten Rührkessels.

Der Versuchsaufbau besteht aus einem begasteten Rührkesselreaktor B3 mit dem Volumen $V_R = 1,08 \cdot 10^3 \text{ mL}$, der von einem Doppelmantel umgeben ist, mit dessen Hilfe der Reaktor gekühlt oder beheizt werden kann. Die Temperatur im Reaktor wird über zwei Temperatursonden (1.3 und 1.6) gemessen und durch einen Thermostaten W1 geregelt. Über ein Druckregelventil 1.2 kann der Reaktor wahlweise mit Argon oder mit CO_2 begast werden. Die Auswahl des Gases erfolgt über einen manuell betriebenen Dreiwegehahn V1. Die Gase werden aus Gasflaschen B1 bzw. B2 entnommen und der Massenstrom des jeweiligen Gases wird durch den Massendurchflusssensor 1.1 gemessen. Zum Spülen des Reaktors mit Argon kann das Gas direkt über das Ventil V3 in den Reaktor geleitet werden.

Der Gaseintrag in das flüssige Reaktionsmedium erfolgt über einen Gaseintragsrührer, der in der Ausführung einer Rushton-Turbine entspricht. Die Drehzahl des Rührers kann über den Regler 1.4 eingestellt werden. Der Reaktor wird über das Ventil V4, welches auch als Entlüftung dient, über eine Kanüle mit dem Reaktionsmedium befüllt, das Entleeren des Reaktors erfolgt durch das handbetriebene Absperrventil V5.

Bei geöffnetem Ventil V6 kann der Überdruck aus dem Reaktor entweichen. Ein durch ein Eisbad gekühlter Abscheider A1 dient zur Abtrennung von Wasser aus dem Gasstrom. Über einen Dreiwegehahn V7 kann der Gasstrom entweder direkt in die Atmosphäre entlassen werden, oder durch einen weiteren

Massendurchflusssensor 2.1 geleitet werden. Die pH-Elektrode 1.5 dient dazu, den Verlauf des pH-Wertes der Aminlösung im Reaktor während des Versuchs zu messen und aufzuzeichnen. Abbildung 20 zeigt die bei der Ab- und Desorption von CO₂ relevanten Parameter für ein aminhaltiges Polymer.

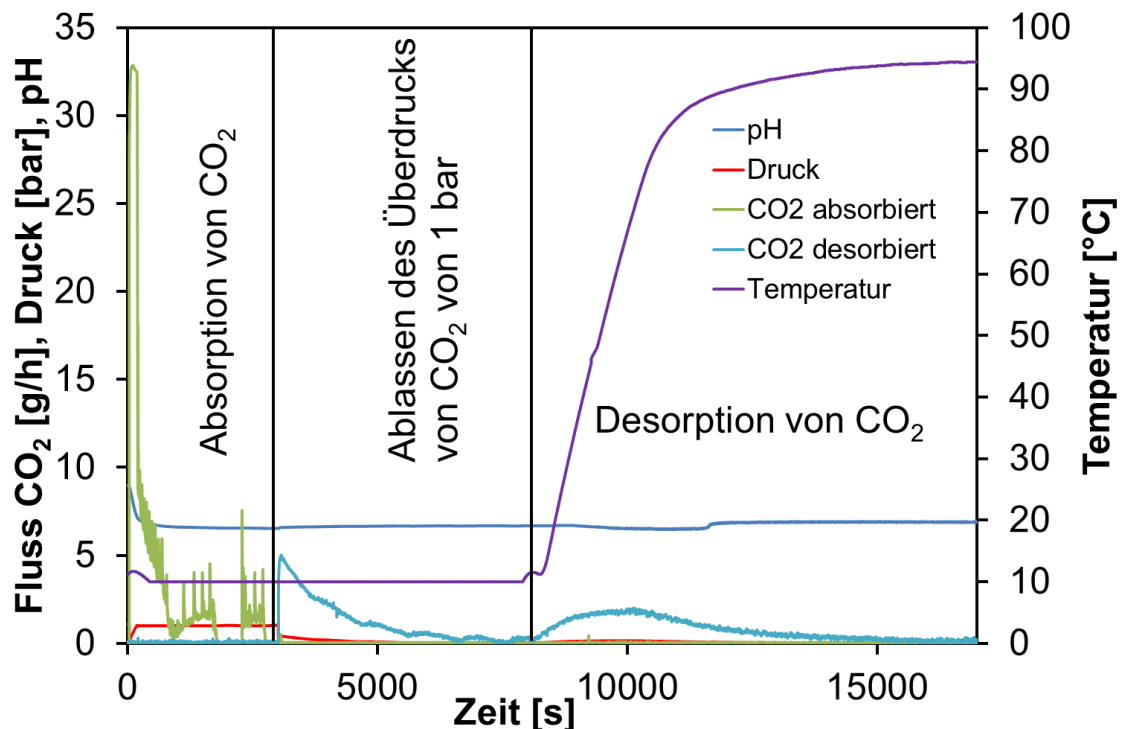


Abbildung 20: Absorptions- und Desorptionsmessung einer 2 gewichtsprozentigen aminhaltigen Polymerlösung in Milipore® Wasser. Darstellung der Parameter CO₂-Fluss [g/h], Druck [bar], pH-Wert und Temperatur [°C].

Zur Evaluierung des Versuchsaufbaus und des Verfahrens zur Auswertung der aufgezeichneten Messwerte, wird der Henry-Koeffizient $H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ bzw. $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}$ bei der Absorption von CO₂ in Wasser und in Methanol bei einer konstanten Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ und bei einem Druck zwischen $p = 0.2 \text{ bar}$ und $p = 1.6 \text{ bar}$ bestimmt und mit der Literatur verglichen.

Um die absorbierte Stoffmenge an CO₂ N_{abs} zu berechnen, muss die Stoffmenge N^* an CO₂, die zur Erhöhung des Drucks im Reaktor nötig ist, von der gesamten einströmenden Stoffmenge N an CO₂ subtrahiert werden.

$$N_{abs} = N - N^* \quad (39)$$

Durch Anwendung des idealen Gasgesetzes ergibt sich

$$N^* = \frac{p \cdot V^g}{\mathcal{R}T} \quad (40)$$

mit $V^g = V_R - V^l$ (41)

Damit kann das Stoffmengenverhältnis x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigkeit durch

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{abs}}}{N_{\text{abs}} + N^l} \quad (42)$$

berechnet werden. Zur Ermittlung des Henry-Koeffizienten wird der CO_2 Partialdruck über dem Molanteil x_{CO_2} in der Flüssigphase aufgetragen. Die Steigung der daraus resultierenden Gerade entspricht dem Henry-Koeffizienten.

Der Sättigungsdampfdruck von Wasser und Methanol bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde mit der *Antoine-Gleichung* (Gleichung 8) bestimmt. Die Antoine-Parameter und die berechneten Dampfdrücke sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Antoine-Parameter und Sättigungsdampfdruck von Wasser und Methanol bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$.³¹

Antoine-Parameter	Wasser	Methanol
A	8.07131	8.08097
B	1730.63	1582.27
C	233.426	239.7
$p_s(20^\circ\text{C})$ [bar]	0.0233	0.1298

Die resultierenden CO_2 Partialdrücke, die absorbierte Molmenge an CO_2 und der Molanteil an CO_2 in der Flüssigkeit sind für die Absorption in Wasser und in Methanol in Tabelle 7 und 8 dargestellt

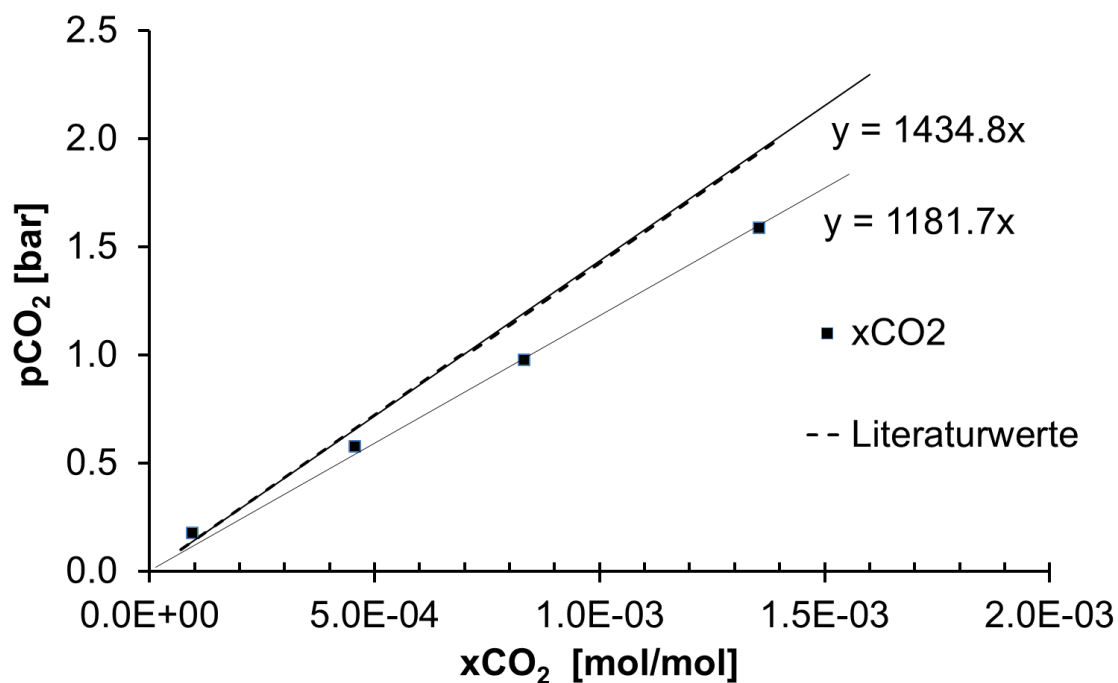
Tabelle 7: Ergebnisse bei der Absorption von CO_2 in H_2O und MeOH bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Absorbens	Überdruck p [bar]					
	0.2	0.6	1.0	1.2	1.4	1.6
<u>H₂O</u>						
N_{abs} [mol]	0.003	0.013	0.023			0.038
x_{CO_2} [/]	$9.399 \cdot 10^{-5}$	$4.562 \cdot 10^{-4}$	$8.315 \cdot 10^{-4}$			$1.353 \cdot 10^{-3}$
p_{CO_2} [bar]	0.177	0.577	0.977			1.588

Tabelle 8: Ergebnisse bei der Absorption von CO₂ in H₂O und MeOH bei T = 20 °C

Absorbens	Überdruck p [bar]					
	0.2	0.6	1.0	1.2	1.4	1.6
MeOH						
N _{abs} [mol]	0.014	0.061	0.109	0.134	0.154	0.178
x _{CO₂} [/]	9.147*10 ⁻⁴	3.870*10 ⁻³	6.931*10 ⁻³	8.515*10 ⁻³	9.799*10 ⁻³	1.125*10 ⁻²
p _{CO₂} [bar]	0.070	0.470	0.870	1.070	1.270	1.470

Aus den Werten in Tabelle 7 und 8 wird der Henry-Koeffizient aus der Steigung der Geraden ermittelt. Die Henryschen-Geraden für die Absorption von CO₂ in Wasser und in Methanol bei T = 20 °C sind in Abbildung 21 und 22 dargestellt.

**Abbildung 21:** Henry-Gerade bei der Absorption von CO₂ in H₂O bei T = 20 °C.

Der aus der Steigung der Henry-Geraden ermittelte Henry Koeffizient beträgt $H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1182.7 \text{ bar}$. In der Literatur wird der Henry Koeffizient mit $H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1434.8 \text{ bar}$ angegeben.¹³⁴

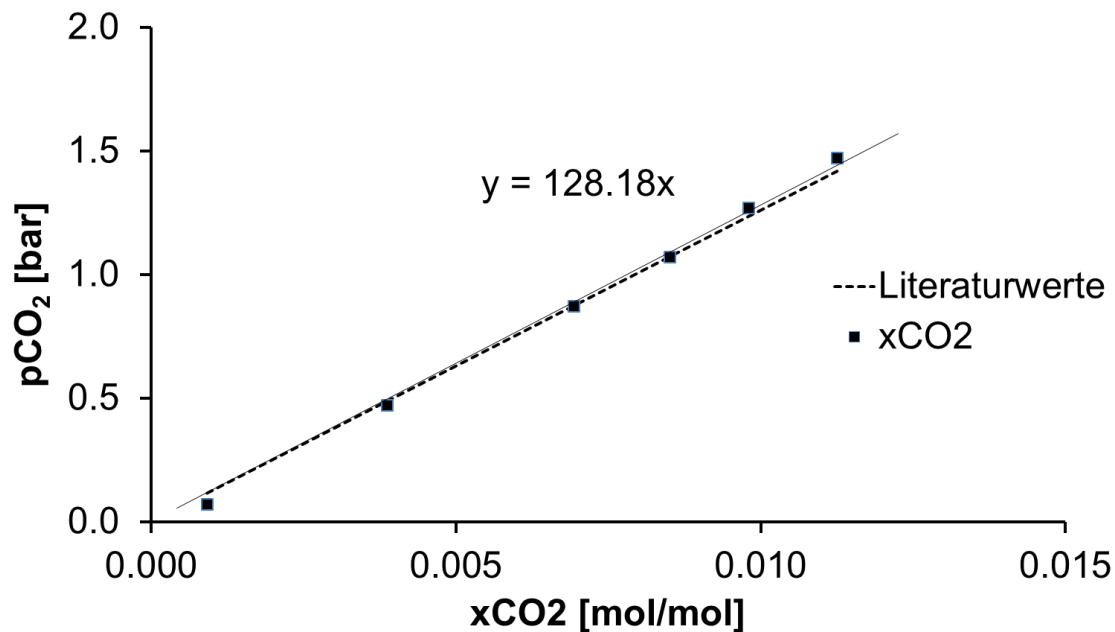


Abbildung 22: Henry-Gerade bei der Absorption von CO₂ in Methanol bei T = 20°C.

Für die Absorption von CO₂ in Methanol wurde ein Henry Koeffizient von $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} = 128.18 \text{ bar}$ ermittelt. Der in der Literatur aufgeführte Henry Koeffizient beträgt $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} = 126.02 \text{ bar}$.¹³⁵

Wie in Abbildung 21 gut zu erkennen ist, stimmen die Messwerte des CO₂ Molanteils in Wasser im Bereich niedriger CO₂-Partialdrücke sehr gut mit der Henry-Gerade aus der Literatur überein. Beim höheren Drücken ist allerdings eine zunehmende Abweichung zu höheren CO₂-Molanteilen erkennbar. Dies führt zu einem niedrigeren Henry-Koeffizienten ($H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1182.7 \text{ bar}$) und damit zu einer höheren Gaslöslichkeit als in der Literatur ($H_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1434.8 \text{ bar}$) angegeben. Ein möglicher Grund für die Abweichung der CO₂-Löslichkeit von den Literaturwerten bei der Absorption in Wasser könnten geringe Rückstände von Amin im Reaktor gewesen sein. In Abbildung 22 ist zu beobachten, dass die ermittelten CO₂-Molanteile in Methanol alle sehr gut auf der aus Literaturwerten gebildeten Henry-Geraden liegen. Daraus kann geschlossen werden, dass die in dieser Arbeit verwendete Apparatur geeignet ist, um die für die Untersuchung der Ab- und Desorption von CO₂ an molekularen und polymeren Systeme nötigen Parameter zu bestimmen und zu messen.

4.1.2 Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten und der Phasengrenzfläche

Um möglichst optimale Bedingungen für die Untersuchung der Absorptions- und Desorptionseigenschaften von Standardaminen sicherstellen zu können, wird nach der Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Evaluierung desselben, der volumetrische Stoffübergangskoeffizient und die Phasengrenzfläche in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit bestimmt.

Bevor die Phasengrenzfläche zwischen der Gas- und der Flüssigphase analysiert werden kann, muss zunächst der volumetrische Stoffübergangskoeffizient $\beta^l a$ von CO_2 in reinem Wasser gemäß Gleichung 26 ermittelt werden. In Abbildung 23 sind die Geraden zur Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten von CO_2 in Wasser bei Rührerdrehzahlen von $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, 1500 min^{-1} und 2000 min^{-1} ersichtlich, die sich durch Auftragung von $\ln\left(\frac{c_{\text{sat}}}{c_{\text{sat}} - c(t)}\right)$ über der Zeit ergeben. Die Werte des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten für die physikalische Absorption von CO_2 in Wasser bei der jeweiligen Drehzahl sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

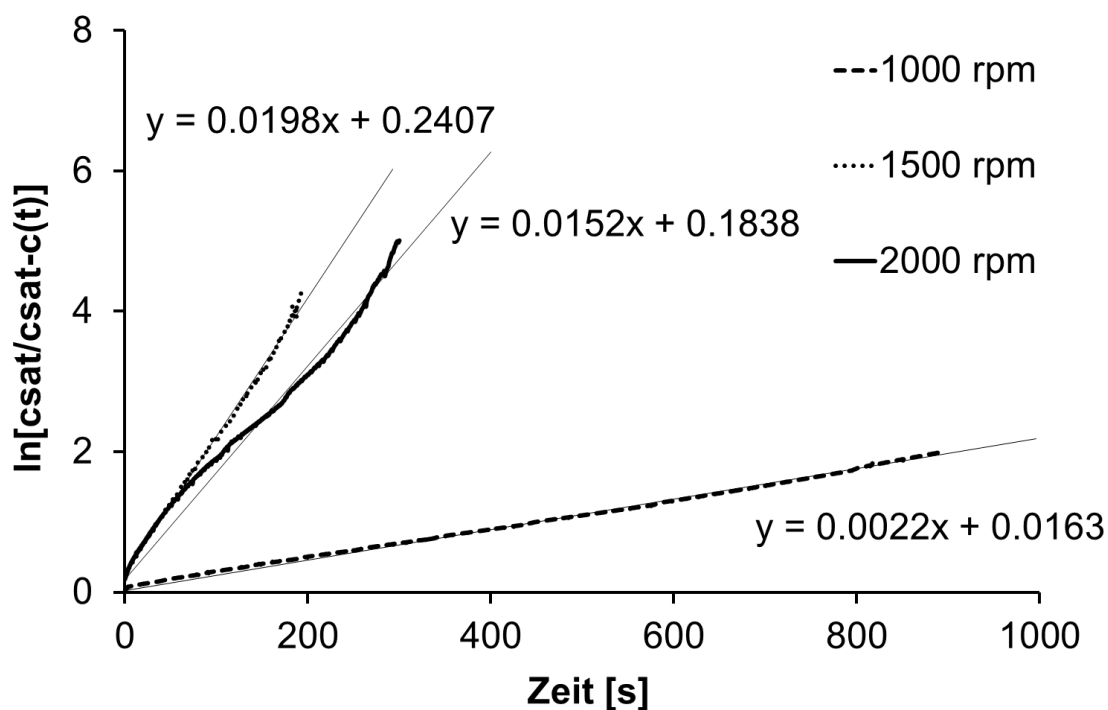


Abbildung 23: Ermittlung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten von CO_2 in H_2O bei $p = 1,0 \text{ bar}$ und $T = 20^\circ \text{ C}$.

Tabelle 9: Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient von CO₂ in Wasser bei verschiedenen Rührerdrehzahlen.

n	[min ⁻¹]	1000	1500	2000
$\beta^l a$	[s ⁻¹]	0.0022	0.0198	0.0152

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, steigt der volumetrische Stoffübergangskoeffizient mit steigender Rührerdrehzahl an. Jedoch ist der volumetrische Stoffübergangskoeffizient bei einer Drehzahl von 2000 min⁻¹ geringer als bei 1500 min⁻¹. Bei einer Rührerdrehzahl von 1500 min⁻¹ wurde der größte Wert des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten gemessen.

Mit Gleichung 24 wird nun der Stoffübergangskoeffizient β_{ph}^l bestimmt. Wird der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient $\beta^l a$ durch den mit Gleichung 24 berechneten Stoffübergangskoeffizienten β_{ph}^l dividiert, so erhält man die volumenbezogene Phasengrenzfläche a . Durch Multiplikation mit dem Volumen der unbegasten Flüssigphase A^* ergibt sich die Phasengrenzfläche A . In Tabelle 10 ist die für die Berechnung des physikalischen Stoffübergangskoeffizienten β_{ph}^l mit Gleichung 24 nötige Schmidt-Zahl Sc , sowie die berechneten Stoffübergangskoeffizienten β_{ph}^l der untersuchten Aminlösungen zusammengefasst. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Bestimmung der volumenbezogenen Phasengrenzfläche a , die Phasengrenzfläche A und das Verhältnis $\frac{A}{A^*}$ der Phasengrenzfläche A zur ebenen Grenzfläche der ungerührten Flüssigkeit A^* dargestellt. Der Wert von A^* beträgt $A^* = 5.675 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Tabelle 10: Schmidt-Zahl und physikalischer Stoffübergangskoeffizient β_{ph}^l .

Absorbens	1000 min ⁻¹			1500 min ⁻¹			2000 min ⁻¹		
	c_{amin} [mol/kg]	Sc	$\beta_{ph}^l \cdot 10^4$ [m/s]	c_{amin} [mol/kg]	Sc	$\beta_{ph}^l \cdot 10^4$ [m/s]	c_{amin} [mol/kg]	Sc	$\beta_{ph}^l \cdot 10^4$ [m/s]
Wasser		590.32	0.627		590.32	0.883		590.32	1.126
MEA	1.64	921.83	0.524	1.64	922.31	0.737	1.64	921.30	0.941
DEA	1.64	1774.23	0.394	1.64	1775.21	0.555	1.64	1774.54	0.706
MDEA	1.64	2016.33	0.382	1.64	2013.33	0.539	1.63	2011.47	0.688

Tabelle 11: Phasengrenzflächen.

Absorbens	1000 min ⁻¹				1500 min ⁻¹				2000 min ⁻¹			
	<i>c</i> _{amin}	<i>a</i>	<i>A</i>	<i>A/A</i> [*]	<i>c</i> _{amin}	<i>a</i>	<i>A</i>	<i>A/A</i> [*]	<i>c</i> _{amin}	<i>a</i>	<i>A</i>	<i>A/A</i> [*]
	[mol/kg]	[m ² /m ³]	[m ²]	[/]	[mol/kg]	[m ² /m ³]	[m ²]	[/]	[mol/kg]	[m ² /m ³]	[m ²]	[/]
Wasser		35.09	0.018	3.09		224.22	0.112	19.75		134.98	0.068	11.91
MEA	1.64	42.01	0.021	3.71	1.64	268.52	0.134	23.68	1.64	161.51	0.081	14.23
DEA	1.64	55.78	0.028	4.91	1.64	356.70	0.178	31.42	1.64	215.45	0.108	18.99
MDEA	1.64	57.59	0.029	5.08	1.64	367.45	0.184	32.42	1.63	221.02	0.111	19.52

Zur graphischen Veranschaulichung ist in Abbildung 24 der mit der Sherwood-Korellation in Gleichung 24 berechnete physikalische Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl aufgetragen.

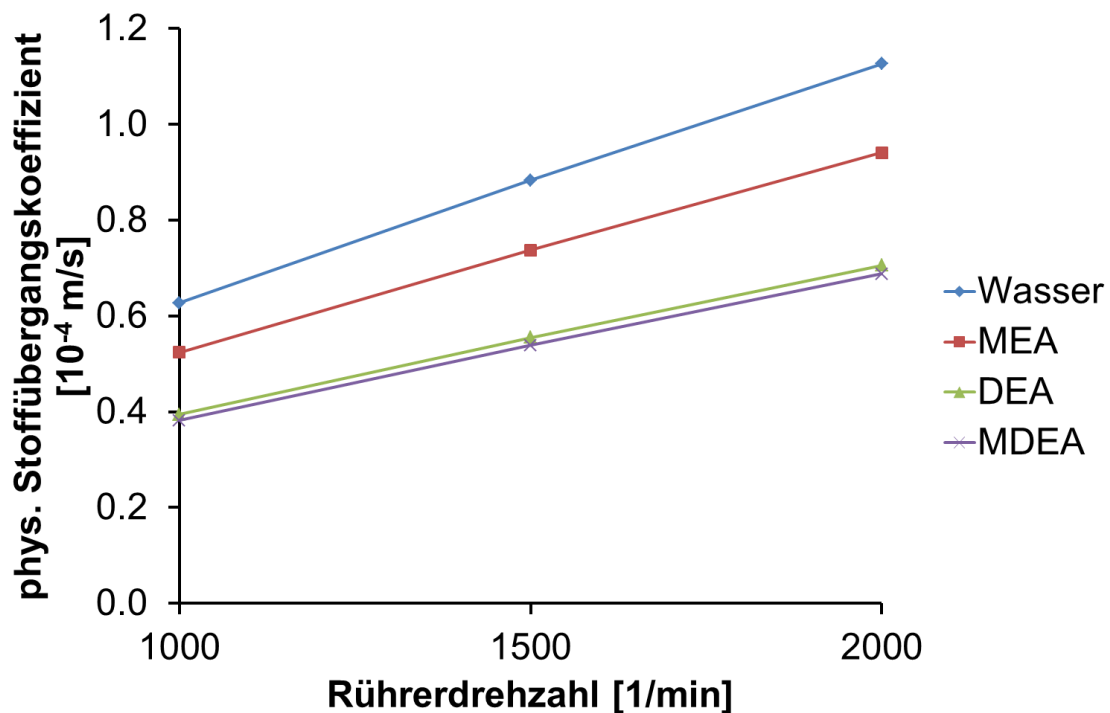


Abbildung 24: Physikalischer Stoffübergangskoeffizient (berechnet) in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

Es ist erkennbar, dass der Stoffübergangskoeffizient mit steigender Rührerdrehzahl größer wird. Es gilt der Zusammenhang

$$\beta_{ph}^l \sim C \cdot n^{0,845} \quad (43)$$

C ist in Gleichung 43 eine vom Diffusionskoeffizienten von CO₂ in der jeweiligen Aminlösung und deren Viskosität abhängige Konstante.

In Abbildung 25 ist das Verhältnis der Phasengrenzfläche A zur ebenen Grenzfläche A^* über der Rührerdrehzahl aufgetragen.

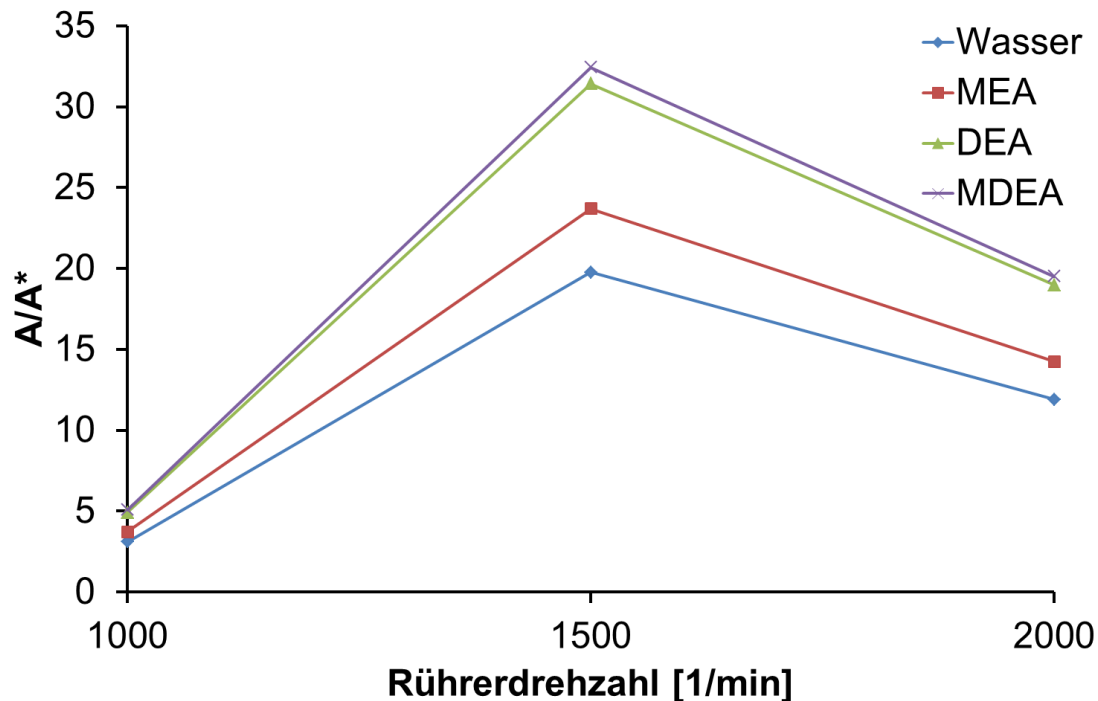


Abbildung 25: Phasengrenzflächen in Bezug zur ebenen Grenzfläche A^* in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

Wie sich in Abbildung 25 zeigt, steigt die Phasengrenzfläche zunächst mit steigender Rührerdrehzahl an. Allerdings ist die Phasengrenzfläche bei einer Rührerdrehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ geringer und bei $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ werden die größten Werte der Phasengrenzfläche festgestellt. Zudem ist klar ersichtlich, dass Wasser die geringste und die MDEA-Lösung die größte Phasengrenzfläche aufweist und die Phasengrenzfläche der DEA-Lösung nahezu identisch zur MDEA-Lösung ist.

Die Verringerung der Phasengrenzfläche bei $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ ist auf einen Rückgang des gemessenen, volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $\beta^l a$ von CO_2 in Wasser bei $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ zurückzuführen (vgl. Tabelle 10). Bei einer Drehzahl von $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ ist die Trombenbildung im begasten Rührkessel und die damit einhergehende Verdrängung der Aminlösung an die Kesselwand so stark, dass der Rührer zum Großteil nur noch in der Gasphase „rührt“ und daher das Gas nicht mehr effizient in die Flüssigkeit dispergiert werden kann.

Bei der Betrachtung der sich ergebenden Phasengrenzflächen in Tabelle 11 ist zu erkennen, dass die Phasengrenzfläche bei Wasser bei einer Rührerdrehzahl von

1000 min^{-1} etwa drei Mal so groß ist wie die ebene Grenzfläche der ungerührten Flüssigkeit. Dieses Ergebnis ist sehr plausibel, da der Gaseintrag in die Flüssigkeit bei dieser Rührerdrehzahl noch relativ gering ist und nur wenige Gasblasen bei dieser Drehzahl visuell zu beobachten sind. Die Erhöhung der Phasengrenzfläche ist hauptsächlich die Folge der Trombenbildung. Auch bei den Aminlösungen liegt die entstehende Phasengrenzfläche bei 1000 min^{-1} zwischen dem 3-fachen (MEA) und 5-fachen (DEA, MDEA) Wert der ebenen Grenzfläche. Bei einer Rührerdrehzahl von 1500 min^{-1} steigt die Phasengrenzfläche auf etwa das 20- bis 30-fache der ebenen Grenzfläche an. Auch dieses Ergebnis ist sehr gut nachvollziehbar, da bei dieser Rührerdrehzahl ein starker Gaseintrag in die Flüssigkeit mit Blasenbildung zu beobachten ist. Der Gaseintrag kommt zum einen durch die Ansaugung von Gas aus dem Gasraum durch die Hohlwelle des Gaseintragsrührers und zum anderen über die Oberflächenbegasung zustande, da die Trombe bei dieser Drehzahl bis zum Rührorgan reicht. Beim Vergleich der Phasengrenzfläche der jeweiligen Amine bei der gleichen Drehzahl ist klar zu erkennen, dass bei den MDEA Lösungen bei jeder Drehzahl die größte Phasengrenzfläche entsteht. Dies ist mit den Beobachtungen im Reaktor konsistent, da bei den MDEA-Lösungen bei Drehzahlen von 1500 min^{-1} und 2000 min^{-1} besonders kleine Gasblasen zu beobachten sind. Die Lösungen neigen außerdem zu Schaumbildung, was die Phasengrenzfläche zusätzlich vergrößert. Resultierend aus diesen Ergebnissen wird für alle folgenden Ab- und Desorptionsuntersuchungen eine Rührerdrehzahl von $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ gewählt.

4.1.3 Absorption – und Desorption von CO_2 an Standardaminen

Bei der Absorption von CO_2 in wässrigen Lösungen von MEA, DEA, und MDEA mit einem Massenanteil von $w_{\text{amin}} = 0.1$ wird die Masse an CO_2 gemessen und mithilfe von Gleichung 39 bis 41 die absorbierte Menge an CO_2 bestimmt. Die Absorptionsversuche werden bei einer Temperatur von $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 1,0 \text{ bar}$ durchgeführt.

Tabelle 12 gibt die Masse an CO_2 an, die von reinem Wasser bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 1,0 \text{ bar}$ absorbiert wird.

Tabelle 12: Absorbierte Masse und Stoffmenge an CO₂ in Wasser

$M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ref}}$ [g]	$M_{\text{abs,H}_2\text{O}}^{\text{ref}}$ [g]	$N_{\text{abs,H}_2\text{O}}^{\text{ref}}$ [mol]
500.50	1.018	0.023

Tabelle 12 zeigt die absorbierte Masse und Stoffmenge an CO₂ an, die von wässrigen Lösungen von Aminen (MEA, DEA, MDEA) mit einem Massenanteil von $w_{\text{amin}} = 0.1$ absorbiert wurde. Ebenso sind die Masse M^* , sowie die Stoffmenge N^* an CO₂ dargestellt, die die nur vom Amin absorbierte Menge an Kohlendioxid angeben. Aus N^* kann mit Hilfe der Stoffmengen der verwendeten Amine die sogenannte Amineffizienz $N_{\text{abs},0}^*/N_{\text{amin}}$ berechnet werden.

Tabelle 13: Absorbierte Masse und Stoffmenge an CO₂ in wässrigen Aminlösungen.

Amin	w	x	c	$M_{\text{abs},0}$	$M_{\text{abs},0}^*$	$N_{\text{abs},0}$	$N_{\text{abs},0}^*$	$N_{\text{abs},0}^*/N_{\text{amin}}$
	[/]	[/]	[mol/l]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
MEA	0.10	0.032	1.637	29.50	28.58	0.670	0.664	81.1
DEA	0.10	0.019	0.954	19.79	18.87	0.450	0.446	93.6
MDEA	0,10	0.016	0.838	17.75	16.83	0.403	0.400	95.2

Bei Betrachtung der absorbierten Menge an CO₂ pro Mol Amin in Tabelle 13 fällt auf, dass die Amineffizienz von MEA deutlich höher ist, als der theoretisch mögliche Wert von 50% (vgl. Abschnitt 2.1.1.3). Dies deutet darauf hin, dass bei der Reaktion von CO₂ mit MEA nicht nur die in Schema 1 beschriebene Reaktion zum Carbamat abläuft, sondern dass auch Nebenreaktionen bei der Betrachtung der Absorptionseigenschaften von MEA mit berücksichtigt werden müssen. Die Werte für DEA und MDEA liegen dagegen recht nahe am theoretischen Wert von 1 Mol CO₂ pro Mol Amin und stehen damit im Einklang mit dem in Kapitel 2.1.1.3 beschriebenen Mechanismus der Absorption von CO₂ durch sekundäre und tertiäre Standardamine. In der Tabelle 14 ist die desorbierte Masse M_{des} an CO₂ im Verhältnis der absorbierten Masse an CO₂ dargestellt.

Tabelle 14: Verhältnis der desorbierten zur absorbierten Menge an CO₂.

Amin	w	M_{abs}	M_{des}	$M_{\text{des}}/M_{\text{abs}}$
	[/]	[g]	[g]	[/]
MEA	0.10	29.50	18.31	0.62
DEA	0.10	19.79	13.74	0.69
MDEA	0.10	17.75	15.14	0.85

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Regeneration MDEA in höherem Maße erfolgt, als dies bei MEA und DEA der Fall ist. MDEA kann zu etwa 85% regeneriert werden, wohingegen die primären und sekundären Amine etwa nur rund zwei Drittel des zuvor absorbierten CO_2 wieder desorbieren. Die in Kapitel 2.1.1.3 bereits diskutierte Carbamat-Bildung bei primären und zum Teil auch bei sekundären Aminen und die damit verbundene, energetisch aufwendigere Regeneration dieser Aminlösungen schlägt sich in einer schlechteren Regenerierbarkeit dieser Lösungen nieder. Allerdings muss bei den gerade angesprochenen Betrachtungen berücksichtigt werden, dass die Regeneration der Aminlösungen in dieser Arbeit rein thermisch erfolgt und nicht wie in industriellen Anwendungen üblich mit einem kontinuierlichen Wasserdampfstrom. Die Regeneration durch überhitzten Wasserdampf verschiebt durch den gleichzeitigen Abtransport des Kohlendioxids das Desorptions-gleichgewicht sehr stark, so dass in der industriellen Anwendung von einer annähernd quantitativen Desorption des CO_2 auszugehen ist. Allerdings ist eine Desorption mit Wasserdampf im Labormaßstab nur mit einem unverhältnismäßig großen Aufwand zu realisieren, weshalb in dieser Arbeit nur die thermische Regeneration durchgeführt wurde.

4.1.4 Absorption und Desorption von CO₂ an aminhaltigen Polymeren

Neben den eben diskutierten Ab- und Desorptionseigenschaften der Standardamine MEA, DEA und MDEA sollen in dieser Arbeit auch aminhaltige Polymere untersucht und mit den Standardaminen verglichen werden. Für die Ab- und Desorptionsuntersuchungen wurde kommerziell erhältliches, verzweigtes Polyethylenimin (*b*-PEI) der Firma *Sigma Aldrich* und mittels radikalischer Polymerisation hergestelltes Polyallylamin (PAA) und Polyvinylamin (PVA) verwendet (Abbildung 26).

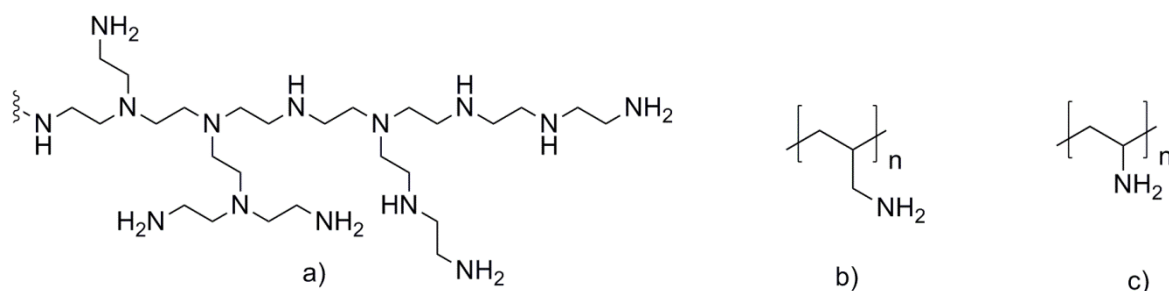


Abbildung 26: Struktur von verzweigten Polyethylenimin (PEI) a), Polyallylamin (PAA) b) und Polyvinylamin (PVA) c).

In Tabelle 15 finden sich die von den Polymeren absorbierten Massen und Stoffmengen an CO₂.

Tabelle 15: Absorbierte Masse und Stoffmenge an CO₂ in wässrigen, aminhaltigen Polymerlösungen.

Substanz	w_{Substanz} [-]	M_{abs} [g]	M_{abs}^* [g]	N_{abs} [mol]	N_{abs}^* [mol]
PEI	0.02	5.50	4.46	0.125	0.101
PVA	0.02	4.69	3.69	0.107	0.083
PAA	0.02	2.98	1.98	0.067	0.045

Im Vergleich zu Monoethanolamin, das bei einer Lösung mit 2 Gew% etwa 5.58 g an CO₂ pro 500 g Waschlösung aufnimmt, zeigen PEI und PVA eine sehr gute Absorptionskapazität. Nur Polyallylamin nimmt circa die Hälfte des von PEI absorbierten CO₂ auf. Allerdings muss bei PVA und PAA berücksichtigt werden, dass es sich bei den aminhaltigen Seitengruppen in diesen Polymeren ausschließlich um primäre Amine handelt die im Vergleich zu den im verzweigten PEI enthaltenen, sekundären und tertiären Amingruppen mit CO₂ ausschließlich zum Carbamat reagieren und damit formal nur die Hälfte an CO₂ aufgrund des

Absorptionsmechanismus aufnehmen können. Ein Vergleich der absorbierten und desorbierten Massen an CO₂ für die verschiedenen Polymere ist in Tabelle 16 zu finden:

Tabelle 16: Verhältnis der desorbierten zur absorbierten Menge an CO₂.

Amin	w [l]	M _{abs} [g]	M _{des} [g]	M _{des} /M _{abs} [l]
PEI	0.02	5.50	2.92	0.53
PVA	0.02	4.69	2.50	0.53
PAA	0.02	2.98	2.21	0.74

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 12, so zeigt sich ein wesentlicher Nachteil dieser polymeren Systeme. Bedingt durch die Absorption des CO₂ als Carbamat zeigen die verwendeten Polymere eine schlechte Regenerierbarkeit. Für PEI und PVA wird nur knapp die Hälfte des absorbierten Kohlendioxids wieder abgegeben, während PAA immerhin eine Regeneration von 73% der Amineinheiten aufweist.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die reinen aminhaltigen Polymere, die außer den Amingruppen keine weitere, sich auf eine verbesserte Desorption hin auswirkende Eigenschaft oder Funktionalität aufweisen, keine entscheidenden Vorteile im Vergleich zu den Standardaminen bieten. Betrachtet man zusätzlich den Preis dieser polymeren Aminsysteme und die im Falle eines Polymers im Vergleich zum Standardamin höhere Viskosität der wässrigen Absorptionslösungen, so kommt man zu dem Ergebnis, dass der Einsatz von reinen, aminhaltigen Polymeren ohne weitere Funktionalität der Anwendung von Standardaminen nicht vorzuziehen ist.

4.1.5 Berechnung der Henry- und Diffusionskoeffizienten für wässrige Aminlösungen

Um eine möglichst vollständige technisch-chemische Charakterisierung sowohl des Versuchsaufbaus als auch der für die Ab- und Desorption relevanten Parameter zu erhalten, werden im folgenden Abschnitt der Henry- und der Diffusionskoeffizient für wässrige Standardaminlösungen bestimmt. Mit der Hilfe der in Kapitel 2.1.2.5 angesprochenen Modelle aus der Literatur ist es somit möglich, einen umfassenden

Überblick über die technisch-chemischen Rahmenbedingungen der Absorption und Desorption von CO₂ mit Standardaminen zu erhalten.

Mit Gleichung 32 kann der Henry-Koeffizient $H_{CO_2,amin}$ für die Löslichkeit von CO₂ in einer wässrigen Aminlösung aus dem Henry-Koeffizient $H_{N_2O,amin}$ von N₂O in wässriger Aminlösung und den beiden Henry-Koeffizienten H_{CO_2,H_2O} und H_{N_2O,H_2O} für die Löslichkeit von CO₂ bzw. N₂O in reinem Wasser berechnet werden. Für H_{CO_2,H_2O} und H_{N_2O,H_2O} werden die Werte

- $$H_{CO_2,H_2O} = 2521.56 \frac{kPa \cdot m^3}{kmol}$$
- $$H_{N_2O,H_2O} = 3414.07 \frac{kPa \cdot m^3}{kmol}$$

ermittelt. Die Werte für den Henry Koeffizienten $H_{N_2O,amin}$ für die jeweiligen Amine sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Henry Koeffizienten von N₂O in reinen Aminen.

Amin	$H_{N_2O,amin}$ [kPa*m ³ /kmol]
MEA	2429.71
DEA	2832.05
MDEA	1607.01

Mit Gleichung 34 kann der Henry-Koeffizient von N₂O in wässrigen Aminlösungen in Abhängigkeit der Aminkonzentration berechnet werden. Man erhält schließlich die in Tabelle 18 zusammengefassten Werte der Henry-Koeffizienten von CO₂ in den jeweiligen wässrigen Aminlösungen.

Tabelle 18: Henry Koeffizienten für CO₂ in wässrigen Aminlösungen bei 1500 min⁻¹.

Amin	c_{amin} [mol/kg]	$H_{CO_2,amin}$ [kPa*m ³ /kmol]
MEA	1.64	2657.25
DEA	1.64	2949.41
MDEA	1.64	2665,75

Mit Gleichung 28 kann der Diffusionskoeffizient $D_{CO_2,amin}$ für die Diffusion von CO₂ in einer wässrigen Aminlösung aus dem Diffusionskoeffizient $D_{N_2O,amin}$ von N₂O in

wässriger Aminlösung und den beiden Diffusionskoeffizienten D_{CO_2,H_2O} und D_{N_2O,H_2O} für die Diffusion von CO_2 bzw. N_2O in reinem Wasser berechnet werden. Für D_{CO_2,H_2O} und D_{N_2O,H_2O} bei $T = 20^\circ C$ werden mit Gleichung 29 und 30 die Werte

- $D_{CO_2,H_2O} = 1.699 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$
- $D_{N_2O,H_2O} = 1.551 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$

ermittelt. Die folgende Tabelle 19 fasst die mit Gleichung 31 ermittelten Werte des Diffusionskoeffizienten $D_{N_2O,amin}$ von N_2O in den bei den Versuchen verwendeten Aminlösungen der Konzentration c_{amin} bei $T = 20^\circ C$ zusammen. Ebenso können die damit berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten $D_{CO_2,amin}$ von CO_2 in den Aminlösungen dieser Tabelle entnommen werden.

Tabelle 19: Diffusionskoeffizienten von N_2O und CO_2 in wässrigen Aminlösungen bei 1500 min^{-1} .

Amin	c_{amin} [mol/kg]	$D_{N_2O,amin} \cdot 10^9$ [m ² /s]	$D_{CO_2,amin} \cdot 10^9$ [m ² /s]
MEA	1.64	1.312	1.437
DEA	1.64	0.883	0.967
MDEA	1.64	0.986	1.080

Durch die Ergebnisse dieses Kapitels stehen die Daten zur Verfügung um weiterreichende, technisch-chemische Berechnungen anstellen zu können. Diese Daten sind insbesondere für die Auslegung von Absorberkolonnen und weiterer für die Absorption von CO_2 notwendigen Anlagen von entscheidender Wichtigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber aufgrund der Fokussierung auf polymere aminhaltige Systeme auf weitere Berechnungen verzichtet.

4.2 Thermo- und CO₂ sensitives Polyethylenimin zur hoch effizienten Desorption von CO₂

Verzweigtes Polyethylenimin (*b*-PEI) wird durch kationische Polymerisation von Aziridin hergestellt¹³⁶ und ist kommerziell unter dem *BASF*-Markennamen Lupasol[®] erhältlich.¹³⁷ Bedingt durch die unregelmäßige stark verzweigte Struktur finden sich primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen im Polymerrückgrat. Für die im Folgenden beschriebenen Synthesen wird verzweigtes Polyethylenimin von *Sigma Aldrich* verwendet. Abbildung 27 und 28 zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR Spektren des kommerziell erhältlichen Polymers mit der Zuordnung der NMR-Verschiebungen nach *Holycross et al.*¹³⁸

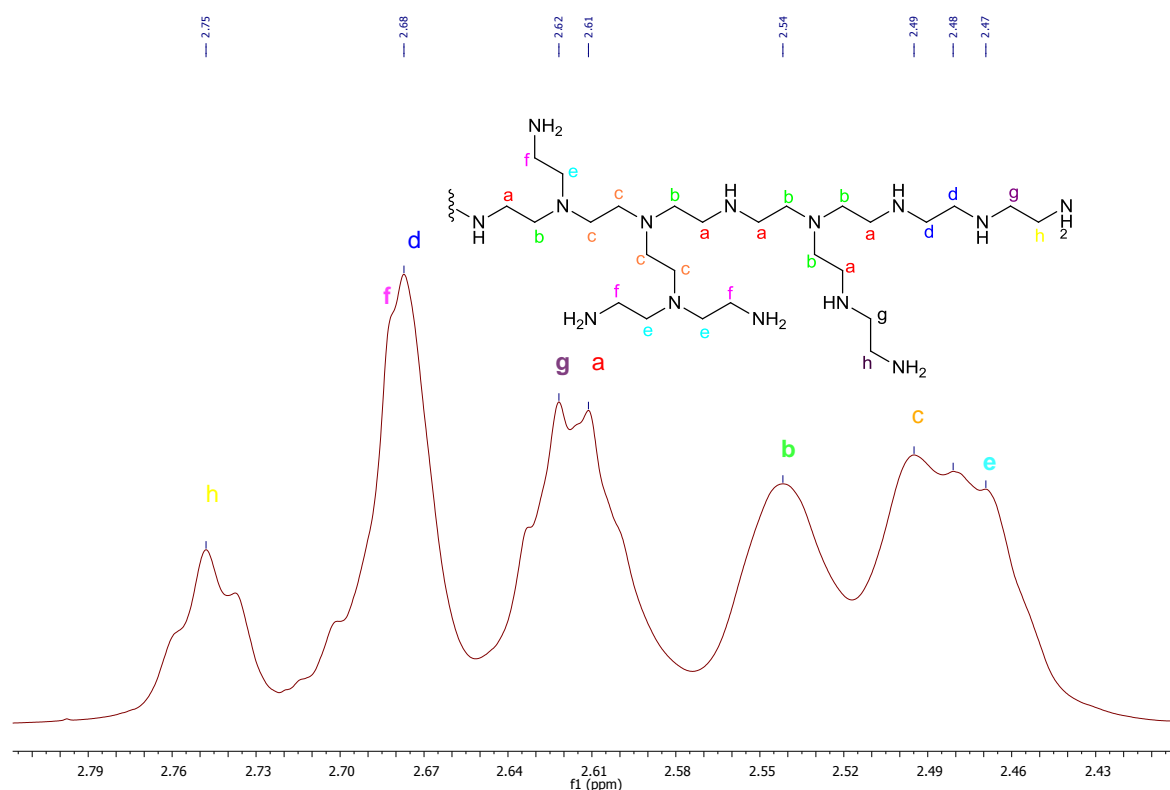


Abbildung 27: ¹H- NMR Spektrum und Zuordnung der chemischen Verschiebungen nach *Holycross et. al.* für das von *Sigma-Aldrich* erhaltene verzweigte Polyethylenimin.¹³⁸

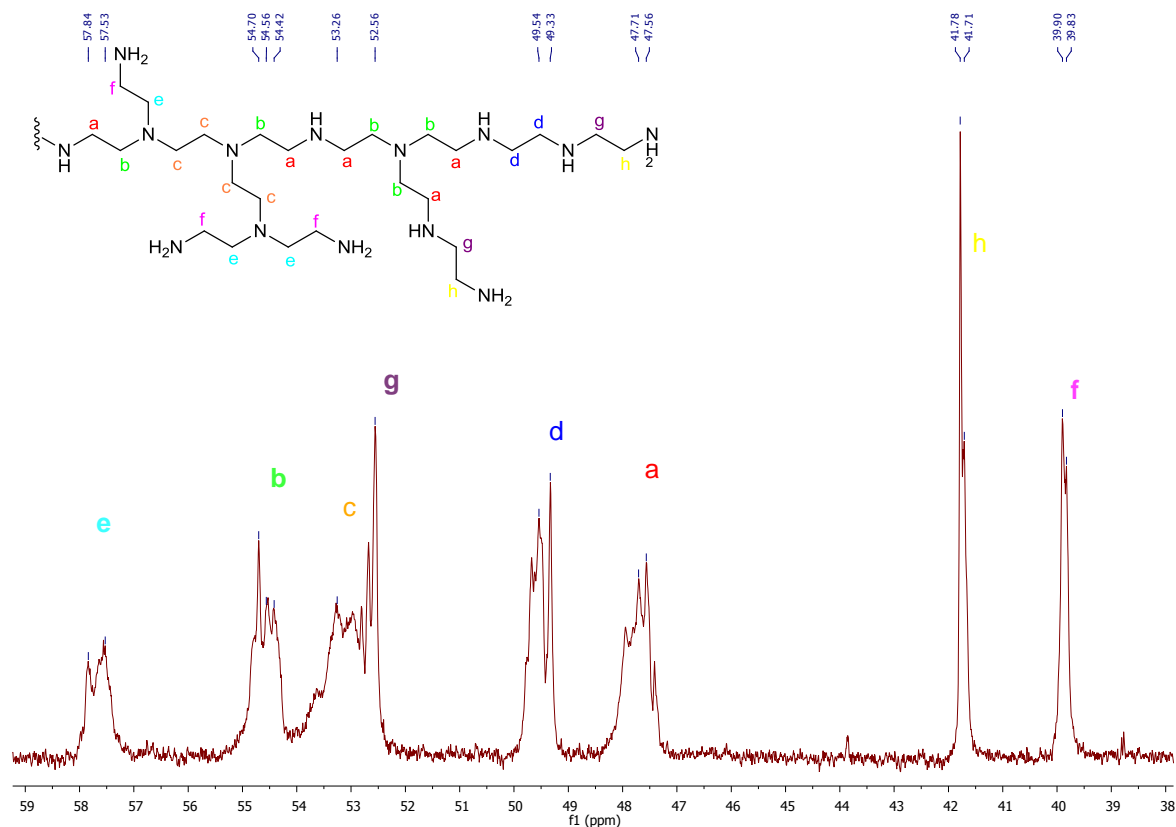
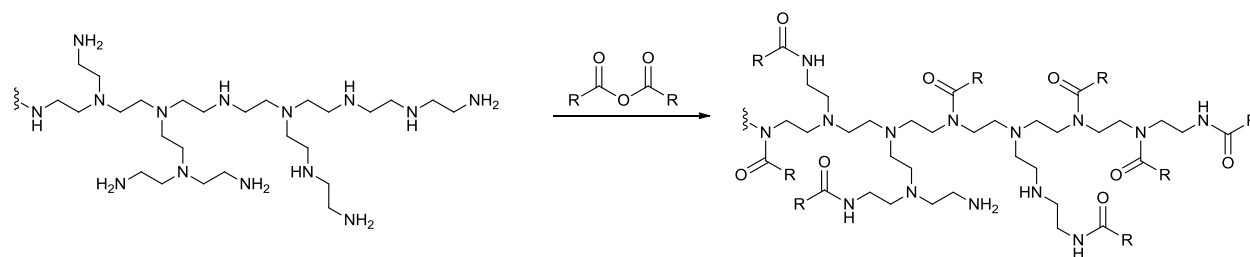


Abbildung 28: ^{13}C - NMR Spektrum und Zuordnung der chemischen Verschiebungen nach *Holycross et. al.* für das von *Sigma-Aldrich* erhaltene verzweigte Polyethylenimin.¹³⁸

Durch Acylierung von *b*-PEI mit Buttersäureanhydrid in Methanol und Triethylamin als Base ist es möglich, Polyethylenimin mit thermosensitivem Verhalten zu synthetisieren.¹³³ Schema 11 zeigt die Acylierungsreaktion von verzweigten Polyethylenimin, die für diese Arbeit mit 0.75 und 1.0 Äquivalenten Buttersäureanhydrid (BSA) durchgeführt wurde.



Schema 11: Synthese von thermosensitivem Polyethylenimin durch Acylierung von *b*-PEI mit Buttersäureanhydrid ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).¹³³

Neben der Überprüfung der Reaktion durch ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie (siehe Kapitel 7.3.1.4) wird der Trübungspunkt mit Hilfe eines temperierbaren UV-Vis-Spektrometers für Lösungen mit 2 Gew% bestimmt. Zusätzlich werden die Glasübergangspunkte T_g von *b*-PEI, *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 durch

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen. In Tabelle 20 sind die Trübungspunkte und die Glasübergangspunkte T_g dargestellt.

Tabelle 20: LCST-Daten und DSC-Messungen von *b*-PEI, *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0.¹³⁹

Polymer	<i>b</i> -PEI	<i>n</i> Bu-PEI-0.75	<i>n</i> Bu-PEI-1.0
T_{LCST}	-	19	14
T_g	-54	-9	-8

Wie bereits in einer früheren Publikation von *Kim et al.* berichtet wurde,¹³³ zeigt sich nach der Acylierung von *b*-PEI mit 0.75 und 1.0 Äquivalenten BSA bei einer LCST von $T_{LCST} = 19\text{ °C}$ bzw. $T_{LCST} = 14\text{ °C}$ eine Phasenseparation unterhalb Raumtemperatur. Bedingt durch den in Vergleich zu *n*Bu-PEI-0.75 höheren Acylierungsgrad und dem damit verbundenen höheren Anteil an hydrophoben Gruppen zeigt *n*Bu-PEI-1.0 eine geringere LCST. Die DSC Messungen bestätigen durch eine klare Erhöhung des Glasübergangspunktes für die acylierten Polymere die Annahme, dass durch die Einführung von unpolaren Gruppen die Beweglichkeit der Polymerketten untereinander stark sinkt und damit der T_g erhöht wird.

Für die Untersuchung des weiteren thermosensitiven Verhaltens von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 und zur Bestimmung der Absorptions- und Desorptionseigenschaften der acylierten Polymere, wird der spezielle Versuchsaufbau wie in Kapitel 4.1.1 verwendet. Um das thermoresponsive Verhalten von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 in CO₂-haltiger wässriger Lösung untersuchen zu können, werden Lösungen der acylierten Polymere mit 2 Gew% unter Schutzgasatmosphäre in den Reaktor gegeben. Nach der Absorption von CO₂ und dem Ablassen des Überdrucks an CO₂ von 1 bar, werden jeweils Proben für die Bestimmung des LCST von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 mittels UV-Vis Spektroskopie genommen. Ein Überblick über die thermosensitiven Eigenschaften der acylierten Polymere findet sich in Abbildung 29.

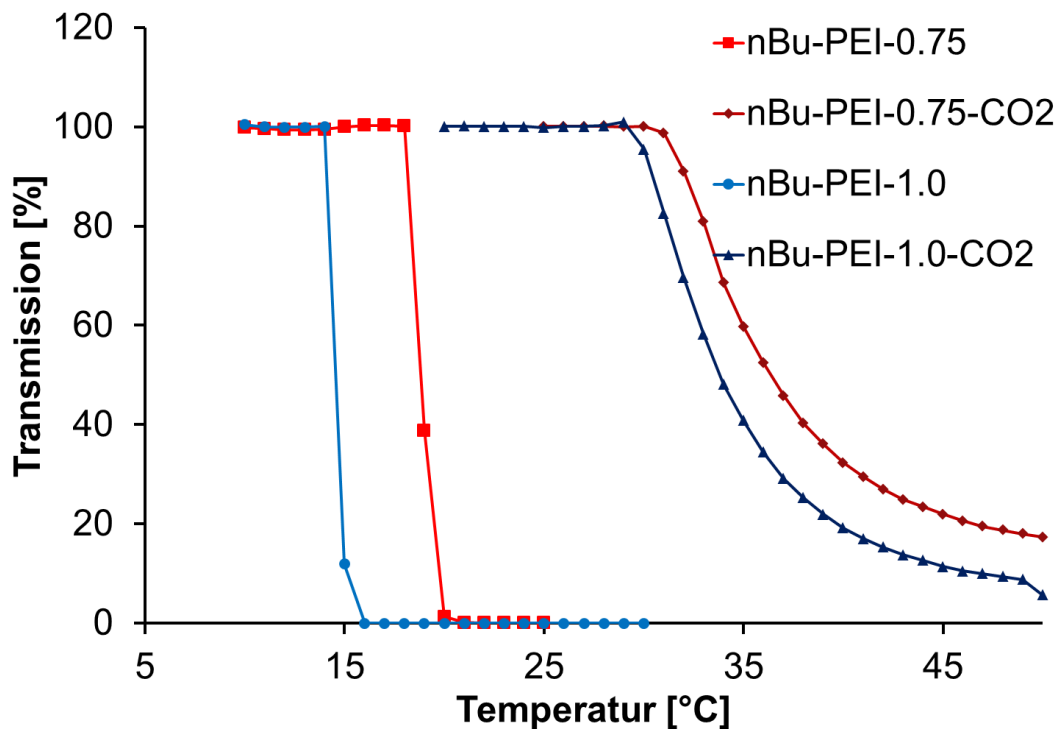


Abbildung 29: Bestimmung des thermosensitiven Verhaltens von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 in wässriger und CO₂ haltiger wässriger Lösung.¹³⁹

*n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 zeigen sowohl in wässriger Lösung als auch in CO₂-haltiger wässriger Lösung ein LCST-Verhalten. In Übereinstimmung mit der Literatur⁷² sind die Trübungspunkte in CO₂-haltiger Lösung um etwa 20 °C höher und die Phasenseparation zeigt sich in einem breiteren Temperaturbereich. Wie die Messungen klar belegen, ist bei acyliertem, verzweigtem Polyethylenimin auch in CO₂-haltiger wässriger Lösung ein thermosensitives Verhalten festzustellen.

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, ist bei Polymeren mit basischen oder sauren Seitengruppen die Phasenseparation mit einer Änderung des pH-Wertes verbunden.⁷⁴ Da nach der Acylierung von verzweigten Polyethylenimin basische Amingruppen im Polymer vorhanden sind, ist eine mit dem LCST-Verhalten verknüpfte Änderung des pH-Wertes sehr wahrscheinlich. Um dieses Verhalten untersuchen zu können, werden die Polymerlösungen (*n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0) unter Schutzgasatmosphäre in den begasten Rührkessel eingefüllt und auf $T = 10\text{ °C}$ unter die LCST beider Polymerlösungen abgekühlt. Mit Hilfe der bereits beschriebenen digitalen pH-Elektrode ist es nun möglich, den pH-Wert beider Lösungen zu bestimmen. Anschließend werden die Polymerlösungen auf $T = 50\text{ °C}$ erhitzt und anschließend wieder auf $T = 10\text{ °C}$ abgekühlt. Um die Reversibilität dieses mit dem LCST-Verhalten verknüpften pH-Shifts festzustellen, wird dieser

Aufheiz- und Abkühlvorgang über fünf Zyklen wiederholt. Das Ergebnis dieser Messung für beide Polymerlösungen ist in Abbildung 30 dargestellt:

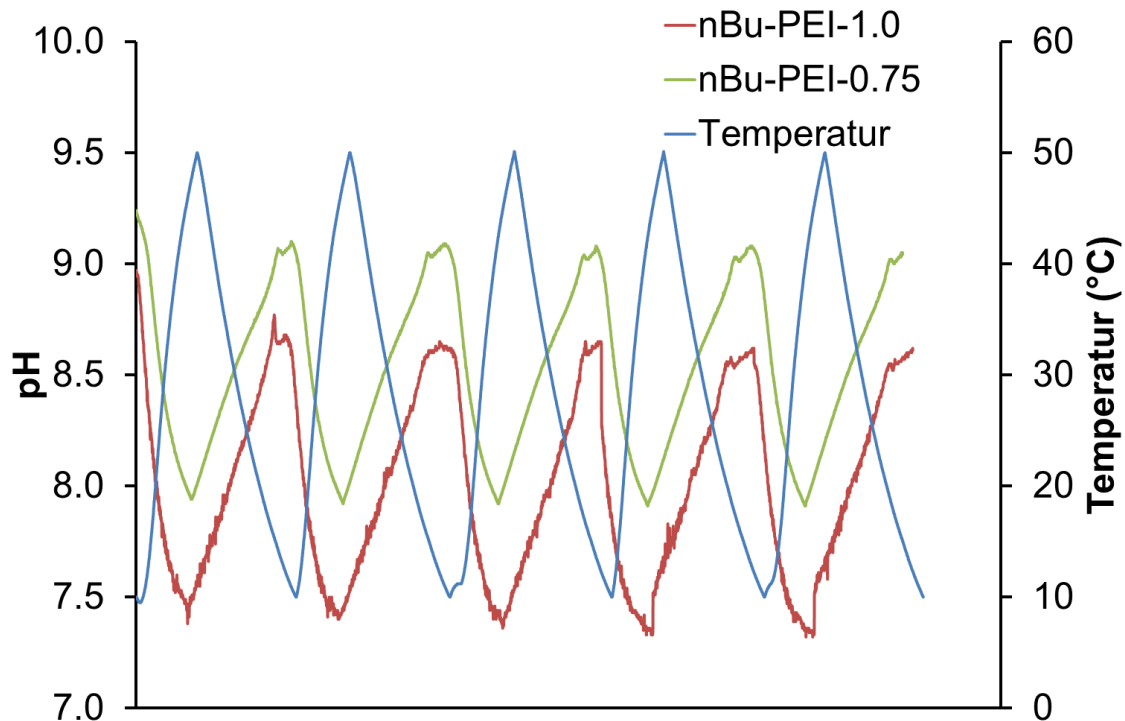


Abbildung 30: Reversible Änderung des pH Wertes von *nBu-PEI-0.75* und *nBu-PEI-1.0* vor der Absorption von CO_2 über fünf Aufheiz- und Abkühlzyklen.¹³⁹

In beiden Fällen ist ein pH-Hub von mehr als einer Einheit festzustellen. Die mit der Phasenseparation korrelierte Änderung des pH-Wertes ist über fünf Zyklen reversibel. Acyliertes, verzweigtes Polyethylenimin (*nBu-PEI-0.75*, *nBu-PEI-1.0*) zeigt also sowohl thermosenitives Verhalten in wässriger und CO_2 -haltiger, wässriger Lösung als auch eine mit diesem LCST Verhalten verbundene, reversible Änderung des pH-Wertes von mehr als einer Einheit.

Bevor nun auch eine Korrelation von LCST-Verhalten und einem pH-Hub nach der Absorption von CO_2 analysiert werden kann, muss von den Polymerlösungen eine Bestimmung der Absorptionskapazität von CO_2 erfolgen. Wie in der Literatur beschrieben,²⁷ ist für thermo- und CO_2 -responsive, aminhaltige, polymere Systeme von einer geringen Absorptionskapazität von CO_2 auszugehen.¹⁴⁰ Die von den Lösungen von *nBu-PEI-0.75* und *nBu-PEI-1.0* ab- und desorbierte Menge an CO_2 wird durch zwei digitale Massendurchflusssensoren bestimmt und digital aufgezeichnet. Für das Absorptionsexperiment werden die Polymerlösungen in den Reaktor eingefüllt und zunächst auf $T = 10\text{ °C}$ unterhalb der LCST gekühlt. Für die

Absorptionsreaktion wird der Druck durch einen digitalen Druckregler auf 1 bar festgelegt. Nach Beendigung der Absorption wird zunächst ohne Temperaturerhöhung der Überdruck an CO₂ von 1 bar abgelassen. Erst danach wird die Temperatur kontinuierlich auf T = 95 °C erhöht, um eine vollständige Desorption zu ermöglichen. In Tabelle 21 sind die absoluten und die korrigierten Werte an CO₂ für die Absorption und Desorption der Polymerlösungen und einer Lösung mit 2 Gew% an Monoethanolamin angegeben. Um eine Aussage über die vom Polymer aufgenommene Menge an CO₂ machen zu können, wird von diesen absoluten Werten eine Menge von 2.71 g CO₂ für die Absorption (Aufbau des Überdrucks von 1 bar, physikalische Absorption durch Wasser) und von 3.36 g (CO₂ und Wasserdampf, der bei einer Desorptionstemperatur von 95 °C entsteht) abgezogen.

Tabelle 21: Absorbierte und desorbierte Menge an CO₂ einer nBu-PEI-0.75 und nBu-PEI-1.0. Lösung und einer Monoethanolaminlösung mit jeweils 2 Gew% in Gramm als absolute Werte und als korrigierte Werte. Absorption bei T = 10 °C und 1 bar Überdruck. Desorption bei T = 95 °C.¹³⁹

	nBu-PEI-0.75	nBu-PEI-1.0	MEA	n-Bu-PEI-0.75	n-Bu-PEI-1.0	MEA
absorbiertes CO ₂ (g)	3.31	3.00	8.74	0.59 ^b	0.28 ^b	5.58 ^b
desorbiertes CO ₂ (g)	3.73 ^a	3.43 ^a	6.73 ^a	0.37 ^b	0.11 ^b	4.02 ^b

^a CO₂ und Wasserdampf ^b korrigierte Werte

Wie erwartet werden von acyliertem Polyethylenimin im Vergleich zu Mononethanolamin nur geringe Mengen an CO₂ aufgenommen. Dies liegt zweifelsohne an dem hohen Acylierungsgrad dieser Systeme und dem damit verbundenen geringen Anteil an reaktiven Aminogruppen. Die Desorption ist nicht ganz vollständig. Im Vergleich zu den Nano- und Microgel-Partikeln (GPs) von *Miura et al.*⁷⁵ (Tabelle 22) sind die für nBu-PEI-0.75 und nBu-PEI-1.0 bestimmten Werte in einem ähnlichen Bereich. Ein weiterer Grund für die geringen ab- und desorbierten Mengen an CO₂ ist in der geringen Konzentration der Polymerlösungen zu finden. Allerdings ist dies bewusst gewählt, um Viskositätseffekte möglichst gering zu halten und eine Auswirkung auf die Absorption und Desorption zu vermeiden.

Tabelle 22: Thermosensitive Eigenschaften, absorbierte und desorbierte Menge an CO₂, pH Werte von acyliertem Polyethylenimin und Poly (*N*-isopropylacrylamide(NIPAm)-co-*N*-[3-(diethylamino)propyl] methacrylamide (DMAPM)).^{75, 139}

	T _{LCST} [°C] (ohne CO ₂)	T _{LCST} [C] (mit CO ₂)	CO ₂ [ml/L] absorbiert	CO ₂ [ml/L] desorbiert	pH (10 °C)	pH (50 °C)
acyliertes <i>b</i> -PEI	14 ^a , 19 ^b	32 ^a , 34 ^b	600 ^a , 508 ^b	376 ^a , 112 ^b	8.9 ^a , 9.2 ^b	7.5 ^a , 7.9 ^b
Poly(NIPAm-co-DMAPM)	35 ^c , 45 ^d , 57 ^e		150 ^e	150 ^e	10.2 ^c	8.8 ^c

^a*n*Bu-PEI-1.0, ^b*n*Bu-PEI-0.75,

^cGP5, ^dGP20, ^eGP30 (Poly(NIPAm-co-DMAPM) mit 5, 20, 30 mol% DMAPM)

Um den Einfluss des mit der Abgabe von Protonen an die Polymerlösung verbundenen LCST-Effektes auf die Desorption von CO₂ nachweisen zu können, wird die Desorptionsreaktion genauer untersucht. Dazu wird nach der Absorption von CO₂ zunächst der Überdruck an Kohlendioxid von 1 bar abgelassen, um eine Überlagerung des durch Abbau des Überdrucks verursachten Flusses mit dem tatsächlich durch die Zersetzung von HCO₃⁻ hervorgerufenen CO₂-Stroms zu vermeiden. Abbildung 31 zeigt den pH Wert während dieser Desorptionsreaktion für Wasser, *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0.

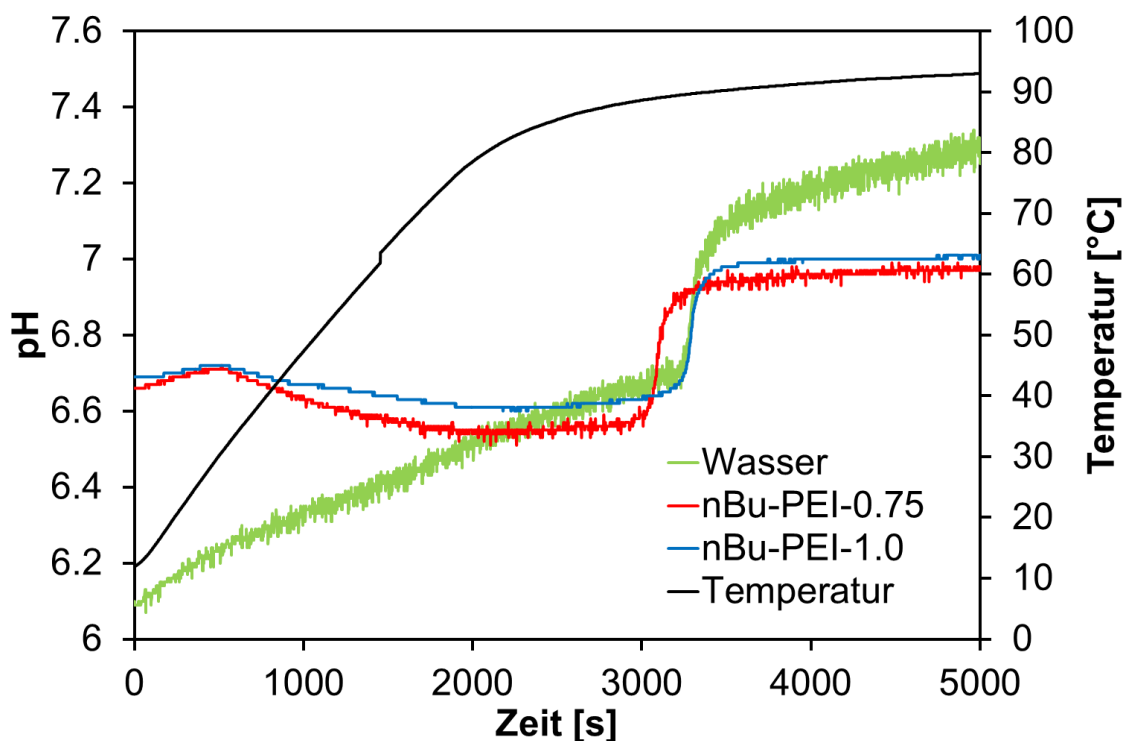


Abbildung 31: pH-Trend von Wasser, *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 im Vergleich zur kontinuierlichen Temperaturerhöhung während des Regenerationsprozesses.¹³⁹

Im Gegensatz zu Wasser zeigt sich für *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 kein kontinuierlicher Anstieg des pH-Wertes mit der Temperatur, sondern im Gegenteil ein Absinken des pH-Wertes in den ersten 3000 Sekunden des Desorptionsprozesses bei gleichzeitiger kontinuierlicher Temperaturerhöhung. Zusätzlich ist ab dem Erreichen der Temperatur von 95 °C bei etwa 3500 Sekunden ein starker Sprung für alle drei Kurven zu beobachten, der ohne Zweifel auf die thermische Zersetzung von Hydrogencarbonat zurückzuführen ist. Da dieser Abfall des pH Wertes bei einer Temperatur von ca. 30 °C beginnt, ist davon auszugehen, dass das Absinken des pH-Wertes mit der Temperatur direkt mit dem LCST-Effekt von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 verbunden ist. Durch den Kollaps des Polymerknäuels oberhalb der LCST werden die nach der Absorption von CO₂ protonierten Amingruppen in unmittelbare räumliche Nähe gebracht und durch elektrostatische Abstoßung zur Abgabe von Protonen gezwungen. Dadurch sinkt der pH-Wert mit steigender Temperatur. Eine Übersicht der zuvor beschriebenen Zusammenhänge findet sich im Abbildung 32.

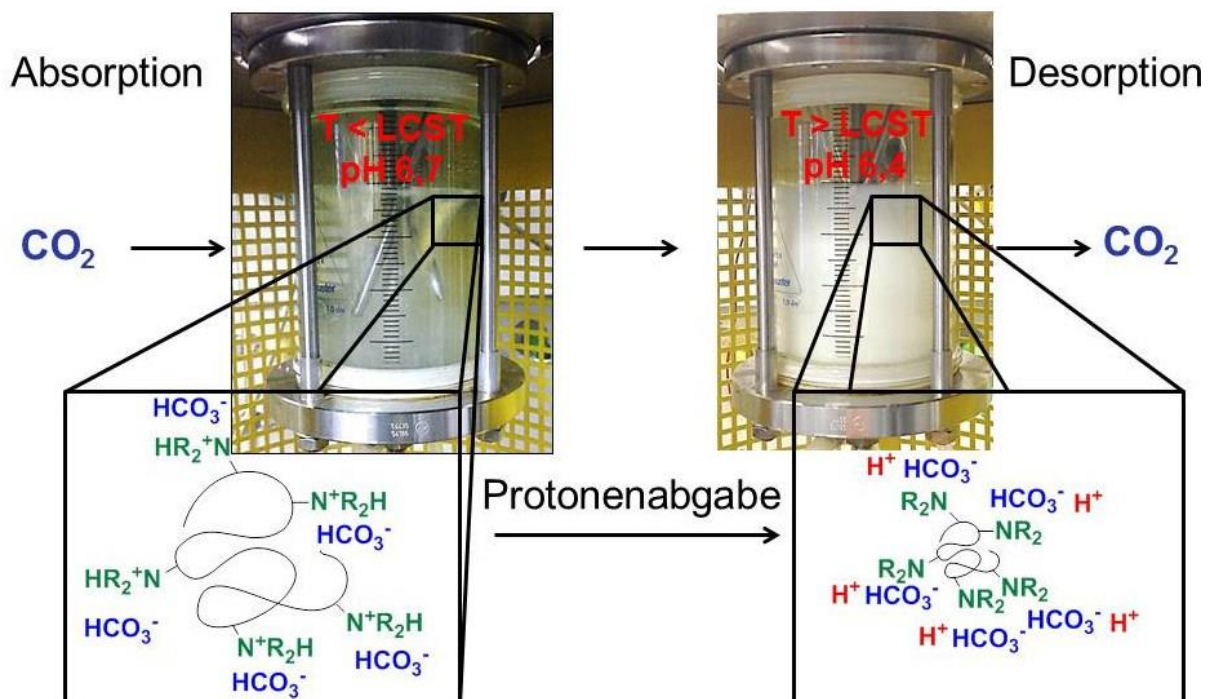


Abbildung 32: Übersicht der mit dem LCST-Effekt von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 verbundenen Protonenabgabe und dem Absinken des pH-Wertes.¹³⁹

Eine Korrelation zwischen LCST Verhalten von *n*Bu-PEI-0.75 und *n*Bu-PEI-1.0 konnte durch die in Abbildung 31 dargestellten Messungen zweifelsfrei

nachgewiesen werden. Der Einfluss der durch die Abgabe von Protonen ausgelösten Zersetzung von Hydrogencarbonationen ist in Abbildung 33 dargestellt:

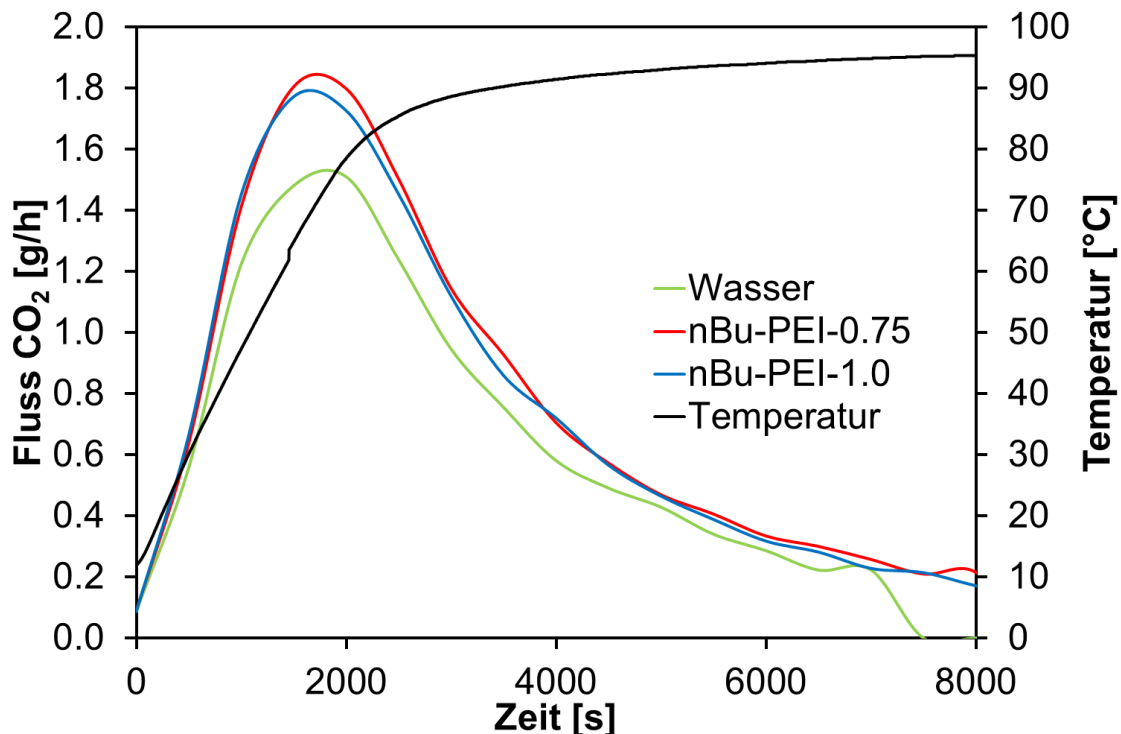


Abbildung 33: Desorptionsflüsse von Wasser *nBu-PEI-0.75* und *nBu-PEI-1.0* in Korrelation mit der Desorptionstemperatur.¹³⁹

Wie sich in Abbildung 33 klar zeigt, ist für die acylierten Polymersysteme eindeutig ein um ca 20% erhöhter CO_2 -Fluss festzustellen. Die Desorption von *nBu-PEI-0.75* und *nBu-PEI-1.0* beginnt früher als diejenige von Wasser und erreicht nach geringerer Zeit ihr Maximum. Die Zersetzung von Hydrogencarbonat durch die beim Kollaps des Polymers abgegebenen Protonen führt im Ergebnis zu einem wesentlich höheren Desorptionsfluss für die acylierten Polymersysteme und zu einer früheren Abgabe des CO_2 . Der Zusammenhang zwischen dem mit dem LCST-Effekt in wässriger CO_2 -haltiger Lösung und einer verbesserten Desorption ist eindeutig nachweisbar. Damit stellen die thermo- und pH-sensitiven Eigenschaften von *nBu-PEI-0.75* und *nBu-PEI-1.0* eine Möglichkeit dar, die Desorption und Regeneration von CO_2 abtrennenden Systemen wesentlich effizienter und damit energiesparender zu machen. *nBu-PEI-0.75* und *nBu-PEI-1.0* können somit als „grüne Polymere“ angesehen werden, da sie die Desorption von CO_2 entscheidend verbessern.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden 2015 in *RSC Advances* veröffentlicht.¹³⁹

4.3 Pseudorotaxane und ihre Anwendung bei der effizienten Abtrennung von CO₂

Neben den zuvor diskutierten Ab- und Desorptionseigenschaften der Standardamine und der aminhaltigen Polymere wird in dieser Arbeit auch die Pseudorotaxanbildung (siehe Kapitel 2.2.2.3) als eine weitere mögliche Triebkraft für eine effizientere Desorption untersucht. Zur Herstellung der Pseudorotaxane für die Vermessung im Reaktor wird folgendermaßen verfahren:

10.0 g des jeweiligen Cyclodextrins werden mit der entsprechenden Menge LPEI vermengt und in 490 mL Wasser gelöst. Das Stoffmengenverhältnis LPEI zu CD ergibt sich aus der molaren Masse des LPEI, 1505 g/mol, sowie der Annahme, dass sich auf zwei Monomereinheiten des LPEI genau ein Cyclodextrin-Cyclus auffädelt kann.⁸⁸ Da eine Kette des LPEI 35 Monomereinheiten beinhaltet, ergibt sich das Stoffmengenverhältnis von LPEI/CD von 1/17. Entgegen der in Kapitel 2.2.2.3 in Abbildung 15 dargestellten Simulation des γ -Pseudorotaxan und aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit beider Pseudorotaxan-Messungen wird für diese Untersuchungen davon ausgegangen, dass γ -Cyclodextrin nur einen LPEI-Polymerstrang auffädelt. Die Pseudorotaxan-Lösungen werden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und dann nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Reaktor vermessen. Die eingesetzten Mengen an Cyclodextrin und Polymer können Tabelle 23 entnommen werden.

Tabelle 23: Ansatzgrößen zur Synthese der Pseudorotaxansynthese für die Untersuchung im begasten Rührkessel

	m (CD)	n (CD)	n (LPEI)	m (LPEI)
α -Pseudorotaxan	10.0 g	10.27 mmol	0.60 mmol	0.90 g
γ -Pseudorotaxan	10.0 g	7.7 mmol	0.45 mmol	0.68 g

Anschließend werden die Absorptionsmessungen für die Cyclodextrinlösungen in Wasser und die zuvor hergestellten Pseudorotaxanlösungen durchgeführt. In Tabelle 24 finden sich die von den Lösungen absorbierten Massen und Stoffmengen an CO₂.

Tabelle 24: Absorbierte Masse und Stoffmenge an CO₂ für Cyclodextrinlösungen und Pseudorotaxane mit LPEI.

Substanz	w_{Substanz} [-]	M_{abs} [g]	M_{abs}^* [g]	N_{abs} [mol]	N_{abs}^* [mol]
α-CD	0.02	1.86	0.84	0.042	0.020
γ-CD	0.02	1.86	0.84	0.042	0.020
α-PR	0.02	2.72	1.68	0.062	0.038
γ-PR	0.02	2.64	1.60	0.060	0.036

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 24, so ist zunächst festzustellen, dass die reinen Cyclodextrinlösungen eine im Vergleich zu Wasser höhere Absorptionskapazität aufweisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Kavitäten der verwendeten Cyclodextrine dazu in der Lage sind, zumindest in feuchter Umgebung aber auch sehr wahrscheinlich in wässriger Lösung CO₂-Einschlussverbindungen zu bilden.¹⁴¹ Somit erklärt sich die zwar geringe aber dennoch im Vergleich zu Wasser merkbar höhere Absorptionskapazität mit der Bildung von CO₂-CD-Einschlussverbindungen. Die im Vergleich zu den reinen CD-Lösungen höheren, absorbierten Mengen an Kohlendioxid für die Pseudorotaxan-lösungen erklären sich durch die zusätzliche Absorptionskapazität von LPEI durch die im LPEI vorhandenen sekundären Aminogruppen.

Ein Vergleich der absorbierten und desorbierten Massen an CO₂ für die verschiedenen Lösungen ist in Tabelle 25 zu finden:

Tabelle 25: Vergleich der desorbierten zur absorbierten Menge an CO₂.

Substanz	M_{abs} [g]	M_{des} [g]	$M_{\text{des}}/M_{\text{abs}}$ [-]
α-CD	1.86	1.07	0.58
γ-CD	1.86	1.02	0.55
α-PR	2.72	1.64	0.60
γ-PR	2.64	1.61	0.61

Wie bereits bei den reinen, aminhaltigen Polymeren ist für die Cyclodextrin- und Pseudorotaxanlösungen eine schlechte Regenerierbarkeit festzustellen. Dies ist für eine praktische Anwendung dieser sehr teuren Lösungen von erheblichem Nachteil. Doch die eigentliche Motivation die Pseudorotaxanbildung als eine weitere Triebkraft für eine effizientere Desorptionstriebkraft zu nutzen, ist mit den Ergebnissen aus Tabelle 24 und 25 noch nicht verifiziert. Deshalb wird zum Nachweis dieses Effekts

eine Versuchsreihe zur Synthese von α -PR und γ -PR bei verschiedenen pH- Werten durchgeführt, um den in Abbildung 34 dargestellten Zusammenhang, dass unterhalb von pH 8 nicht mit einer Pseudorotaxanbildung zu rechnen ist, zu verifizieren.

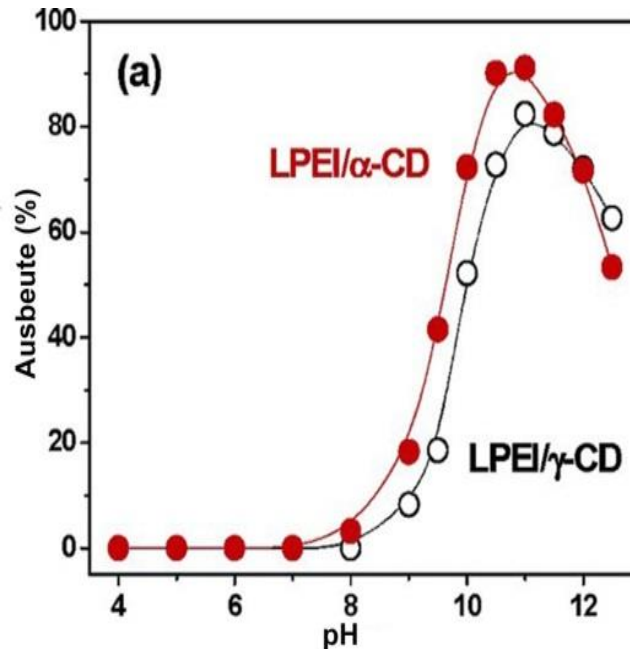
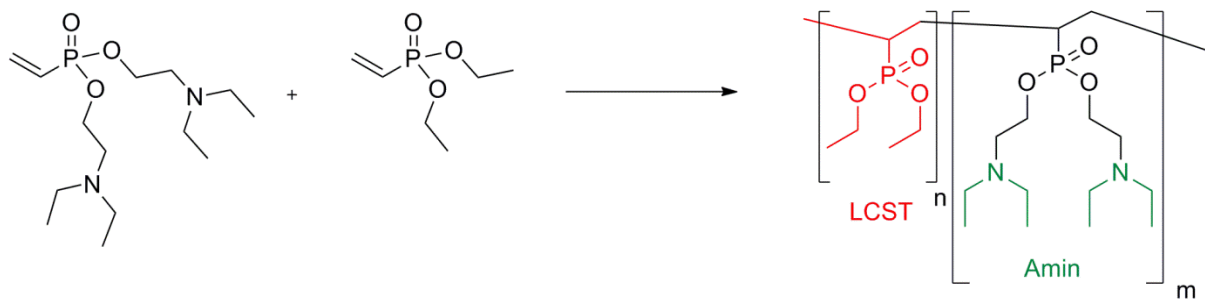


Abbildung 34: Ausbeute der Pseudorotaxanbildung von LPEI mit α - und γ - Cyclodextrin.⁸⁸

Aus den in Kapitel 7.3.2 dargestellten Ergebnissen geht eindeutig hervor, dass eine Pseudorotaxanbildung bei pH 8 bereits eingeschränkt und unterhalb von pH 7 nicht mehr zu beobachten ist. Allerdings erfolgt die Desorption von CO_2 üblicherweise und auch in diesem Fall aufgrund des freigesetzten CO_2 bei einem pH-Wert unter sieben. Damit ist der Effekt der Pseudorotaxanbildung und die damit verbundene Triebkraft bei der Desorption von CO_2 in diesen Systemen nicht nachweisbar. Durch die Ergebnisse aus Kapitel 7.3.2 kann das Vorhandensein dieses Effektes eindeutig ausgeschlossen werden.

4.4 Neuartige Copolymere auf Basis von Polyvinylphosphonaten

Neben dem in Kapitel 4.2 behandelten thermo- und pH/CO₂-sensitiven verzweigten Polyethylenimin wird im folgenden Abschnitt ein weiteres, neuartiges Polymersystem auf Basis eines Polyvinylphosphonat-Copolymers (siehe Schema 12) vorgestellt.

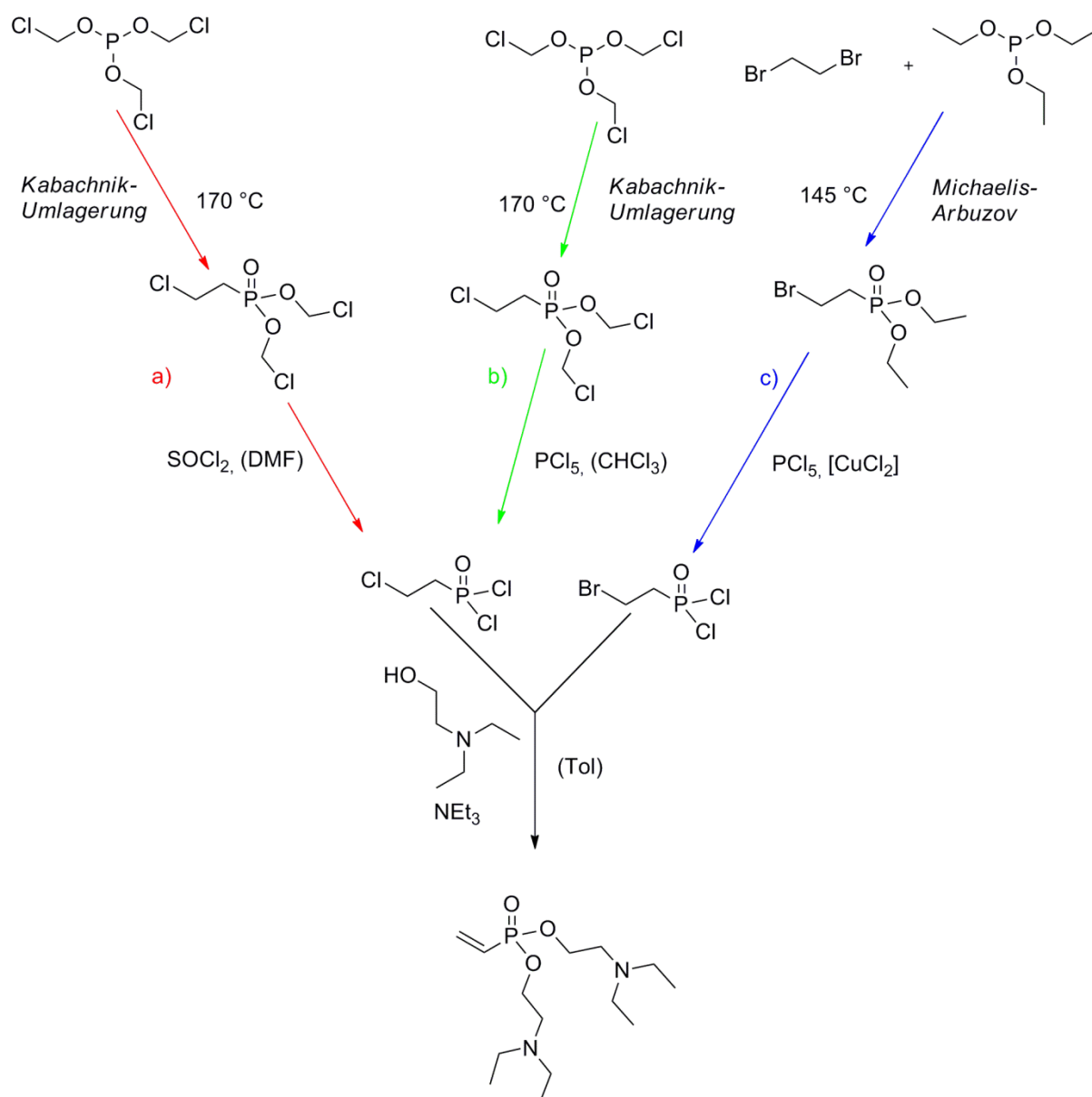


Schema 12: Synthese von Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat) als thermo- und CO₂-sensitives Polymersystem.

Im Copolymer Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat) übernimmt DEVPh die Funktion des thermoresponsiven LCST-Polymers, während das in dieser Arbeit neu entwickelte Monomer Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat den CO₂-aktiven Anteil im Copolymer liefert. Um CO₂ mit diesem Polymer als Hydrogencarbonat zu absorbieren, wird eine tertiäre Aminogruppe im zweiten Comonomer eingeführt.

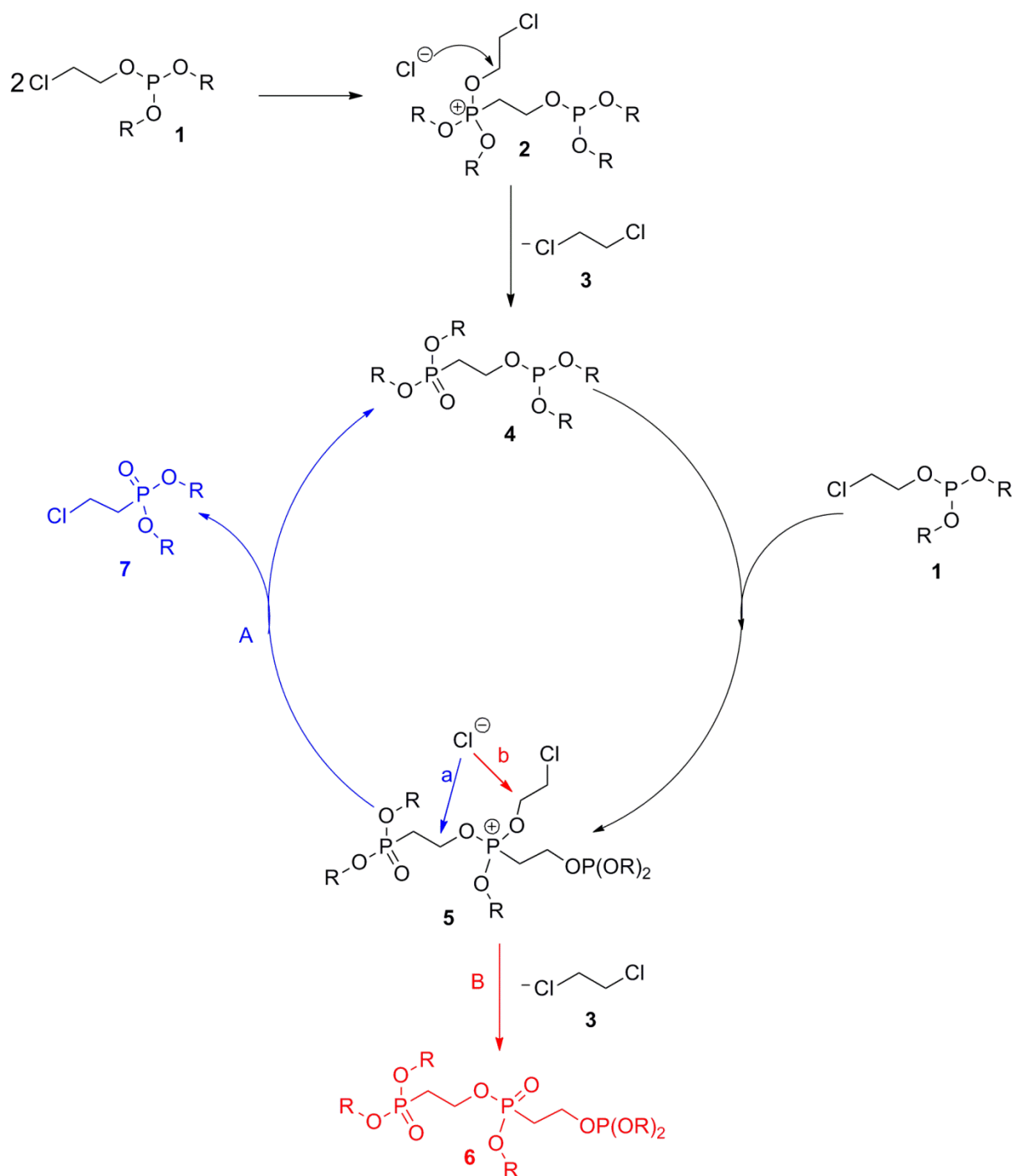
4.4.1 Monomersynthese

Für die Synthese des Monomers Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat werden drei verschiedene Synthesewege untersucht, die in Schema 13 in einer Übersicht dargestellt sind:



Schema 13: Übersicht über mögliche Wege zur Synthese von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat
 a) *Kabachnik-Umlagerung*, Chlorierung mit Thionylchlorid und Dimethylformamid, Veresterung und gleichzeitige Eliminierung
 b) *Kabachnik-Umlagerung*, Chlorierung mit Phosphorpentachlorid, Veresterung und gleichzeitige Eliminierung,
 c) *Michaelis-Arbuzov-Reaktion*, Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und Kupfer(II)chlorid als Katalysator, Veresterung und gleichzeitige Eliminierung.

Beruhend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit von *Joachim Dengler* wird für die Schema 13 dargestellten Synthesewege a) und b) in einer ersten Stufe Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat mit Hilfe einer *Kabachnik-Umlagerung* aus Trichlorethylphosphit bei $T = 170^\circ\text{C}$ synthetisiert. In Schema 14 wird der Mechanismus dieser Umlagerung, der 1985 durch *Gloede* und *Gross* publiziert wurde, dargestellt:^{110,111}



Schema 14: Mechanismus der *Kabachnik-Umlagerung*.^{110, 111}

Initiiert wird die Reaktion durch eine intramolekulare *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion von zwei Phosphiten **1**, die über das Phosphoniumsalz **2** unter Abspaltung von 1,2-Dichlorethan (**3**), zu einem Phosphit-Phosphonat **4** reagieren. Durch den S_N2 -artigen Angriff von **4** auf ein weiteres Phosphit **1** entsteht das Phosphoniumsalz **5**. Das Chlorid-Ion in diesem Salz kann wiederum eine S_N2 -Reaktion eingehen, allerdings an zwei Stellen (Position a und b). So wird nach Angriff des Chlorid-Ions in Position a nach Pfad A das gewünschte Produkt **7** freigesetzt und der Zyklus

geschlossen, wohingegen die Substitution nach Reaktion des Chloridions am C-Atom b im Reaktionspfad B unter Abspaltung eines weiteren Äquivalents 1,2-Dichlorethan zur erneuten Kettenverlängerung **6** führt. Um die Reaktion verstärkt in Richtung des Produktes **7** zu treiben und die Freisetzung von Dichlorethan zu unterdrücken, wird ein Druckschlenkkolben verwendet.

Allerdings hat sich bei einem größeren Ansatz gezeigt, dass sich durch geringfügige Erhöhung der Reaktionstemperatur und durch den bei einem sehr großen Ansatz von ca. 700 g Edukt zu berücksichtigenden geringeren Wärmetransport, die *Kabachnik-Umlagerung* dem Reaktionsweg B folgt. Das durch die Oligomerisierung in Reaktionspfad B freigesetzte Dichlorethan hat einen Siedepunkt von 84 °C¹⁴² und führt bei der Reaktionstemperatur von 170 °C zu einem starken Druckanstieg in Druckschlenkkolben. Bei einer Ansatzgröße von 700 g Trichloethylphosphit in einem 500 ml Druckschlenkkolben führte dies zu einer schwerwiegenden Detonation des Kolbens, weshalb in der Zukunft auf die Durchführung dieser Reaktion in dieser Ansatzgröße verzichtet werden soll.

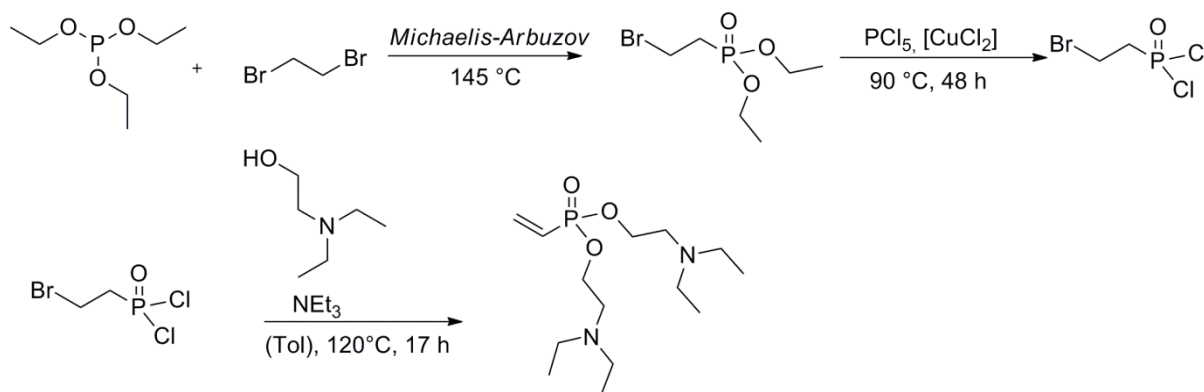
In kleineren Ansatzgrößen kann nach beendeter Umlagerung das Produkt Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat durch fraktionierte Destillation im Vakuum gewonnen werden. Beobachtungen bei der destillativen Abtrennung des Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonats bestätigen die Annahme, dass die Nebenreaktion der Oligomerisierung unter Abspaltung von 1,2-Dichlorethan (Reaktionspfad B) bei hohen Temperaturen favorisiert wird. Dadurch ist auch die eher geringe Ausbeute von 35% zu erklären.

Im zweiten Syntheseschritt des in Schema 13 aufgeführten Synthesewegs a) dient mit DMF aktiviertes Thionylchlorid als Chlorierungsreagenz. Allerdings stellte sich heraus, dass die Reaktion zur dichlorierten Spezies nicht quantitativ erfolgt. Wie aus der Analyse des Produktes durch ³¹P-NMR-Spektroskopie hervorgeht, liegt nach der einmaligen Chlorierung von Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat mit Thionylchlorid nur ein Teil als 2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid (41.9 ppm) vor. Ein Großteil des Edukts wird nur einmal chloriert (37.4 ppm). Aus diesem Grund werden das überschüssige Thionylchlorid und DMF abdestilliert und der Rückstand erneut umgesetzt. Zusätzlich ergeben sich Verunreinigungen im ³¹P-NMR-Spektrum im Bereich von 20 ppm bis 30 ppm, die nicht genauer zugeordnet werden können.

Da sich diese Art der Chlorierung als sehr aufwendig und mit einigen Nachteilen behaftet herausgestellt hat, wird eine neue Chlorierungsreaktion (Schema 13 b))

entwickelt. Um einen quantitativen Umsatz zu 2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid zu erreichen, wird auf das stärkere Chlorierungsmittel Phosphorpentachlorid in Chloroform als Lösungsmittel zurückgegriffen. Wie das resultierende ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, wird auch hier bei einer einmaligen Reaktion von Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat mit Phosphorpentachlorid die monochlorierte Spezies (37.4 ppm) als Hauptprodukt gebildet. Deshalb ist es nötig, das Lösungsmittel und das entstandene Phosphoroxychlorid abzudestillieren und den Rückstand erneut umzusetzen. Allerdings treten bei dieser Reaktion nur vernachlässigbar geringe Mengen an nicht näher zu charakterisierenden Nebenprodukten (31.3 ppm, 28.0 ppm) auf, was die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid zu einer guten Alternative zur Reaktion mit Thionylchlorid macht.

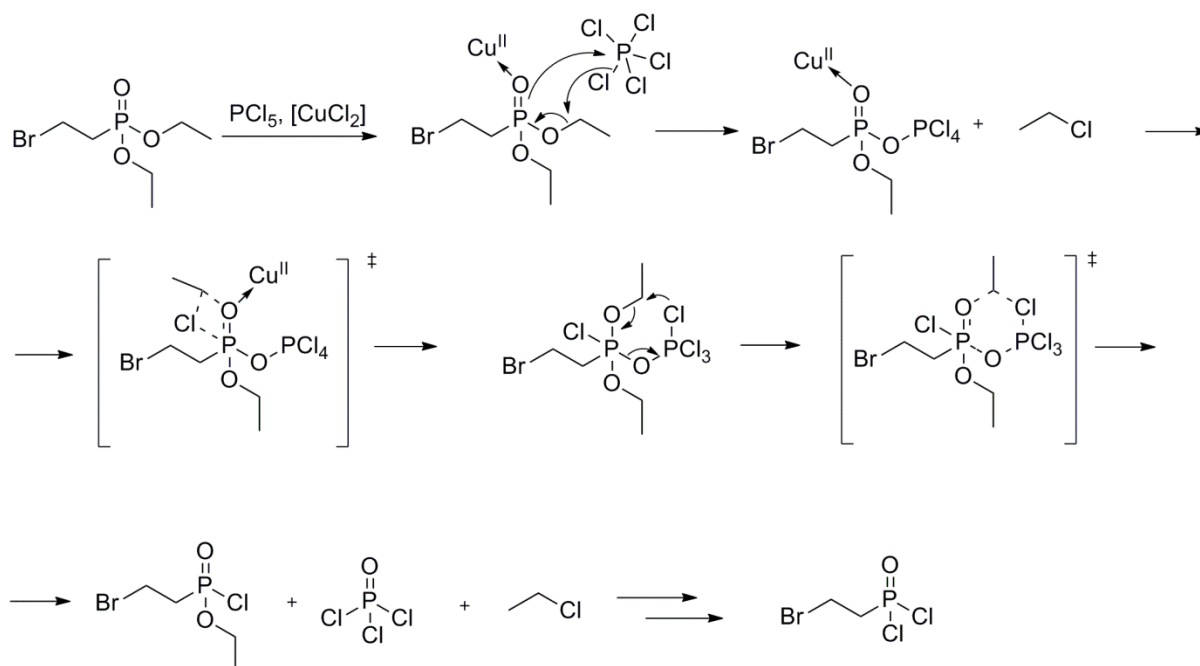
Da sich allerdings die *Kabachnik-Umlagerung* und die beiden zuvor diskutierten Chlorierungsmethoden als wenig effizient und in größeren Ansätzen als schwer kontrollierbar herausgestellt haben, wird die in Schema 15 als Syntheseweg c) angegebene Synthesestrategie genauer betrachtet. Zur besseren Übersicht ist dieser Reaktionspfad nochmal in Schema 15 dargestellt.



Schema 15: Syntheseweg c) zur Darstellung von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat: *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion, Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und Kupfer(II)chlorid als Katalysator, Veresterung und gleichzeitiger Eliminierung.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 genauer beschrieben, sind die wichtigsten Monomere Diethylvinylphosphonat (DEVP) und Diisopropylvinylphosphonat (DIVP) für die Polymerisation von Vinylphosphonaten über eine *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion aus dem Phosphit und einer anschließender E1cB-Eliminierung mit Triethylamin in hohen Ausbeuten und mit einer Reinheit von 99,5% zugänglich.¹⁰¹⁻¹⁰⁵ Aus Triethylphosphit

und Dibrommethan wird nach einer Versuchsvorschrift von *Maria Leute* in einer *Michaelis-Arbuzov-Reaktion* Diethyl-2-bromethylphosphonat hergestellt und durch fraktionierte Vakuumdestillation aufgereinigt.¹⁰⁵ Die anschließende Chlorierung von Diethyl-2-bromethylphosphonat erfolgt mit Phosphorpentachlorid und Kupfer(II)chlorid als Katalysator.¹⁴³ Der Mechanismus der Chlorierungsreaktion ist in Schema 16 dargestellt:

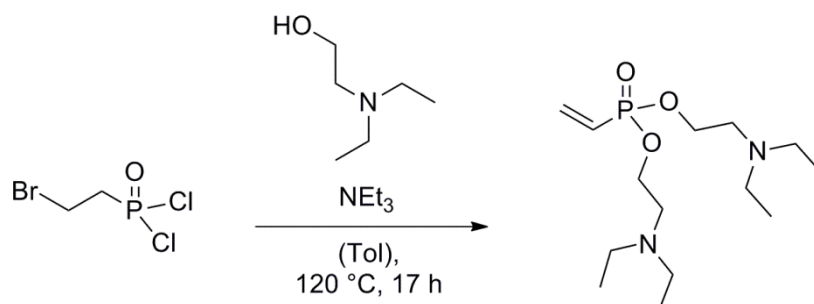


Schema 16: Mechanismus der Chlorierung von Diethyl-2-bromethylphosphonat.

Nach der Chlorierungsreaktion wird Kupfer(II)chlorid, das in der Reaktion als Lewis-Säure durch Polarisierung der Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung eine quantitative Umsetzung zu 2-Bromethylphosphonsäuredichlorid ermöglicht, durch Whatman®-Filtration abgetrennt. Das Nebenprodukt Phosphoroxychlorid und überschüssiges PCl_5 werden bei 140 °C unter Schutzgasatmosphäre abdestilliert. PCl_5 zersetzt sich bei Temperaturen über 105 °C zu PCl_3 und Cl_2 und kann deshalb auch als PCl_3 (Siedepunkt 76,1 °C) leicht destillativ entfernt werden. Das Produkt bleibt im Sumpf zurück und wird in einer anschließenden, fraktionierten Destillation weiter aufgereinigt. 2-Bromethylphosphonsäuredichlorid wird bei einer Kopftemperatur von 81 °C und einem Druck von 0.37 mbar als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 50% isoliert.

Für die anschließende Veresterung und simultan ablaufende E1cB Eliminierung ist es zunächst sehr wichtig, dass die eingesetzten Reagenzien und Lösungsmittel einen möglichst geringen Wassergehalt aufweisen. Um dies zu gewährleisten, wird

Triethylamin zunächst mit Kaliumhydroxid und über Molsieb getrocknet, Diethylaminoethanol eine Woche über Molsieb gelagert und destilliert, sowie über Molsieb gelagertes SPS-Toluol (solvent-purification-system von *MBraun*) verwendet. Schema 17 stellt die Reaktion in der Übersicht dar:

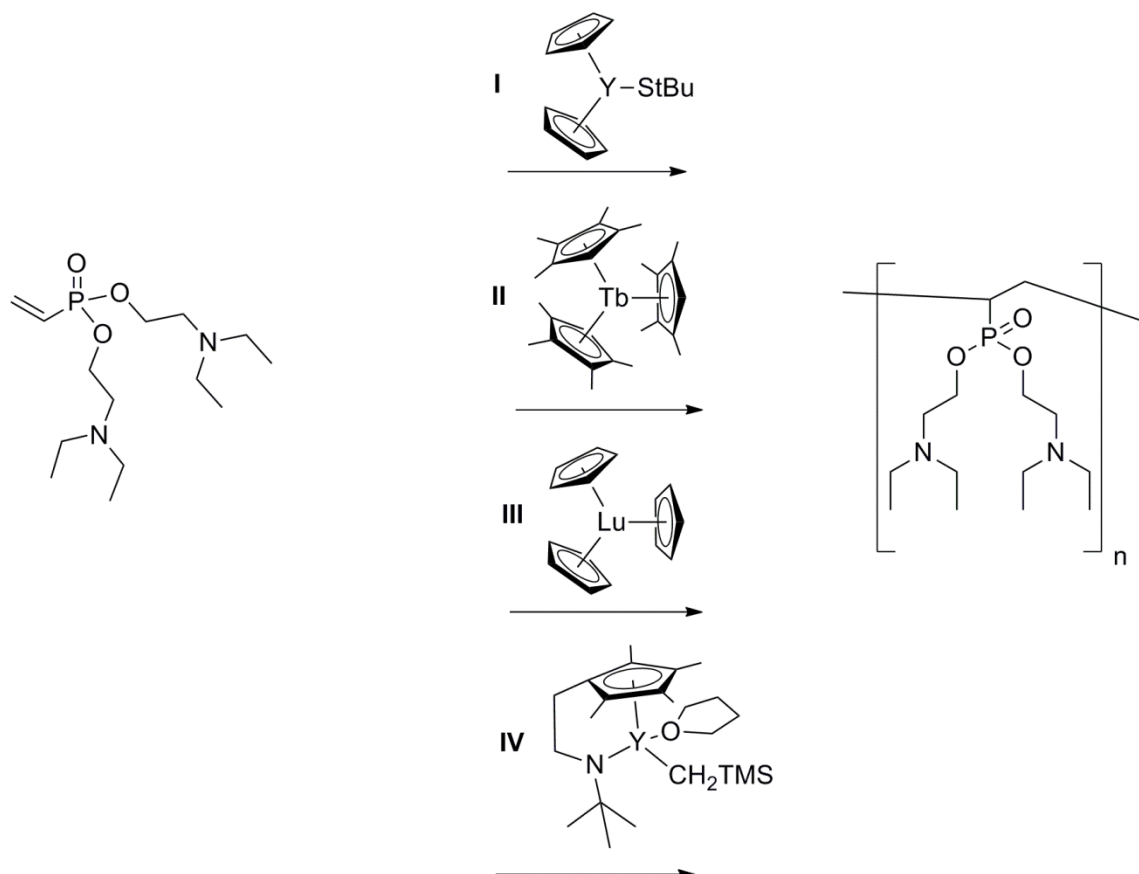


Schema 17: Synthese von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat.

Um eine möglichst hohe Verdünnung der Edukte zu erreichen, werden 3.3 Äq. Triethylamin und 2.2 Äq Diethylaminoethanol in 800 mL Toluol vorgelegt. 2-Bromomethylphosphonsäuredichlorid wird langsam unter Eisbadkühlung mit einem Tropftrichter zugegeben. Die Chloridreste dienen als gute Abgangsgruppen und ermöglichen den nukleophilen Angriff des Alkohols am Phosphoratom und die Bildung einer Esterbindung. Nach Erhitzen am Rückfluss über Nacht bildet sich eine gelblich, bräunliche Suspension mit dem in Toluol gelösten Produkt und dem bei der E1cB Eliminierung gebildeten Triethylaminbromid als bräunlicher Niederschlag. Nach Abtrennung des Niederschlages und Entfernung des Lösungsmittels erhält man eine Rohfraktion. Durch Kühlen dieses Rohproduktes im Kühlschrank fällt ein Teil der Nebenprodukte als brauner Bodensatz aus. Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat wird als klare, gelbe Flüssigkeit durch Umkondensieren des Rohproduktes erhalten. Um eine für die nachfolgende Polymerisation möglichst wasserfreies Monomer zu erhalten wird das Rohprodukt vor der Polymerisationsreaktion über Calciumhydrid getrocknet.

4.4.2 Polymerisationsreaktionen

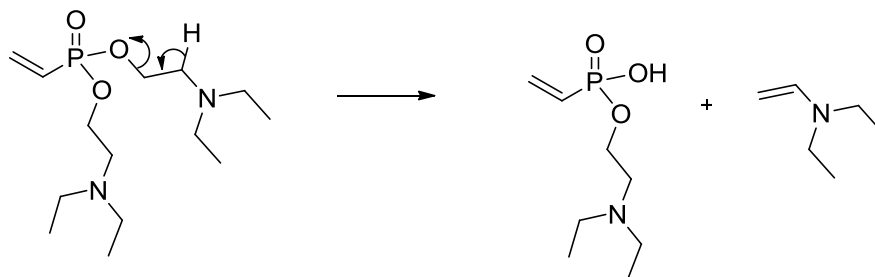
Für die Synthese von Poly(diethylvinylphosphonat)-*co*-Poly(di(diethylaminoethyl)-vinylphosphonat) muss in einem ersten Schritt das für die Polymerisation geeignete Seltenerd-Katalysatorsystem gefunden werden. Dazu ist es notwendig Polymerisationsexperimente mit Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat zur Herstellung eines Homopolymers durchzuführen. Für die in Schema 18 gezeigten Versuche werden sowohl literaturbekannte Systeme wie Cp_2YStBu ,¹²⁸ $(\text{Me}_4\text{CpH})_3\text{Tb}$ ¹⁴⁴ und Cp_3Lu ,¹⁴⁵ verwendet als auch ein neuartiger Katalysator $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ mit Yttrium als Metall und CH_2TMS als Initiator, der als sogenannter constrained-geometry-complex bezeichnet wird.



Schema 18: Polymerisationsexperimente mit Cp_2YStBu (I),¹²⁸ $(\text{Me}_4\text{CpH})_3\text{Tb}$ (II)¹⁴⁴ und Cp_3Lu (III),¹⁴⁵ sowie einem constrained-geometry-complex (IV) zur Homopolymerisation von Di(diethylaminoethyl)-vinylphosphonat.

Für die Katalysatoren Cp_2YStBu (I),¹²⁸ $(\text{Me}_4\text{CpH})_3\text{Tb}$ (II)¹⁴⁴ und Cp_3Lu (III),¹⁴⁵ ist im Gegensatz zu $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ (IV) keine Bildung eines

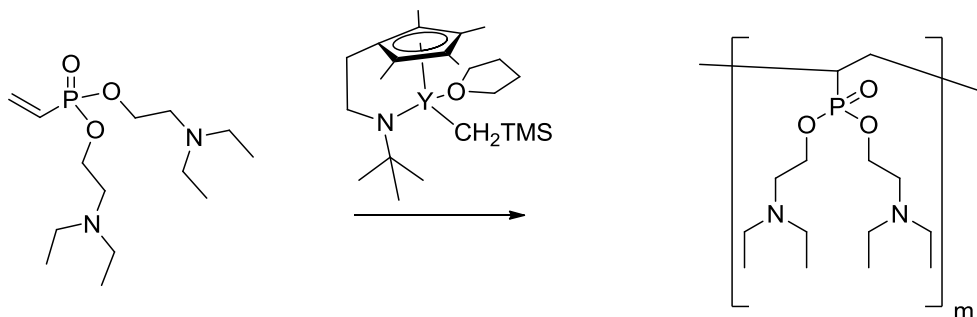
Polymers beobachtbar. Ein nicht genauer identifizierbares Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 12.6 ppm deutet auf eine unerwünschte Nebenreaktion hin. Die wahrscheinlichste Nebenreaktion ist in Schema 19 dargestellt.



Schema 19: Nebenreaktion bei der Polymerisation von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat mit Cp_2YStBu ,¹²⁸ $(\text{Me}_4\text{CpH})_3\text{Tb}$ und Cp_3Lu .¹⁴⁵

Durch ESI-MS Spektroskopie konnte das in Schema 19 angegebene Abbauprodukt Vinyldiethylamin (m/z : 100 $[\text{M}-\text{H}]^+$) nachgewiesen werden und somit die postulierte Nebenreaktion bestätigt werden.

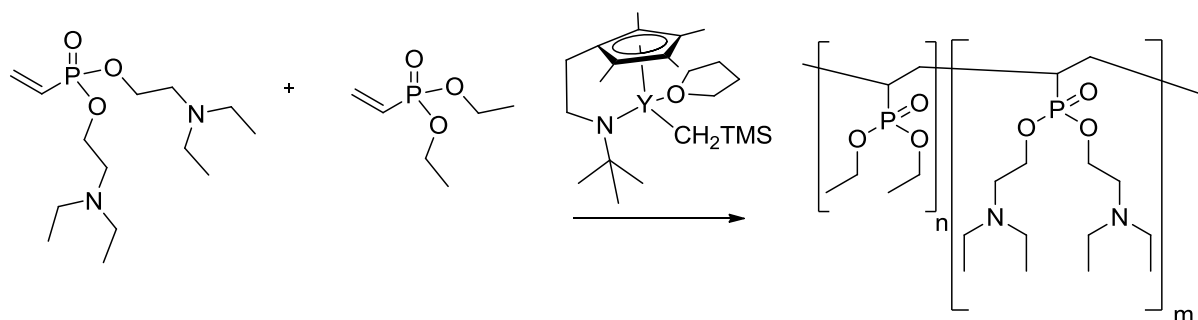
Nur mit Hilfe des constrained-geometry-complexes (**IV**), der über eine sehr hohe Aktivität und somit über eine hohe turn-over-frequency (TOF, Anzahl der Katalysezyklen pro Zeiteinheit) verfügt, ist es möglich ein Homopolymer herzustellen. Nimmt man den sehr wahrscheinlichen Fall an, dass die in Schema 19 angegebene Nebenreaktion für alle 4 Seltenerd-Katalysatoren mit derselben Geschwindigkeit verläuft, so kann das Unterdrücken dieser Nebenreaktion durch die im Vergleich zur unerwünschten Eliminierung mit dem constrained-geometry-complex sehr schnell verlaufende Polymerisationsreaktion angenommen werden. DEVP polymerisiert dieser Katalysator bereits in Sekunden mit einem Umsatz von $> 99\%$ und auch beim aminhaltigen Monomer sind hohe Umsätze von $> 99\%$ festzustellen (Schema 20).



Schema 20: Polymerisation von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat.

Sicherlich spielen sterische Effekte auch eine sehr wichtige Rolle und begünstigen die eigentliche Polymerisationsreaktion. Im Gegensatz zu Cp_2YStBu ,¹²⁸ $(\text{Me}_4\text{CpH})_3\text{Tb}$ ¹⁴⁴ und Cp_3Lu ,¹⁴⁵ ist das Metall in $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ durch das verbrückte Cp^* -Ligandensystem sehr stark abgeschirmt, so dass eine in Schema 19 dargestellte Eliminierungsreaktion zumindest in räumlicher Nähe dieses Seltenerdatoms rein aus sterischen Gründen nicht begünstigt ist. Das verbreiterte Signal mit einer deutlich erkennbaren Schulter im Phosphor-NMR bei 33.5 ppm bestätigt nicht nur die Polymerbildung, sondern deutet auch auf ein durch REM-GTP mit $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ gebildetes, taktisches Homopolymer hin. Auf eine genauere Verifizierung dieser Vermutung wird allerdings im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, um umfassenderen Untersuchungen dieses Sachverhaltes in der Arbeitsgruppe nicht vorzugreifen. Kinetische Daten für die Homopolymerisation von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat mit $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ können aufgrund der hohen TOF und der damit verbundenen sehr geringen Reaktionszeit von unter einer Minute, nicht bestimmt werden. Auch die mit der Polymerisation verbundene Erhöhung der Viskosität, die eine Probenahme unmöglich macht, schränkt die Untersuchung der Polymerisationskinetik massiv ein.

In Schema 21 ist die Copolymerisation mit $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ nochmal dargestellt:



Schema 21: Synthese von Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(Di(diethylaminoethyl)-vinylphosphonat).

Für die Copolymerisation von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat (Monomer A) und DEVP (Monomer B) werden die in Tabelle 26 angeführten Ansätze polymerisiert.

Tabelle 26: Copolymerisationsansätze

Ansatz	Kat/Monomer A/Monomer B	Umsatz [%]
1	1:40:160	>99*
2	1:20:180	>99*
3	1:10:190	>99*

*bestimmt durch ^{31}P -NMR Spektroskopie

Die Zugabe der Monomere zur in Katalysatorlösung in Toluol erfolgt für alle drei aufgeführten Ansätze in unterschiedlicher Reihenfolge:

- Simultane Zugabe von Monomer A und B zur Katalysatorlösung (statistisches Copolymer)
- Zugabe von Monomer A zum gelösten Katalysator und Zugabe von Monomer B nach 5 Minuten (Blockcopolymer)
- Zugabe von Monomer B zum gelösten Katalysator und Zugabe von Monomer A nach 5 Minuten (Blockcopolymer)

Für den Einsatz des Copolymers als thermo- und pH-sensitives Polymersystem zur Absorption und Desorption von CO_2 ist ein statistisches Copolymer wünschenswert, da im statistischen Copolymer die Monomere mit LCST- und CO_2 -Funktionalität auf das gesamte Polymer verteilt sind und die bei Blockcopolymeren mögliche Bildung von Micellen^{62, 146, 147} in wässriger Lösung ausgeschlossen werden kann. Die Experimente mit nicht simultaner Zugabe der Monomere zur Katalysatorlösung dienen in erster Linie zur Abschätzung der Copolymerisationsparameter r_1 (Einbau Monomer B nach Homopolymerisation von Monomer A) und r_2 (Einbau Monomer A nach Homopolymerisation von Monomer B), die im vorliegenden Fall als $r_1 \approx r_2 \approx 1$ beschrieben werden können, da sowohl bei Zugabe von Monomer A und anschließender Zugabe von Monomer B als auch bei Zugabe in umgekehrter Reihenfolge die Bildung eines Copolymers beobachtet werden kann. Eine genaue Abschätzung der Parameter nach *Finemann-Ross*¹³² oder *Lewis-Mayo*¹⁴⁸ kann aufgrund der fehlenden kinetischen Daten der Copolymerisation nicht erfolgen.

Für die in Tabelle 26 aufgeführten Polymerisationsexperimente, die jeweils nach drei unterschiedlichen Arten der Monomerzugabe (simultan, A vor B, B vor A) hergestellt werden, ist bei allen Polymerisationsexperimenten ein Umsatz von > 99% im ^{31}P -NMR- Spektrum nach 24 Stunden zu bestimmen. Um einen besseren Überblick zu erhalten, werden bereits nach drei Stunden Proben der Polymerisationsexperimente genommen. Die Polymerisationen werden dazu auch nach 24 Stunden

mit deuteriertem Methanol abgebrochen und deuteriertem Benzol NMR-spektroskopisch untersucht. Die nach 24 h erhaltenen Copolymere werden zunächst vom Lösungsmittel Toluol abgetrennt in Benzol gelöst und anschließend gefriergetrocknet.

4.4.3 Thermosensitive Eigenschaften von Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat)

Zur Untersuchung des LCST-Verhaltens werden Lösungen der Copolymere mit einem Gewichtsprozent in Wasser vorbereitet und die Trübungspunkte bestimmt. Abbildung 35 zeigt das thermosensitive Verhalten der drei nach der Zusammensetzung in Tabelle 26 synthetisierten Polyvinylphosphonate im Vergleich zum thermosensitiven Verhalten von Polydiethylvinylphosphonat:

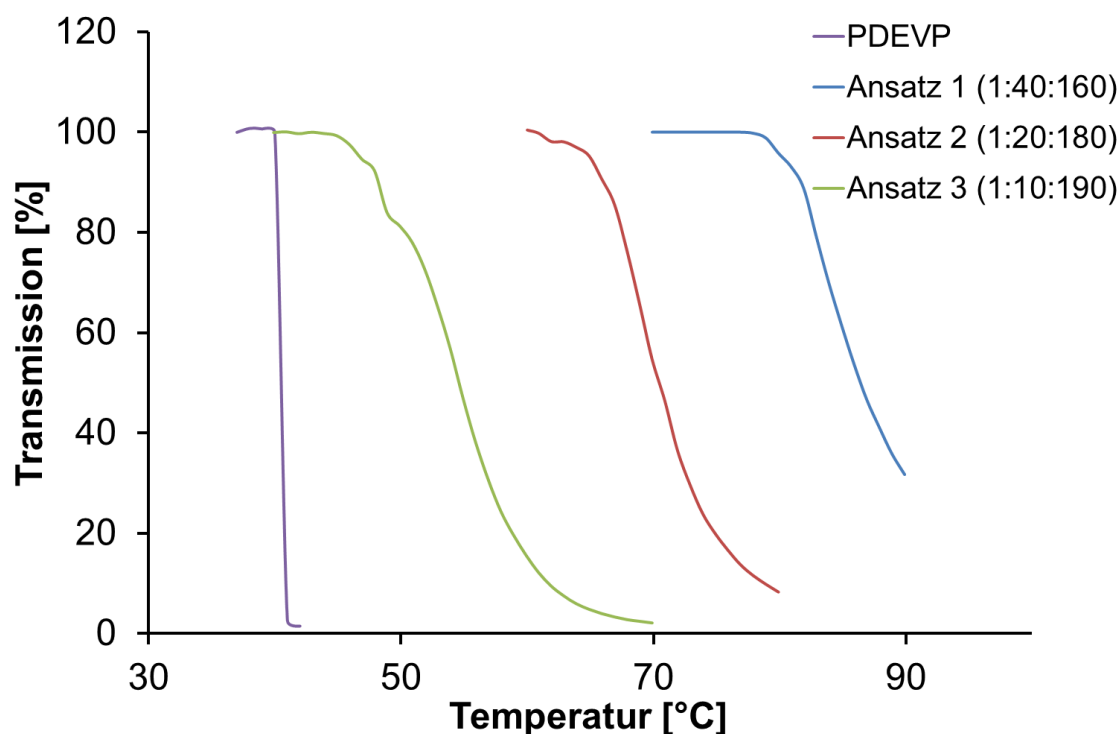


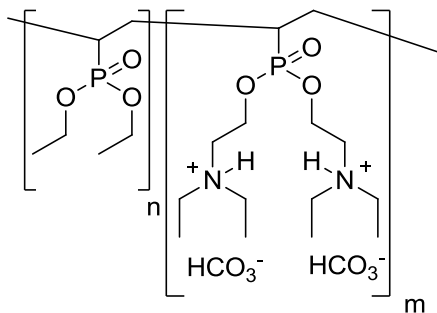
Abbildung 35: Bestimmung des thermosensitiven Verhaltens von Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat).

Je höher der Anteil des aminhaltigen Monomers, desto höher ist der Trübungspunkt. Dieser Trend erklärt sich durch die höhere Wasserlöslichkeit der aminhaltigen Seitengruppen. In Abbildung 35 zeigt sich darüber hinaus eine Verbreiterung des Phasenübergangs im Vergleich zu PDEVVP. Ursächlich für dieses Verhalten ist der

hohe sterische Anspruch der sekundären Amine in den Seitengruppen des Polymers, der einem raschen Phasenübergang entgegenwirkt. Durch die Copolymerisation mit weitere Monomeren entsprechend der im Kapitel 2.3.3 vorgestellten Ergebnisse kann das in Abbildung 35 dargestellte thermosensitive Verhalten gezielt variiert und weiter angepasst werden.¹³¹

4.4.4 Wechselwirkung des Copolymers mit Kohlendioxid

Entscheidend für die Anwendung als thermosensitives aminhaltiges Polymer zur effizienten Desorption von Kohlendioxid ist die Fähigkeit dieses Polymers mit Kohlendioxid zu reagieren (Schema 22).



Schema 22: Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat) nach der Reaktion mit Kohlendioxid.

Zum Nachweis dieser Reaktivität wird das Copolymer in D₂O gelöst, mit CO₂ begast und ein ¹³C-NMR Spektrum des Copolymers nach der Reaktion mit Kohlendioxid aufgenommen. Abbildung 36 zeigt die Die ¹³C-NMR Spektren vor und nach der Umsetzung mit CO₂.

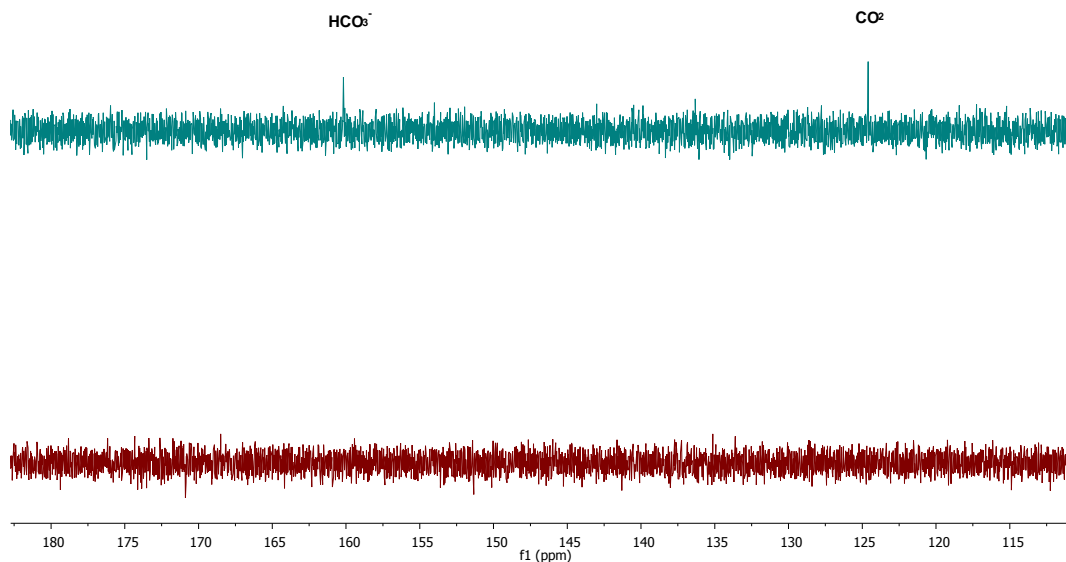


Abbildung 36: ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly(diethylvinylphosphonat)-co-Poly(Di(diethylaminoethyl)-vinylphosphonat) vor (rot) und nach (blau) der Reaktion mit Kohlendioxid.

Neben dem in Spektrum von Abbildung 36 vorhandenen restlichen Kohlendioxid (124.6 ppm) zeigt sich ein Peak bei 160.2 ppm, der eindeutig dem bei der Absorption durch tertiäre Amine gebildeten Hydrogencarbonat zugeordnet werden kann. Somit konnte der in Kapitel 2.1.1.3 beschriebene Absorptionsmechanismus auch für das neuartige Polyvinylphosphonat bestätigt und verifiziert werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Ab- und Desorptionseigenschaften verschiedener Standardamine und polymerer, aminhaltiger Verbindungen. Dafür wird ein begaster Rührkessel verwendet. Zur Verifikation der mit diesem Aufbau gewonnenen Daten wird im Fall der Standardamine die Menge an ab- und desorbierten CO₂ bestimmt und mit den Daten aus der Literatur verglichen. Neben Monoethanolamin, Diethanolamin und Methyldiethanolamin wird auch die Absorptionskapazität von Polyallylamin, Polyvinylamin sowie und verzweigtem Polyethylenimin untersucht.

Thermo- und pH-sensitive, aminhaltige Polymere wie acyliertes Polyethylenimin und ein Copolymer auf Basis eines Polyvinylphosphonates mit LCST-Verhalten und aminhaltigen Seitengruppen, werden ebenfalls analysiert. Eine Korrelation des entropiegetriebenen LCST-Effektes mit einer verbesserten Desorption des Kohlendioxids kann am Beispiel des acylierten Polyethylenimin umfassend herausgearbeitet und bestätigt werden. Die durch den Kollaps des Polymerknäuels in wässriger Lösung hervorgerufene Abgabe von Protonen an die Polymerlösung kann sowohl an der Änderung des pH-Wertes der Lösung als auch an einer signifikanten Erhöhung des CO₂-Desorptionsstromes abgelesen werden und eindeutig mit dem LSCT-Effekt des Polymers in wässriger CO₂-haltiger Lösung assoziiert werden. Somit wird der Nachweis erbracht, dass die mit der LCST verknüpfte, rein entropiegetriebene Phasenseparation eines polymeren Systems einen entscheidenden Beitrag zu einer verbesserten Regeneration von polymeren Absorptionssystemen leisten kann.

Ein weiterer Ansatz, die entropiegetriebene Pseudorotaxanbildung zwischen linearem Polyethylenimin mit α - und γ -Cyclodextrinen als eine weitere Triebkraft für eine verbesserte CO₂-Desorption zu nutzen scheitert daran, dass die Auffädung der Cyclodextrinmoleküle auf LPEI, die zu einer Verdrängung von Kohlendioxid geführt hätte, bei einem pH-Wert unter acht nicht möglich ist. Da aber die Desorption von Kohlendioxid stets bei leicht sauren Bedingungen, also bei einem pH-Wert geringfügig unter sieben stattfindet, kann dieser Ansatz nicht weiter verfolgt werden.

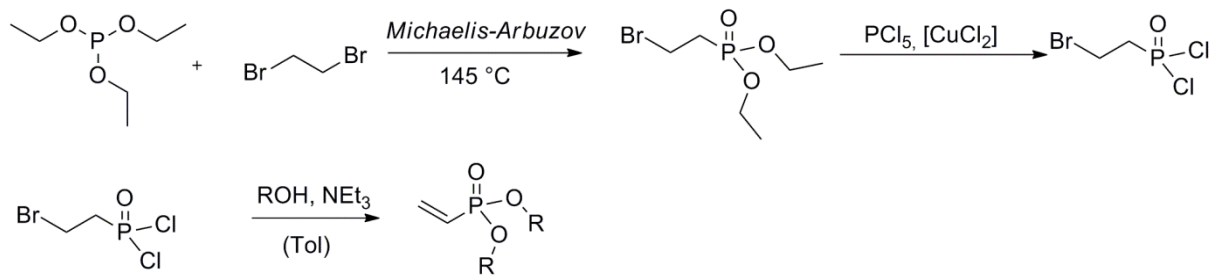
Neben der Acylierung von verzweigten PEI, einem kommerziell erhältlichen, aminhaltigen Polymer, wird ein zweites Copolymer auf Basis eines Polyvinylphosphonates hergestellt und sowohl die thermosensitiven Eigenschaften

als auch die Wechselwirkungen mit Kohlenstoffdioxid untersucht. Für die Herstellung des Copolymers ist zunächst die Synthese eines aminhaltigen Vinylphosphonates notwendig. Dazu werden mehrere Syntheserouten untersucht, wobei sich die Chlorierung Diethyl-2-bromethylphosphonat mit Phosphorpentachlorid unter Einsatz von Kupfer(II)chlorid als Katalysator und die anschließende Umsetzung des gewonnenen 2-Bromethylphosphonsäuredichlorid mit Diethylaminoethanol und Triethylamin zur Eliminierung nach E1cB als die erfolgreichste Synthese des gewünschten Produktes herausstellt. Zur Copolymerisation dieses aminhaltigen Monomers mit Diethylvinylphosphonat als Comonomer wird ein sogenannter „constrained-geometry-complex“ mit Yttrium als Zentralatom in einer Gruppentransferpolymerisation verwendet. Das erhaltene Copolymer zeigt die erwarteten, thermosensitiven Eigenschaften und die erwünschten Wechselwirkungen mit CO₂.

Somit gelingt in der vorliegenden Arbeit der Nachweis, dass die durch den LCST-Effekt verursachte Phasenseparation, die im vorliegenden Fall zusätzlich mit einer Änderung des pH-Wertes verbunden ist, einen wichtigen Beitrag zu einer effizienten Regeneration einer Waschlösung auf Basis eines aminhaltigen Co- oder Homopolymers leisten kann.

Die CCS-Technik wird aber bei einer wirtschaftlichen Nutzung des abgetrennten CO₂, beispielsweise zur Verbesserung der Erdölförderung (Enhanced Oil Recovery) eine vielversprechende und kommerziell nutzbare Technik bleiben, deren Einsatz auf mittelfristige Sicht und mit den entsprechenden politischen Rahmenbedingungen - neben der Einsparung - die einzig sinnvolle Möglichkeit darstellt, CO₂-Emissionen zu vermeiden.

Als weiteres zentrales Ergebnis dieser Doktorarbeit steht mit der in Schema 23 dargestellten Reaktion ein Zugang zu einer Vielzahl von Vinylphosphonaten mit unterschiedlichen Seitenketten zur Verfügung:



Schema 23: Synthese neuartiger Vinylphosphonate mit verschiedenen Seitenketten R.

Um eine Polymerisation mit einem Seltenerdmetall-Katalysator zu ermöglichen darf der in Schema 23 aufgeführte Rest R keine protischen Gruppen enthalten. Dennoch steht durch diese Methode eine Syntheseroute für eine Vielzahl von Monomeren zur Verfügung, deren Synthese durch die in Kapitel 2.3.1 dargestellten Wege nicht möglich war. Neuartige Polymere oder Copolymere mit verschiedenen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten sind durch diesen Syntheseweg zugänglich. Damit werden die bereits sehr vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der Polyvinylphosphonate als vielversprechende, ungiftige und biokompatible Polymersysteme signifikant erweitert.

6. Summary

For the determination of the absorption and desorption properties of standard amines and amine containing polymers, a stirred tank reactor is used. To verify this setup, the absorption and desorption capacity of several standard amines is determined and compared with literature. Besides monoethanolamine, diethanolamine and methyldiethanolamine, the absorption behaviour of polyallylamine, polyvinylamine and branched polyethylenimine is recorded.

Thermo- and pH-responsive amine containing polymers like acylated polyethylenimine and a copolymer based polyvinylphosphonate with an LCST-behaviour and amine side chains are also analysed. The correlation of the entropically driven LCST-effect and an improved desorption behaviour is described and confirmed in the case of acylated polyethylenimine. The release of protons associated with to the coil-to-global-transition caused by the LCST effect leads to a pH-shift and significantly increases desorption flow due to the decomposition of bicarbonate moieties. The entropically driven phase separation associated with the LCST effect has a major impact on an improved regeneration of polymeric absorbents.

Another approach to use the entropically driven pseudorotaxanes formation between linear polyethylenimine and α - or γ -cyclodextrins for an improved CO₂ desorption fails because of missing formation of pseudorotaxanes at pH below 8. Due to the fact that the desorption of CO₂ occurs at around pH 7, this approach is not pursued further.

Besides the acylation of commercially available branched polyethylenimine, an amine containing polyvinylphosphonate copolymer was synthesised and the thermoresponsive behaviour and the interaction with CO₂ was determined. For the synthesis of this polymer, a synthesis route for an amine containing monomer was established. Via the chlorination of diethyl-2-bromethylphosphonate with PCl₅ and copper(II)chloride as catalyst, 2-bromethylphosphonicdichloride was obtained. After reaction of 2-bromethylphosphonicdichloride with diethylaminoethanol and triethylamine and purification by distillation, the final monomer is isolated. For the copolymerization with diethylvinylphosphonate a so called constrained geometry complex is used. The copolymer shows thermo- and CO₂-responsive behaviour as expected.

To conclude the entropically driven LCST effect connected with a shift in pH due to a phase separation could be confirmed as promising green tool to improve the regeneration of polymeric absorbents.

Nevertheless, the CCS technology is still a promising tool to avoid CO₂ emissions. If the separated CO₂ is used in commercial manner, for example for enhanced oil recovery, the CCS technology is an important approach.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die verwendeten Grundchemikalien werden von den Firmen *Sigma-Aldrich*, *Acros* und *ABCR* bezogen und, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet. Reaktionen mit hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen werden unter Schutzgas (Argon 4.8) und Standard-Schlenkbedingungen oder in einem Handschuhkasten der Firma *MBraun* durchgeführt. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie werden von *Sigma-Aldrich* bezogen, wasserfreie Lösungsmittel über das *solvent purification system* MB-SPS-800 von *MBraun*. Triethylamin wird über Kaliumhydroxid getrocknet und nach Destillation unter Lichtausschluss gelagert. Diethylaminoethanol wird zunächst über den Zeitraum von einer Woche über Molsieb (3 Å) gelagert. Nach anschließender Destillation des vom Molsieb abgetrennten Alkohols erfolgt die Lagerung ebenfalls unter Lichtausschluss. Für die Abtrennung von bei einer Polymerisation erhaltenen, niedermolekularen Nebenprodukten werden Dialysierschläuche der Firma *Wisking* (Cellulose, Wandstärke 0.02 mm, Breite 44 mm) eingesetzt. Zur Herstellung aller wässrigen Lösungen wird durch zweistündiges Rühren unter Argonatmosphäre entgastetes Millipore-Q[®]-Wasser (Direct Q-3 der Firma *Millipore*) verwendet.

7.2 Instrumente und Hilfsmittel

NMR-Spektroskopie

¹H-, ¹³C und ³¹P-Kernresonanzspektren werden an einem AV- 300 bzw. AV-500cryo der Firma *Bruker* bei 293 K aufgenommen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software *MestReNova*. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm (parts per million, ¹H-NMR: Referenz relativ zu Trimethylsilan (TMS), ³¹P-NMR: relativ zu Phosphorsäure) angegeben und sind auf die verbleibenden Protonensignale des deuterierten Lösungsmittels Chloroform-d₁ (CDCl₃, $\delta = 7.26$ ppm) bzw. auf die ³¹P-Signale von 85%iger Phosphorsäure (H₃PO₄, $\delta = 0$ ppm) kalibriert. Die Kopplungskonstanten ergeben sich als Mittelwert zwischen Hin- und Rückkopplung in der Einheit Hertz (Hz). Bei der Zuordnung der Signale bzw. für

die Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Quintett/Pentett, m = Multipllett.

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Chloroform-d₁ (¹H (δ = 7.26 ppm), ¹³C (δ = 77.16 ppm), D₂O (¹H (δ = 4.79 ppm), Methanol-d₄ (¹H (δ = 3.31 ppm), ¹³C (δ = 49.00 ppm) und Benzol-d₆ (¹H (δ = 7.16 ppm), ¹³C (δ = 128.06 ppm) wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen, wobei Chloroform-d₁ für feuchtigkeitsempfindliche Produkte über Molsieb (3 Å) getrocknet wurde.

Gelpermeationchromatographie (GPC)

Für die Gelpermeationschromatographie wird ein LC-920 der Firma *Varian* mit zwei analytischen PL Polargel M-Säulen verwendet. Als Lösungsmittel dient Wasser mit Trifluoressigsäure (1%) und Lithiumchlorid (0.2 mol/L). Absolute Molekulargewichte werden mittels Multi-Angle static Light Scattering (MALS) Analyse gewonnen. Dabei wird ein *Wyatt* Dawn Heleos II MALS-Detektor in Kombination mit einem *Wyatt* Optilab rEX Brechungsindex-Detektor verwendet. Zur Auswertung dient das Programm Astra[®] der Firma *Wyatt*.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Dynamische Differenzkalorimetrie wird am Gerät *TA Instruments* DSC Q 2000 vorgenommen. 2-3 mg der Polymerprobe werden dazu in ein spezielles DSC Aluminiumpfännchen eingefüllt. Die mit Indium kalibrierten Messungen werden von -150 bis 100 °C bei einer Heizrate von 5 K/min in drei Messzyklen durchgeführt.

Thermogravimetrischen Analysen (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen werden bis zu einer Temperatur von 600 °C auf einem TGA 5000 der Firma *TA Instruments* durchgeführt. Zur Auswertung dient die Software Universal Analysis 2000[®] der Firma *TA Instruments*.

LCST-Messungen

Die LCST-Messungen werden auf einem *Cary 50* UV-Vis Spektrophotometer von *Varian* durchgeführt. Der Trübungspunkt der wässrigen Polymerlösungen wird anhand der Änderung der Transmission bei λ = 500 nm spektrophotometrisch bestimmt. Die Heiz- bzw. Kühlrate liegt bei 1.0 K/min. Der Trübungspunkt (cloud

point) wird als diejenige Temperatur definiert, bei der die optische Transmission der Lösung einen Wert von 90% erreicht.

ESI-MS-Spektroskopie

Die gegebenen Verbindungen werden mit Hilfe eines Geräts von *Varian* (500-MS IT) massenspektrometrisch charakterisiert. Als Lösungsmittel bzw. Eluens wird Isopropanol verwendet.

Viskosimetrie

Für die Bestimmung der Viskosität der Polymerlösungen kommt ein Tischviskosimeter μ VISC der Firma *S RheoSense* zum Einsatz.

CO₂-Absorptions- und CO₂-Desorptionsmessungen im begasten Rührkessel

Die reversiblen CO₂-Absorptionsmessungen werden in einem Glasreaktor (1 L) **büchiglasuster** ecoclave der Firma *Büchi* durchgeführt. Der Reaktor ist mit Mantelkühlung/-heizung sowie einen Magnetrührer **büchiglasuster** cyclone 075 (0-3000 rpm) mit Gaseintragsrührer der Firma *Büchi* ausgestattet. Zur Bestimmung des pH-Wertes dient eine pH-Elektrode InPro420i der Firma *Mettler Toledo* mit einem Auslesegerät HI2215 pH-ORP Meter der Firma *Hanna instruments*. Die Temperaturregulierung des Reaktors erfolgt mit einem jabulo ATS3 Thermostaten. Für die Druckregelung der Versorgung des Reaktoraufbaus mit Argon als Schutzgas wird ein Druckreduzierungsregler (0–1.0 bar) der Firma *Swagelok* verwendet. Der CO₂-Fluss während der Ab- bzw. Desorption wird mit je einem mini CORI-FLOW Digital Mass Flow Meter M12-RGD-11-0-S der Firma *Bronkhorst* aufgezeichnet. Zur Regelung des CO₂-Drucks im Reaktor wird der digitale Hinterdruckregler P-602C-6KOR-RGB-33-Z der Firma *Bronkhorst* eingesetzt. Nachfolgend sind alle Programme sowie deren Aufgaben in Klammern aufgelistet, die bei der Messung zum Einsatz kommen: *FlowView V1.17* (Cori Flow Anzeige), *FlowDDE V4.67* (Kommunikation), *FlowPlot V3.28* (Anzeige Flow), *FlowBus-Log* (Aufzeichnung CO₂-Flow), *HI92000* (Aufzeichnung pH-Wert und Temperatur im Reaktor).

Eine Reaktormessung wird, wie folgt durchgeführt:

Nach Einbau der pH-Elektrode werden alle Leitungen und Schläuche, die Kühlfalle sowie der Reaktor selbst mit Argon gespült. Der Hahn zur Desorptionsleitung wird geschlossen und die jeweilige Lösung unter Schutzgas-Atmosphäre in den Reaktor

eingefüllt. Der Reaktor wird dann auf $T = 10\text{ °C}$ bzw. $T = 20\text{ °C}$ temperiert und nach dem Starten der Messprogramme bei einem CO_2 -Überdruck von einem Bar und einer Rührerdrehzahl von 1500 rpm mit CO_2 begast. Nachdem der Flow konstant einen von Wert 0,1 g/h anzeigt, wird der Dreiwegehahn zur CO_2 -Flasche geschlossen und der Hahn zur Desorptionsleitung geöffnet. Ist der Überdruck des nicht absorbierten Gases abgebaut, wird die Temperatur im Reaktor für die weitere Desorption auf 95 °C erhöht. Zur Abtrennung des durch die Temperaturerhöhung entstehenden Wasserdampfs wird eine mit Eis gekühlte Glaskühlfalle verwendet. Die Desorption wird beendet, sobald der Flow unter 0.1 g/h sinkt.

Die von den Bronkhorst Sensoren (Cori-Flows, digitaler Hintergrundregler) gemessen und gespeicherten Werte werden nicht in SI-Einheiten ausgegeben. Das Signal wird bei einem Sollwert zwischen 0% und 100% mit einem Wert zwischen 0 und 32000 ausgegeben, wobei 32000 einem Sollwert von 100% entspricht. Es gilt folgender Zusammenhang

$$\frac{f_{signal}}{32000} = \frac{f_{setpoint}}{100\%} \quad (44)$$

Für den Druck gilt damit:

$$\frac{p}{[bar]} = f_{signal} \cdot 6,25 \cdot 10^{-5} \quad (45)$$

Für den Massenstrom \dot{M} gilt:

$$\frac{\dot{M}}{[g/h]} = f_{signal} \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} \quad (46)$$

Die gesamte, einströmende Masse M an CO_2 berechnet sich durch

$$\frac{M}{[g]} = \sum \frac{(\dot{M}_{t+\Delta t} - \dot{M}_t)}{2} \cdot \frac{\Delta t}{3600s}$$

wobei Δt das Zeitintervall angibt, in dem die Messwerte aufgezeichnet werden. In allen durchgeführten Versuchen beträgt $\Delta t = 0,5\text{ s}$

Für die einströmende Molmenge N an CO_2 folgt

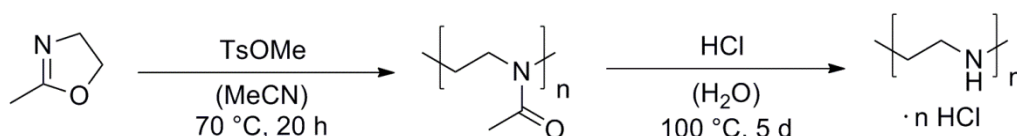
$$\frac{N}{[mol]} = \frac{M}{\overline{M}_{\text{CO}_2}} \quad (48)$$

7.3 Synthesen

7.3.1 Aminhaltige Polymere

7.3.1.1 Lineares Polyethylenimin

Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin mit anschließender saurer Hydrolyse.



In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkcolben mit Rührer, Rückflusskühler und Überdruckventil werden 24.9 mL 2-Methyl-2-oxazolin (25.0 g, 294 mmol, 1.0 Äq.) und 0.60 mL *para*-Toluolsulfonsäuremethylester (0.74 g, 3.90 mmol) in 100 mL trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird unter Rühren für 20 Stunden auf 70 °C erhitzt, das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in einem 1000 mL-Rundkolben in 200 mL Wasser und 450 mL konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird unter Rühren für fünf Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach Sedimentation eines weißen Feststoffes wird der Überstand abdekantiert, der Rückstand in einem Liter Methanol resuspendiert und eine Stunde gerührt. Der Überstand wird abgegossen und der Vorgang wiederholt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Natriumhydroxid versetzt, bis diese pH 9 aufweist. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Wasser im Rückstand wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer in Ethanol umkristallisiert. Der weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Man erhält 9.7 g lineares Polyethylenimin als weißes Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) = 1.67 (s, 1 H, NH), 2.61 (s, 4 H,),

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.9 MHz) δ (ppm) = 49.5 (s, 2 C, -CH₂-CH₂).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.⁸⁸

Lineares Polyethylenimin zeigt zu starke Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial, sodass keine Gelpermeationschromatographische Analyse möglich ist. Aus diesem Grund wurde die GPC Analytik mit Polymethyloxazolin durchgeführt:

GPC (Polymethyloxazolin):

$$M_n = 2.700 \cdot 10^3 \text{ g/mol,}$$

$$M_w = 3.360 \cdot 10^3 \text{ g/mol,}$$

$$\text{PDI} = 1.24$$

TGA

Zersetzungstemperatur: 362.6 °C

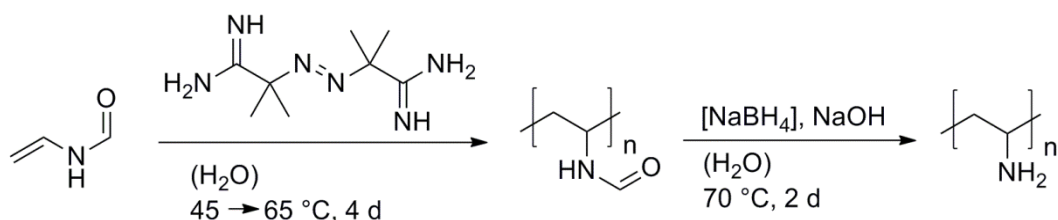
DSC

Schmelztemperatur: 64.4 °C

Rekristallisationstemperatur: 33.5 °C

7.3.1.2 Polyvinylamin

Polymerisation von N-Vinylformamid mit anschließender basischer Hydrolyse.



In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Überdruckventil werden 39.2 mL *N*-Vinylformamid (40.0 g, 560 mmol, 1.0 Äq.) in 300 mL entgastem Wasser gelöst und unter Rühren auf 45 °C erhitzt. In einem 25 mL-Schlenkkolben werden 0.50 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid (V-50) (1.80 mmol, 0.33 mol-%) in 7 mL entgastem Wasser gelöst. Davon werden 0.7 mL zum Reaktionsgemisch gegeben und die restliche Initiatorlösung über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft. Nach abgeschlossener Zugabe wird die Temperatur auf 55 °C erhöht. Nach 19 Stunden wird eine Lösung von 0.30 g V-50 (1.10 mmol) in 2 mL Wasser zugegeben und das Gemisch drei Tage auf 65 °C erhitzt. Daraufhin werden 0.24 g Natriumborhydrid, sowie 50 mL einer 50% wässrigen Natriumhydroxid-Lösung zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Tage auf 70 °C erhitzt. Die viskose Flüssigkeit wird mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 9 eingestellt. Die Lösung wird zwei Tage dialysiert und anschließend am Lyophilisator getrocknet. Man erhält 19.3 g Polyvinylamin in Form eines weißen Feststoffes.

¹H-NMR (D₂O, 500 MHz) δ (ppm) = 1.39 (bs, 1 H, -NH₂), 1.69 (bs, 2 H, -CH₂-), 3.35 (bs, 1 H, -CH-NH₂)

¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz) δ (ppm) = 39.4 (bs, 1 C, -CH₂-), 45.1 (d, 1 C, -CH-NH₂).

GPC (Polyvinylamin)

$$M_n = 1.030 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 1.600 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$$

$$\text{PDI} = 1.55$$

TGA

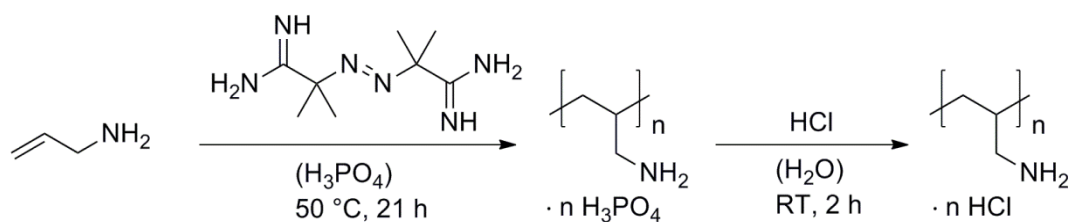
Zersetzungstemperatur: 287.8 °C

Viskosimetrie der Polymerlösung (2 Gew%)

$$\eta = 26.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

7.3.1.3 Polyallylamin

Polymerisation von Allylamin, Anionenaustausch und Deprotonierung.



In einen 500 mL Schlenkkolben mit Rührer und Tropftrichter werden 112 mL konzentrierte Phosphorsäure (209 g, 2.14 mol, 4.3 Äq.) vorgelegt. Innerhalb einer Stunde werden unter Rühren und Kühlung auf 10 °C über den Tropftrichter 37.8 mL Allylamin (28.7 g, 500 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Nach abgeschlossener Zugabe werden 0.57 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid (V-50) (2.10 mmol) in 2 mL Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird entgast und für 21 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die Lösung wird auf Wasser gegeben, der Überstand abdekantiert und das ausgefallene Polymer dreimal mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in 55 mL konzentrierter Salzsäure (24.2 g, 664 mmol, 1.3 Äq.) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird in Methanol gegossen, der Überstand abdekantiert und das Polymer zweimal mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Man erhält 16.96 g Polyallylamin-

Hydrochlorid. 15 g des Polymers werden in 100 mL Wasser gelöst und mit Natriumhydroxid pH 9 eingestellt. Die Lösung wird zwei Tage dialysiert und am Lyophilisator getrocknet. 7.8 g Polyallylamin werden in Form eines weißen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 500 MHz) δ (ppm) = 1.35 (bs, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}<$), 1.80 (bs, 1 H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2^-$), 3.84 (bs, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75 MHz) δ (ppm) = 30.4 (bs, 1 C, $-\text{CH}_2-\text{CH}<$), 33.4 (bs, 1 C, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2^-$), 42.4 (bs, 1 C, $-\text{CH}-\text{NH}_2$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁴⁹

GPC

Polyallylamin

$$M_n = 3.020 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 4.200 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$$

$$\text{PDI} = 1.39$$

TGA

Zersetzungstemperatur: 392.3 °C

Viskosimetrie der Polymerlösung (2 Gew.-%)

$$\eta = 3.76 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

7.3.1.4 Synthese von *N*-acyliertem Polyethylenimin

30 g verzweigtes Polyethylenimin (*b*-PEI) (684 mmol Aminfunktionalitäten¹³³) werden in einem 1 L Rundkolben in 600 mL Methanol gelöst. Nach Kühlen der Lösung mit Hilfe eines Eisbades werden 0.75 Äq bzw. 1.0 Äq. Triethylamine und Buttersäureanhydrid (Mol Anhydrid / Mol reaktive Amine in *b*-PEI) mit einem Tropftrichter unter starkem Rühren zur Lösung gegeben. Triethylamin dient während der Acylierungsreaktion dazu entstehende Protonen abzufangen. Nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht und Entfernen des Lösungsmittels Methanol am Rotationsverdampfer, wird nBu-PEI-0.75 und nBu-PEI-1.0 in je 1.5 L Diethylether gefällt. Nach der Fällungsreaktion wird das erhaltene Polymer erneut in 100 mL Methanol gelöst und die beschriebene Prozedur zwei weitere Male wiederholt. Anschließend wird das verbliebene Methanol am Vakuum entfernt und das acylierte Polymer als gelbes, stark viskoses, transparentes Harz erhalten. Abbildung 37 und 38 zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vor und nach der Acylierungsreaktion mit entsprechender Zuordnung der relevanten Signale:

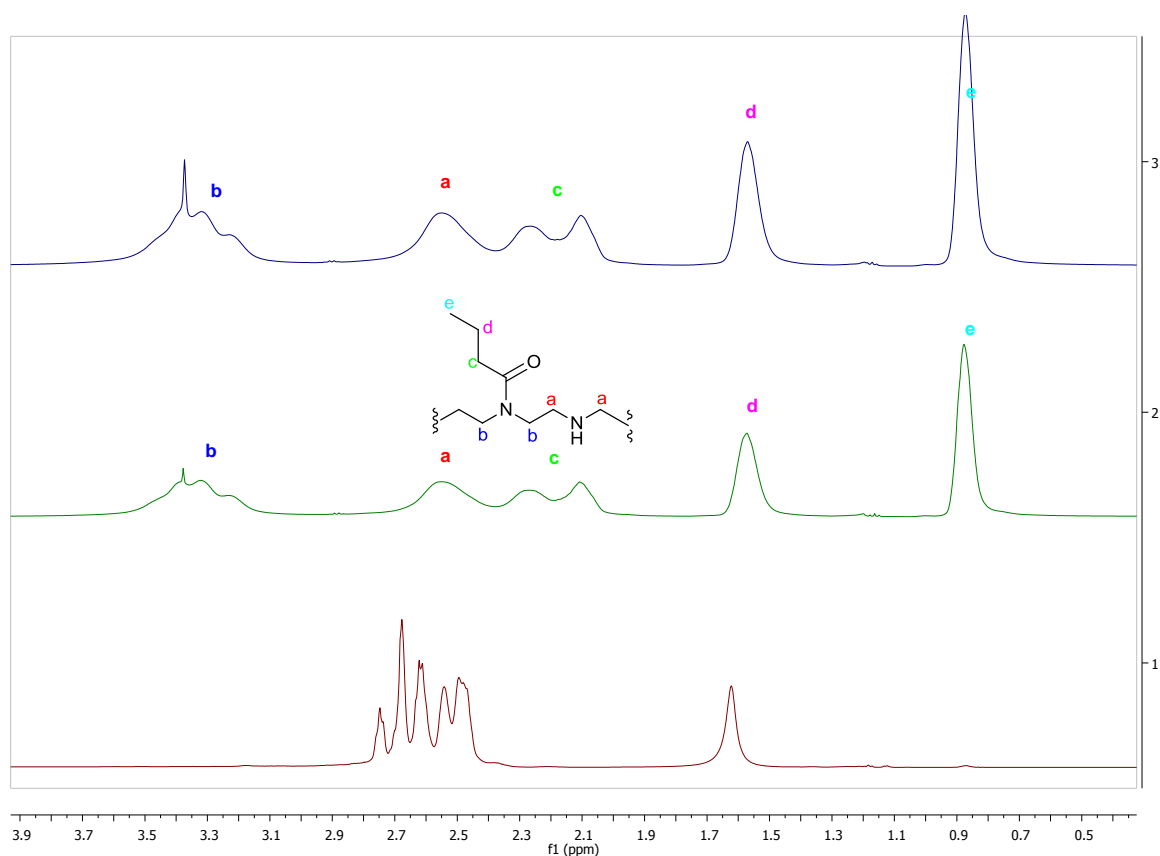


Abbildung 37: ¹H- NMR-Spektrum von nBu-PEI-0.75 (2) und nBu-PEI-1.0 (3) im Vergleich zu *b*-PEI (1).¹³⁹

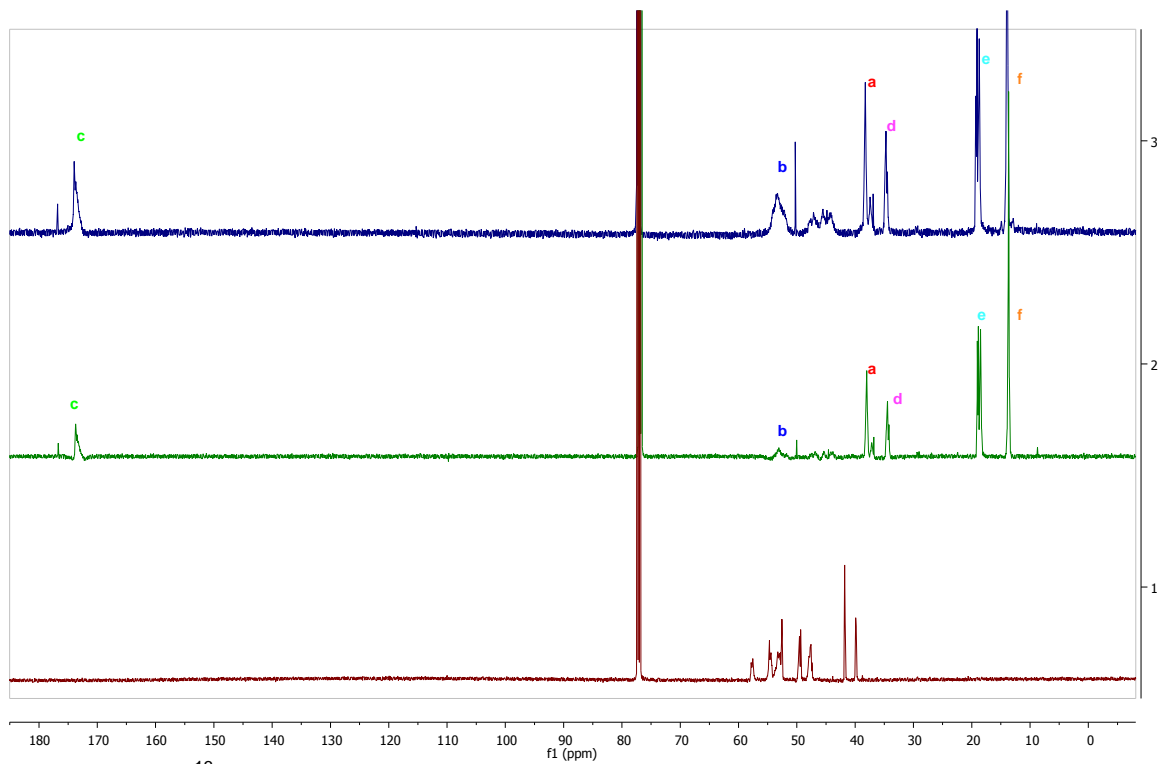


Abbildung 38: ^{13}C -NMR-Spektrum von nBu-PEI-0.75 (2) und nBu-PEI-1.0 (3) im Vergleich zu b-PEI (1).¹³⁹

7.3.2 Pseudorotaxane

7.3.2.1 Lineares Polyethylenimin und α -Cyclodextrin

In einem 50 mL Schlenkkolben werden 3.50 g α -Cyclodextrin (3.60 mmol) unter Rühren in 25 mL Wasser gelöst und eine Lösung aus 0.2 g linearem Polyethylenimin in 5 mL Wasser hinzugegeben. Der pH-Wert der Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure bzw. Natriumhydroxid-Lösung eingestellt und das Gemisch eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird sie erneut für zehn Minuten auf 60 °C erwärmt. Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht, wird es zentrifugiert, der Feststoff einmal mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Abhängig vom pH-Wert ergeben sich verschiedene Ausbeuten in Form eines weißen Pulvers. Diese sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Pseudorotaxanbildung von LPEI und α -Cyclodextrin in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH-Wert	6	8	11
Ausbeute	-	0.18 g	0.33 g

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 500 MHz, 300 K): δ (ppm) = 3.31 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.53–3.96 (m, α -CD), 5.02 (d, α -CD).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75.9 MHz, 300 K): δ (ppm) = 48.7 (s, LPEI), 60.3 (s, α -CD), 71.6 (s, α -CD), 71.9 (s, α -CD), 73.2 (s, α -CD), 81.1 (s, α -CD), 101.3 (s, α -CD).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^{88, 150}

7.3.2.2 Lineares Polyethylenimin und γ -Cyclodextrin

In einem 50 mL-Schlenkkolben werden 3.50 g γ -Cyclodextrin (2.70 mmol) unter Rühren in 25 mL Wasser gelöst und eine Lösung aus 0.2 g linearem Polyethylenimin in 5 mL Wasser hinzugegeben. Der pH-Wert der Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure bzw. Natriumhydroxid-Lösung eingestellt und das Gemisch eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird sie erneut für zehn Minuten auf 60 °C erwärmt. Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hat, wird es zentrifugiert, der Feststoff einmal mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Abhängig vom pH-Wert ergeben sich verschiedene Ausbeuten in Form eines weiß-gelblichen Pulvers. Diese sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Pseudorotaxanbildung von LPEI und γ -Cyclodextrin in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH-Wert	6	8	11
Ausbeute	-	0.13 g	0.29 g

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 500 MHz, 300 K): δ (ppm) = 3.31 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.54–3.92 (m, γ -CD), 5.08 (d, γ -CD).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75.9 MHz, 300 K): δ (ppm) = 45.8 (LPEI), 60.1 (s, γ -CD), 71.6 (s, γ -CD), 72.2 (s, γ -CD), 72.8 (s, γ -CD), 80.3 (s, γ -CD), 101.5 (s, γ -CD).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^{88, 150}

7.3.2.3 Pseudorotaxanherstellung für die Reaktormessungen

Bei der Herstellung der Pseudorotaxane für die Vermessung im Reaktor wird folgendermaßen verfahren:

In einem 1000 mL-Schlenkkolben mit Rührer und Rückflusskühler werden 10.0 g des jeweiligen Cyclodextrins mit der entsprechenden Menge LPEI vermischt und in 490 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und kann nach Abkühlen auf Raumtemperatur vermessen werden. Die eingesetzten Mengen an Cyclodextrin und Polymer können Tabelle 29 entnommen werden.

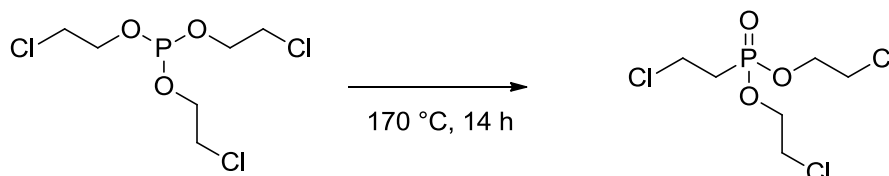
Tabelle 29: Ansatzgrößen zur Synthese der Pseudorotaxansynthese für die Untersuchung im begasteten Rührkessel.

	m (CD)	n (CD)	n (LPEI)	m (LPEI)
α -Pseudorotaxan	10.0 g	10.27 mmol	0.6 mmol	0.9 g
γ -Pseudorotaxan	10.0 g	7.70 mmol	0.45 mmol	0.68 g

Das Stoffmengenverhältnis LPEI zu CD ergibt sich aus der molaren Masse des LPEI, 1500 g/mol, sowie der Annahme, dass sich auf zwei Monomereinheiten des LPEI genau ein Cyclodextrin-Cyclus auffädeln kann.⁸⁸ Da eine Kette des LPEI 35 Monomereinheiten beinhaltet, ergibt sich das Stoffmengenverhältnis LPEI/CD zu 1/17.

7.3.3 Vinylphosphonate und ihre Vorläuferverbindungen

Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat (*Kabachnik*- Umlagerung).



In einem Druckschlenkkolben werden 377 mL Tris-(2-chlorethyl)phosphit (498 g, 1.85 mol, 1.0 Äq.) für 14 Stunden auf 170 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Zur Aufreinigung des Rohprodukts dient eine Vakuumdestillation (0.13 mbar, 143 °C Dampftemperatur).

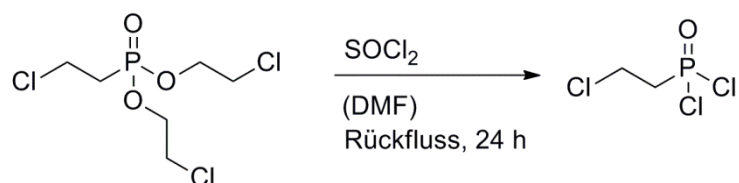
Man erhält 173 g (642 mmol, 35%) Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) = 2.19-2.26 (m, 2 H, P- CH_2), 3.53-3.58 (m, 6 H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, P-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$), 4.11-4.15 (m, 4 H, P-O- CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 203 MHz) δ (ppm) = 26.9 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^{151, 152}

Da es bei dieser Reaktion zu einer starken Detonation des Reaktionsgefäßes gekommen ist, wird davon abgeraten diese Reaktion in größeren Ansätzen durch-zuführen.

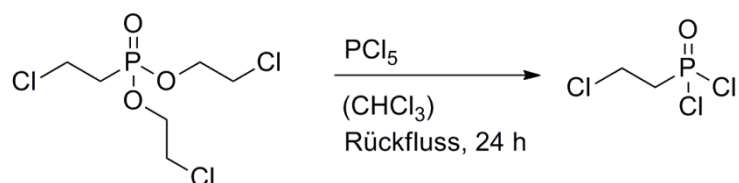
2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid

Zu 81.4 g Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat (302 mmol, 1.0 Äq.) werden 60 mL Thionylchlorid (98.4 g, 827 mmol, 2.7 Äq.) und 4.8 mL *N,N*-Dimethylformamid (4.56 g, 62.4 mmol, 0.2 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss daran wird überschüssiges Thionylchlorid und *N,N*-Dimethylformamid abdestilliert. Man erhält 2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid in Form eines braunen Öls, das ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) = 3.00-3.10 (m, 2 H, P- CH_2), 3.76-3.84 (m, 2 H, P- CH_2 - CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 203 MHz) δ (ppm) = 41.9 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁵³

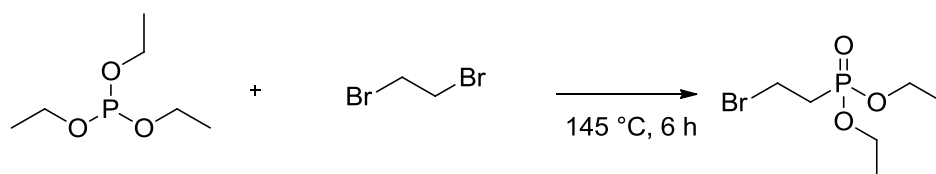
2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid (Alternative Darstellung)

Es werden 16.5 g Phosphorpentachlorid (79.2 mmol, 2.4 Äq.) in 40 mL Chloroform suspendiert und anschließend 6.50 mL Dichlorethyl-2-chlorethylphosphonat (8.84 g, 32.8 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels sowie der entstandenen Nebenprodukte Phosphoroxychlorid und 1,2-Dichlorethan, erhält man 2-Chlorethylphosphonsäuredichlorid in Form eines farblosen Öls, das ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden kann.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) = 3.00-3.10 (m, 2 H, P-CH₂), 3.76-3.84 (m, 2 H, P-CH₂-CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 203 MHz) δ (ppm) = 41.9 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁵³

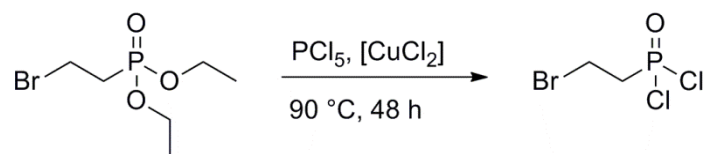
Diethyl-2-bromethylphosphonat

In einem 1 L Rundkolben, versehen mit 40 cm *Vigreux*-Kolonnen und Destillationsbrücke, werden 250 mL (243 g, 1.46 mol, 1.0 Äq.) Triethylphosphit und 500 mL (1090 g, 5.84 mol, 4.0 Äq.) 1,2-Dibromethan unter kräftigem Rühren auf 145 °C erhitzt. Dabei erfolgt eine destillative Abtrennung des in der Reaktion gebildeten Ethylbromids. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere vier Stunden bei gleicher Temperatur gerührt, auf Raumtemperatur gekühlt und über Nacht gerührt. Am Rotationsverdampfer werden bei 30 mbar und 60 °C leichtflüchtige Nebenprodukte entfernt. In einer darauf folgenden fraktionierten Destillation im Vakuum wird restliches Ethylbromid (Sdp.: 40 °C), überschüssiges Dibromethan (Sdp.: 28 °C bei 1.20 mbar), Diethylethylphosphonat (Sdp.: 60 °C bei 0.62 mbar) und schließlich Diethyl-2-bromethylphosphonat (Sdp.: 73 °C bei 0.06 mbar) als farblose Flüssigkeit erhalten. Man isoliert 170 mL (229 g, 935 mmol, 64% Ausbeute) Diethyl-2-bromethylphosphonat als klare, farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) = 1.32 (t, 6 H, CH_3), 2.34-2.41 (m, 2 H, P- CH_2), 3.49-3.54 (q, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 4.05-4.15 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 203 MHz) δ (ppm) = 25.6 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁰⁵

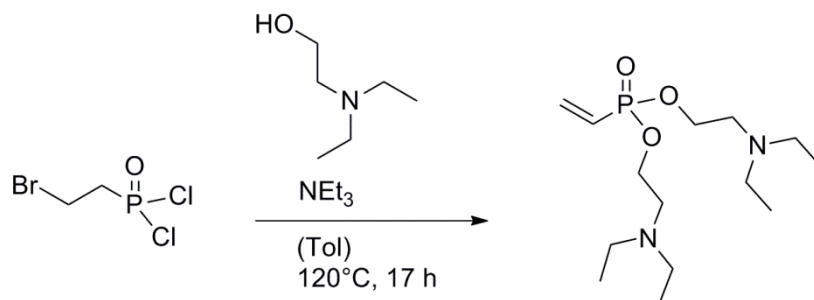
2-Bromethylphosphonsäuredichlorid

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil werden 18.2 mL (24.5 g, 100 mmol, 1.0 Äq.) Diethyl-2-bromethylphosphonat vorgelegt. 150 mg (1.12 mmol, 1.0 Äq.) Kupfer-(II)-chlorid werden im Phosphonat unter Rühren gelöst, 45.8 g (220 mmol, 2.2 Äq.) Phosphorpentachlorid unter Eisbadkühlung vorsichtig zugegeben und die erhaltene Suspension auf 90 °C für 48 h erhitzt. Das dabei entstehende Chlorgas wird mit drei Waschflaschen (leer, Wasser, verd. Natronlauge) abgefangen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung durch Whatman-Filtration vom Kupfersalz getrennt. Mittels fraktionierter Destillation werden zunächst bei 140 °C die Nebenprodukte Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid entfernt. Anschließend erhält man im Vakuum 11.3 g (50.0 mmol, 50% Ausbeute) 2-Bromethylphosphonsäuredichlorid (Sdp.: 81 °C, 0.37 mbar) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) = 3.06-3.13 (m, 2 H, P- CH_2), 3.50-3.56 (m, 2 H, P- CH_2 - CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 203 MHz) δ (ppm) = 42.3 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturwerten überein.¹⁵³

Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat

In einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Überdruckventil und Tropftrichter werden 73.7 mL Triethylamin (53.8 g, 532 mol, 3.3 Äq.) und 47 mL 2-Diethylaminoethanol (41.6 g, 355 mol, 2.2 Äq.) in 800 mL trockenem Toluol gelöst. Unter Eisbadkühlung des Reaktionskolbens werden 20.0 mL 2-Bromethylphosphonsäuredichlorid (36.4 g, 162 mmol, 1.0 Äq.) über ca. 3 Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend für 14 Stunden bei 120 °C (Ölbadtemperatur) am Rückfluss gekocht. Für die Aufarbeitung wird der Feststoff mittels einer Filtration unter vermindertem Druck entfernt und die Flüssigphase aufgefangen. Der im Büchner-Trichter verbleibende Filterkuchen wird mit Toluol gewaschen (2 × 50 mL). Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten werden am Rotationsverdampfer entfernt (40 °C, 75 mbar). Die vollständige Isolation des Rohproduktes wird durch Kühlung unter 0 °C ermöglicht. Hierbei findet eine Phasentrennung statt, wobei sich zähflüssige Nebenprodukte am Kolbenboden abscheiden. Das Rohprodukt wird abdekantiert und 7 Tage über Calciumhydrid gelagert. Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat wird als braunes Öl erhalten (32.2 g, Rohausbeute 65%). Nach destillativer Aufreinigung im Vakuum mit Hilfe einer Kondensationsbrücke (Ölbadtemperatur: 60 °C, 0.07 mbar) liegt das Reinprodukt als klare, gelbe Flüssigkeit vor.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, 12 H, *J* = 7.2 Hz, N-CH₂-CH₃), 2.42 (q, 8H, *J* = 7.2 Hz, N-CH₂-CH₃), 2.60 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz, O-CH₂-CH₂-N), 3.92 (q, 4H, *J* = 6.6 Hz, O-CH₂-CH₂-N), 5.89-6.06 (m, 2H, P-CH-CH₂), 6.13-6.23 (m, 1H, P-CH-CH₂).

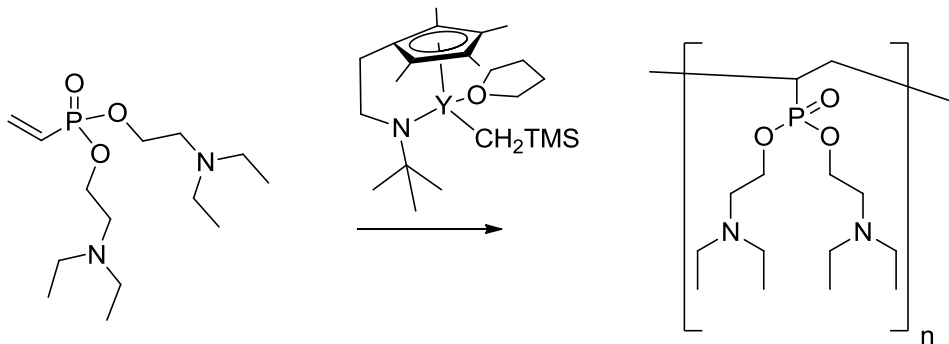
¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ (ppm) = 12.1, (N-CH₂-CH₃), 47.8 (N-CH₂-CH₃), 52.9 (O-CH₂-CH₂-N), 64.1 (O-CH₂-CH₂-N), 125.2 (P-CH-CH₂), 135.7 (P-CH-CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 203 MHz) δ (ppm) = 17.64 (s).

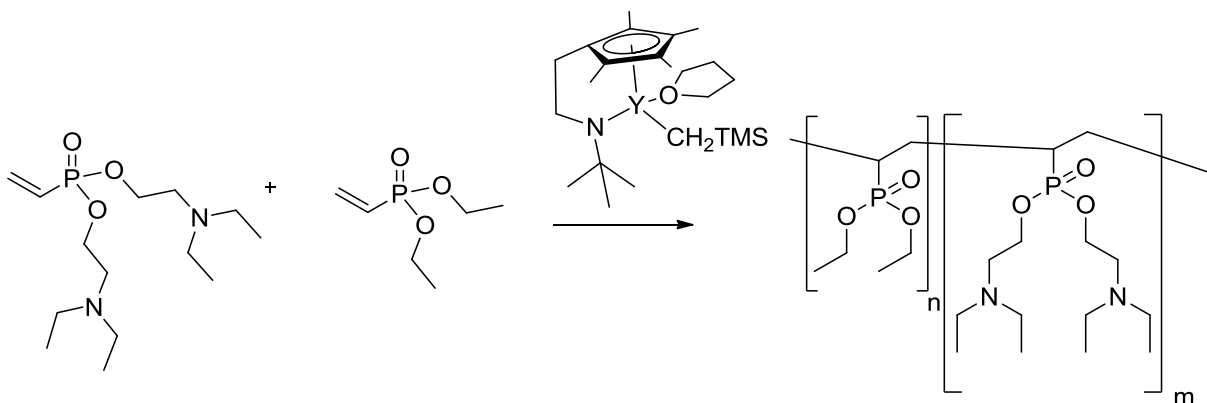
ESI-MS: *m/z* = 329.0 [M-Na]⁺

7.3.4 Polymerisationsexperimente

Homopolymerisation von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat.



Copolymerisation von Di(diethylaminoethyl)vinylphosphonat und Diethylvinylphosphonat.



Die Homo- bzw. Copolymerisation wird in Toluol mit einer Katalysator-Konzentration von 0.5 mg/mL durchgeführt. Der Katalysator wird bei Raumtemperatur (25 °C) gelöst. Anschließend werden die berechneten Mengen an Monomer unter Rühren hinzugeben. Nach der gewünschten Reaktionszeit (konstantes Rühren) wird die Polymerisation durch Zugabe von 0.5 mL Methanol terminiert. Das Toluol wird daraufhin unter Vakuum entfernt, das Polymer in Benzol vollständig gelöst und gefriergetrocknet.

Homopolymer:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 203 MHz) δ (ppm) = 33.50.

Copolymer:

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) = 0.79 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ des Monomers), 0.98-1.15 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{P}-$ des Polymerrückgrats), 1.35 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$ von DEVP), 1.64- 3.10 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{P}-$ des Polymerrückgrats), 2.21 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$) des Monomers, 3.22 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ des Monomers), 3.90 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ des Monomers), 4.28 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$ von DEVP).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 203 MHz) δ (ppm) = 33.46.

8 Literaturverzeichnis

1. NOAA, <http://research.noaa.gov/News/NewsArchive/LatestNews/TabId/684/ArtMID/1768/ArticleID/11153/Greenhouse-gas-benchmark-reached-.aspx>, Aufgerufen am 18.05.2015.
2. D. M. Etheridge, L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J. M. Barnola and V. I. Morgan, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**, 4115-4128.
3. E. Dlugokencky and P. Tans, www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/, Aufgerufen am 18.05.2015.
4. T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. M. B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley, *Climate Change 2013, The Physical Science Basis, Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, Sao Paulo, Delhi, Mexico City, 2013.
5. M. Finkenrath, J. Smith and D. Volk, *CCS Retrofit- Analysis of the Globally Installed Coal-Fired Power Plant Fleet*, International Energy Agency, Paris, 2012.
6. A. Yang and Y. Cui, *Global Coal Risk Assessment: Data Analysis and Market Research*, World Resources Institute, Washington, 2012.
7. **BMUB**, <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/un-klimakonferenzen/ergebnisse-der-un-klimakonferenzen/>, Aufgerufen am 18.05.2015.
8. *Abschlussklärung G7-Gipfel 7.-8. Juni 2015*, Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, Berlin, 2015.
9. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos and L. Maye, *Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, Sao Paulo, 2005.
10. R. S. Haszeldine, *Science*, 2009, **325**, 1647-1652.
11. J. Qexmann and A. Kather, *Post Combustion CO2-Abtrennung in Kraftwerken*, VGB PowerTech, Essen 2009.
12. D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 6058-6082.
13. SaskPower, http://www.saskpower.com/our-power-future/innovating-today-to-power-tomorrow/capturing-carbon-and-the-worlds-attention/?linkid=MM_capturing_carbon_worlds_attention, Aufgerufen am 20.05.2015.

14. G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652-1654.
15. R. H. Weiland, J. C. Dingman and D. B. Cronin, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1997, **42**, 1004-1006.
16. K. Goto, K. Yogo and T. Higashii, *Applied Energy*, 2013, **111**, 710-720.
17. J. Oexmann and A. Kather, *Energy Procedia*, 2009, **1**, 799-806.
18. J. M. Huck, L.-C. Lin, A. H. Berger, M. N. Shahrak, R. L. Martin, A. S. Bhowan, M. Haranczyk, K. Reuter and B. Smit, *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 4132-4146.
19. Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li and J. Li, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 653-661.
20. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chemical Reviews*, 2011, **112**, 724-781.
21. A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **51**, 1438-1463.
22. M. W. Hahn, M. Steib, A. Jentys and J. A. Lercher, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 13624-13634.
23. M. W. Hahn, M. Steib, A. Jentys and J. A. Lercher, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 4126-4135.
24. W. Lu, J. P. Sculley, D. Yuan, R. Krishna, Z. Wei and H.-C. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 7480-7484.
25. X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang and Y. Huang, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 6668-6681.
26. P. Schattling, F. D. Jochum and P. Theato, *Polymer Chemistry*, 2014, **5**, 25-36.
27. S. Lin and P. Theato, *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, **34**, 1118-1133.
28. A. Mersmann, M. Kind and J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer, 2005.
29. H. Klein, *Vorlesungsskript Technische Verfahrenstechnik 1*, Technische Universität München 2011.
30. H. Klein, *Vorlesungsskript Technische Verfahrenstechnik 2*, Technische Universität München, 2013.
31. ddbonline
<http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Water>, Accessed 15.06.2015.

32. A. L. Kohl and R. B. Nielsen, *Gas Purification (Fifth Edition)*, Gulf Professional Publishing, Houston, 1997.
33. W. Conway, X. Wang, D. Fernandes, R. Burns, G. Lawrance, G. Puxty and M. Maeder, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**, 14340-14349.
34. W. A. Eger, A. Genest, B. Rieger and N. Rösch, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1967-1973.
35. P. D. L. Werz, J. Kainz and B. Rieger, *Macromolecules*, 2015.
36. F. A. Chowdhury, H. Okabe, H. Yamada, M. Onoda and Y. Fujioka, *Energy Procedia*, 2011, **4**, 201-208.
37. M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, J. Falbe, F. Fetting, W. Keim and U. Onken, *Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der Technischen Chemie*, Wiley, 1999.
38. R. Treybal, E., *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill International Editors, 1981.
39. E. B. Rinker, S. S. Ashour and O. C. Sandall, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, **39**, 4346-4356.
40. G. F. Versteeg and W. Van Swaaij, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1988, **33**, 29-34.
41. J.-J. Ko, T.-C. Tsai, C.-Y. Lin, H.-M. Wang and M.-H. Li, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001, **46**, 160-165.
42. A. Penttilä, C. Dell’Era, P. Uusi-Kyyny and V. Alopaeus, *Fluid Phase Equilibria*, 2011, **311**, 59-66.
43. M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Muller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, *Nat Mater*, 2010, **9**, 101-113.
44. F. Liu and M. W. Urban, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 3-23.
45. X. A. Yoon and D. J. Burgess, *J Pharm Pharmacol*, 1997, **49**, 478-484.
46. M. J. Lawrence, S. M. Lawrence and D. J. Barlow, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 1997, **49**, 594-600.
47. Z. Sideratou, D. Tsiourvas and C. M. Paleos, *Langmuir*, 2000, **16**, 1766-1769.
48. T. Matsuyama and Y. Kawata, *Applied Physics Letters*, 2006, **88**, 123113.
49. K. Yuan, Z. Hu and Y. Li, *Applied Physics Letters*, 1999, **74**, 2233-2235.
50. M. Ishihara, K. Nakanishi, K. Ono, M. Sato, M. Kikuchi, Y. Saito, H. Yura, T. Matsui, H. Hattori, M. Uenoyama and A. Kurita, *Biomaterials*, 2002, **23**, 833-840.

51. S. Salzinger, *Expansion of Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization to New Monomers*, Dissertation, Technische Universität München, 2012.
52. D. Roy, W. L. A. Brooks and B. S. Sumerlin, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 7214-7243.
53. F. D. Jochum and P. Theato, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 7468-7483.
54. R. Koningsveld, W. H. Stockmayer and E. Nies, *Polymer Phase-Diagrams. A Textbook*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2001.
55. J. S. Scarpa, D. D. Mueller and I. M. Klotz, *Journal of the American Chemical Society*, 1967, **89**, 6024-6030.
56. K. Zhou, Y. Lu, J. Li, L. Shen, G. Zhang, Z. Xie and C. Wu, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8927-8931.
57. Y. Cao, N. Zhao, K. Wu and X. X. Zhu, *Langmuir*, 2009, **25**, 1699-1704.
58. O. Sedlacek, B. D. Monnery, S. K. Filippov, R. Hoogenboom and M. Hruby, *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, **33**, 1648-1662.
59. S. H. Yuk, S. H. Cho and S. H. Lee, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6856-6859.
60. Y. Maeda, *Langmuir*, 2001, **17**, 1737-1742.
61. C. d. I. H. Alarcon, S. Pennadam and C. Alexander, *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 276-285.
62. A. Blanazs, N. J. Warren, A. L. Lewis, S. P. Armes and A. J. Ryan, *Soft Matter*, 2011, **7**, 6399-6403.
63. H. G. Schild, *Progress in Polymer Science*, 1992, **17**, 163-249.
64. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, J. Wiley and Sons, New York, 1973.
65. B. Widom, P. Bhimalapuram and K. Koga, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 3085-3093.
66. S. Carter, B. Hunt and S. Rimmer, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4595-4603.
67. S. Rimmer, S. Carter, R. Rutkaite, J. W. Haycock and L. Swanson, *Soft Matter*, 2007, **3**, 971-973.
68. Z. M. O. Rzaev, S. Dinçer and E. Pişkin, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**, 534-595.
69. S. Aoshima and S. Kanaoka, in *Wax Crystal Control · Nanocomposites · Stimuli-Responsive Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, vol. 210, ch. 120, pp. 169-208.

70. E. Ayano and H. Kanazawa, *Journal of Separation Science*, 2006, **29**, 738-749.
71. J.-F. Lutz, Ö. Akdemir and A. Hoth, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 13046-13047.
72. D. Han, X. Tong, O. Boissière and Y. Zhao, *ACS Macro Letters*, 2011, **1**, 57-61.
73. D. Han, O. Boissiere, S. Kumar, X. Tong, L. Tremblay and Y. Zhao, *Macromolecules*, 2012, **45**, 7440-7445.
74. Y. Yang, A. J. Mijalis, H. Fu, C. Agosto, K. J. Tan, J. D. Batteas and D. E. Bergbreiter, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 7378-7383.
75. Y. Hoshino, K. Imamura, M. Yue, G. Inoue and Y. Miura, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 18177-18180.
76. M. Yue, Y. Hoshino, Y. Ohshiro, K. Imamura and Y. Miura, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 2654-2657.
77. X. Jiang, C. Feng, G. Lu and X. Huang, *ACS Macro Letters*, 2014, **3**, 1121-1125.
78. W. Saenger, *Angewandte Chemie*, 1980, **92**, 343-361.
79. J. Szejtli, *Chemical Reviews*, 1998, **98**, 1743-1754.
80. G. Wenz, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1994, **33**, 803-822.
81. http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/cyde/info/01_manufacture_cy.htm, Aufgerufen am 25.06.2015.
82. A. Harada, A. Hashidzume, H. Yamaguchi and Y. Takashima, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 5974-6023.
83. E. M. M. Del Valle, *Process Biochemistry*, 2004, **39**, 1033-1046.
84. I. Tabushi, Y. Kiyosuke, T. Sugimoto and K. Yamamura, *Journal of the American Chemical Society*, 1978, **100**, 916-919.
85. M. V. Rekharsky and Y. Inoue, *Chemical Reviews*, 1998, **98**, 1875-1918.
86. A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, 1990, **23**, 2821-2823.
87. P. Liu, C. Chipot, X. Shao and W. Cai, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 17913-17918.
88. H. S. Choi, T. Ooya, S. C. Lee, S. Sasaki, M. Kurisawa, H. Uyama and N. Yui, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6705-6710.

89. S. C. Lee, H. S. Choi, T. Ooya and N. Yui, *Macromolecules*, 2004, **37**, 7464-7468.
90. C. D. G. Abueva and B.-T. Lee, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, **64**, 294-301.
91. J. Tan, R. A. Gemeinhart, M. Ma and W. Mark Saltzman, *Biomaterials*, 2005, **26**, 3663-3671.
92. J.-H. Seo, R. Matsuno, M. Takai and K. Ishihara, *Biomaterials*, 2009, **30**, 5330-5340.
93. J. Ellis, M. Anstice and A. D. Wilson, *Clinical Materials*, 1991, **7**, 341-346.
94. J. Ellis and A. D. Wilson, *Dental Materials*, 1992, **8**, 79-84.
95. V. H. W. Khouw-Liu, H. M. Anstice and G. J. Pearson, *Journal of Dentistry*, 1999, **27**, 351-357.
96. M. R. Berber, T. Fujigaya and N. Nakashima, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 567-571.
97. M. Yamada and I. Honma, *Polymer*, 2005, **46**, 2986-2992.
98. S.-I. Lee, K.-H. Yoon, M. Song, H. Peng, K. A. Page, C. L. Soles and D. Y. Yoon, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 115-122.
99. D. Lanzinger, S. Salzinger, B. S. Soller and B. Rieger, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**, 1703-1712.
100. M. Banks, J. R. Ebdon and M. Johnson, *Polymer*, 1993, **34**, 4547-4556.
101. A. H. Ford-Moore and J. H. Williams, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1947, 1465-1467.
102. G. M. Kosolapoff, *Journal of the American Chemical Society*, 1948, **70**, 1971-1972.
103. W. Gerrard and W. J. Green, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1951, 2550-2553.
104. A. K. Bhattacharya and G. Thyagarajan, *Chemical Reviews*, 1981, **81**, 415-430.
105. M. Leute, *Macromolecules with Phosphorus Functionalities*, Doktorarbeit, Universität Ulm, 2007.
106. T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro and T. Agawa, *Synthesis*, 1981, **1981**, 56-57.
107. M. Kalek and J. Stawinski, *Organometallics*, 2007, **26**, 5840-5847.
108. M. Kalek, A. Ziadi and J. Stawinski, *Organic Letters*, 2008, **10**, 4637-4640.

109. B. S. Soller, *Rare Earth Metal Mediated Group Transfer Polymerization - Optimization of Initiation, Steric crowding and Application to New Monomers*, Masterarbeit, Technische Universität München, 2013.
110. J. E. Dengler, *Neue Homopolymere aus Vinylphosphonaten*, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2007.
111. J. Gloede and H. Gross, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1985, **54**, 1441-1446.
112. R. M. Pike and R. A. Cohen, *Journal of Polymer Science*, 1960, **44**, 531-538.
113. S. V. Shulyndin, A. L. Yakov and B. E. Ivanov, *Russian Chemical Reviews*, 1981, **50**, 865.
114. B. Bingöl, G. Hart-Smith, C. Barner-Kowollik and G. Wegner, *Macromolecules*, 2008, **41**, 1634-1639.
115. T. Sato, M. Hasegawa, M. Seno and T. Hirano, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**, 3746-3752.
116. S. Salzinger and B. Rieger, *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, **33**, 1327-1345.
117. M. H. Bride, W. A. W. Cummings and W. Pickles, *Journal of Applied Chemistry*, 1961, **11**, 352-357.
118. C. Blomberg, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1972, **45**, 1-137.
119. T. Wagner, A. Manhart, N. Deniz, A. Kaltbeitzel, M. Wagner, G. Brunklaus and W. H. Meyer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, **210**, 1903-1914.
120. D. M. Paisley and C. S. Marvel, *Journal of Polymer Science*, 1962, **56**, 533-538.
121. U. B. Seemann, J. E. Dengler and B. Rieger, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 3489-3491.
122. B. S. Soller, N. Zhang and B. Rieger, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, **215**, 1946-1962.
123. H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake and A. Nakamura, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 4908-4910.
124. S. Collins and D. G. Ward, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 5460-5462.
125. E. Y. X. Chen, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 5157-5214.
126. N. Zhang, S. Salzinger, F. Deubel, R. Jordan and B. Rieger, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 7333-7336.

127. J. Kehrle, I. M. D. Höhle, Z. Yang, A.-R. Jochem, T. Helbich, T. Kraus, J. G. C. Veinot and B. Rieger, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 12494-12497.
128. S. Salzinger, B. S. Soller, A. Plikhta, U. B. Seemann, E. Herdtweck and B. Rieger, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 13030-13040.
129. G. W. Rabe, H. Komber, L. Häussler, K. Kreger and G. Lattermann, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1178-1181.
130. S. Tomasi, H. Weiss and T. Ziegler, *Organometallics*, 2006, **25**, 3619-3630.
131. N. Zhang, S. Salzinger and B. Rieger, *Macromolecules*, 2012, **45**, 9751-9758.
132. T. Kelen and F. Tüds, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1975, **9**, 1-27.
133. H. Kim, S. Lee, M. Noh, S. H. Lee, Y. Mok, G.-w. Jin, J.-H. Seo and Y. Lee, *Polymer*, 2011, **52**, 1367-1374.
134. Carroll J., Slupsky J. and M. A., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1991, **20**, 1201-1209.
135. X. Gui, Z. Tang and W. Fei, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, **56**, 2420-2429.
136. A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li and T. Kissel, *Journal of Controlled Release*, 2000, **69**, 309-322.
137. BASF, http://www.basf.com/group/corporate/de_DE/brand/LUPASOL, Aufgerufen am 17.08.2014.
138. D. R. Holycross and M. Chai, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6891-6897.
139. J. Kainz, P. D. L. Werz, C. Troll and B. Rieger, *RSC Advances*, 2015, **5**, 9556-9560.
140. Y. Furusho and T. Endo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, **51**, 3404-3411.
141. T.-L. Neoh, H. Yoshii and T. Furuta, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2006, **56**, 125-133.
142. IFA, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010500.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010500.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), Aufgerufen am 2.7.2015.
143. M. A. Pudovik, S. A. Terent'eva, L. K. Kibardina and A. N. Pudovik, *Russ J Gen Chem*, 2006, **76**, 714-719.
144. H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling and F. Ekkehard Hahn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1995, **621**, 341-345.

145. S. Salzinger, U. B. Seemann, A. Plikhta and B. Rieger, *Macromolecules*, 2011, **44**, 5920-5927.
146. H. M. L. Lambermont-Thijs, R. Hoogenboom, C.-A. Fustin, C. Bomal-D'Haese, J.-F. Gohy and U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**, 515-522.
147. L. T. T. Trinh, H. M. L. Lambermont-Thijs, U. S. Schubert, R. Hoogenboom and A.-L. Kjøniksen, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4337-4345.
148. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *Journal of the American Chemical Society*, 1944, **66**, 1594-1601.
149. M. Tagliazucchi, F. J. Williams and E. J. Calvo, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 9004-9006.
150. H.-J. Schneider, F. Hacket, V. Rüdiger and H. Ikeda, *Chemical Reviews*, 1998, **98**, 1755-1786.
151. P. Jansa, A. Holy, M. Dracinsky, O. Baszczynski, M. Cesnek and Z. Janeba, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 882-888.
152. F. M. Kharrasova, G. I. Rakhimova, T. V. Zyкова and R. A. Salakhutdinov, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1973 **43**, 1930-1934.
153. L. Maier, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1990, **47**, 465-470.