

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Summary .....</b>	<b>5</b>
<b>3 Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>4 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>11</b>
4.1 Einführung in die Welt der Biopolymere.....	11
4.1.1 Definition und Marktinteresse für Biopolymere .....	11
4.1.2 Arten von Biopolymeren und die Eigenschaftsprofile von PLA und PHB.....	13
4.2 Polymerisation von Biopolymeren.....	17
4.2.1 Copolymere .....	17
4.2.2 Konfiguration von Polymeren .....	20
4.2.3 Ionische, koordinative und ringöffnende Polymerisation .....	21
4.2.4 Synthese des Dilactids und der Blockcopolymere .....	23
4.3 Extrusion und Compoundierung .....	25
4.3.1 Allgemeine Grundlagen zur Extrusion und zum Spritzgießen.....	25
4.3.2 Additive für die Compoundierung und Mischbarkeit von Polymeren .....	29
4.3.3 Thermodynamik von Compounds .....	30
4.4 Methoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften .....	31
4.4.1 Bestimmung der Shore-Härte .....	31
4.4.2 Thermische Methoden .....	31
4.4.3 Mechanische Methoden .....	33
4.4.4 Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit .....	34
<b>5 Stand des Wissens und der Technik .....</b>	<b>36</b>
5.1 Stand des Wissens.....	36
5.1.1 Umesterung von PLA .....	36
5.1.2 Copolymerisation von PLA .....	37
5.1.3 Compoundierung von PLA.....	41
5.1.4 Compoundierung von PHB .....	52
5.2 Stand der Technik .....	53
5.2.1 Weichmachung von PLA .....	53
5.2.2 Weichmachung von PHB .....	58
<b>6 Problemstellung .....</b>	<b>60</b>
<b>7 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>62</b>
7.1 Weichmachungsmethoden und Screening von Weichmachern .....	62
7.2 Copolymerisation von PLA .....	67
7.2.1 Synthese des Dilactids und der Titaninitiatoren .....	67
7.2.2 Polymerisation der Homopolymere und des Copolymers PLA- <i>co</i> -PCL .....	70
7.2.3 Reproduktion der Copolymerisation von Dilactid mit $\epsilon$ -Caprolacton.....	81
7.3 Compoundierung von Biopolymeren.....	86
7.3.1 Compoundierung von PLA.....	86
7.3.1.1 Einsatz von Estern als Weichmacher .....	87
7.3.1.2 Einsatz von Alkoholen, hydrierten Olefinoligomeren & Sulfonaten als Weichmacher .....	96
7.3.1.3 Volumenkontraktion und Weichmachermigration aus PLA-Compounds .....	102

---

7.3.2 Compoundierung von PHB .....	104
7.3.2.1 Einsatz von Estern als Weichmacher .....	104
7.3.2.2 Einsatz von Alkoholen, hydrierten Olefinoligomeren & Sulfonaten als Weichmacher .....	110
7.3.2.3 Volumenkontraktion und Weichmachermigration aus PHB-Compounds .....	115
7.3.3 Vergleich der Weichmachung von PLA und PHB .....	117
7.4 Verarbeitbarkeit von PHB-Compounds .....	118
7.4.1 Verarbeitung von PHB-Blends in einen Kronenkorken und dessen Optimierung ..	118
7.4.2 Serienproduktion eines PHB-Dichtungsmaterials auf einer Versuchsstempelanlage ..	124
7.5 Untersuchung der Tauglichkeit ausgewählter PHB-Blends als Dichtungsmaterial ..	126
7.5.1 Druckhaltung ausgewählter PHB-Compounds .....	126
7.5.2 Sauerstoffdurchlässigkeit ausgewählter PHB-Compounds .....	130
7.5.3 Sensorik ausgewählter PHB-Compounds .....	131
7.5.4 Zusammenfassung der Praxistests .....	135
7.6 Polymerabbau durch Extrusion .....	136
<b>8 Ausblick .....</b>	<b>142</b>
<b>9 Experimenteller Teil .....</b>	<b>145</b>
9.1 Einführung .....	145
9.2 Umesterung von PLA mit PCL .....	146
9.3 Reaktor- <i>Set Up</i> und Geometrie des Rührorgans .....	147
9.4 Copolymerisation von PLA .....	148
9.4.1 Trocknung von Lösungsmitteln und Monomeren .....	148
9.4.2 Synthese des Dilactids .....	148
9.4.3 Initiatorsynthese für die Copolymerisation von Dilactid mit $\epsilon$ -Caprolacton .....	149
9.4.4 Homopolymerisation von PLA .....	150
9.4.5 Homopolymerisation von PCL .....	150
9.4.6 Copolymerisation von Dilactid mit $\epsilon$ -Caprolacton .....	151
9.5 Compoundierung von Biopolymeren .....	151
9.5.1 Verwendete Weichmacher .....	151
9.5.2 Compoundierung von PLA .....	154
9.5.3 Compoundierung von PHB .....	156
9.6 Verarbeitbarkeit von PHB-Compounds .....	157
9.6.1 Verarbeitung von PHB-Blends in einen Kronenkorken und dessen Optimierung ..	158
9.6.2 Serienproduktion eines PHB-Dichtungsmaterials auf einer Versuchsstempelanlage ..	160
9.7 Vermahlbarkeit von PLA und PHB .....	161
9.8 Analyse von PCL, PLA, PLA-Copolymeren, PHB und Compounds .....	162
9.8.1 Infrarotspektroskopie .....	162
9.8.2 Mikrowellentrocknung .....	162
9.8.3 Elementaranalyse .....	162
9.8.4 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie .....	163
9.8.5 Gelpermeationschromatographie .....	163
9.8.6 High Pressure Liquid Chromatography .....	164
9.9 Methoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften .....	164
9.9.1 Messung der Shore-Härte, Volumenkontraktion und Migration von Shore-Platten ..	164
9.9.2 Thermische Methoden .....	165
9.9.3 Mechanische Methoden .....	166
9.9.4 Messung der Druckhaltung .....	167
9.9.5 Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit .....	168
9.9.6 Bestimmung der Sensorik .....	168

---

<b>10 Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>170</b>
<b>11 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>176</b>
<b>A Anhang.....</b>	<b>I</b>
A.1 Verwendete Geräte.....	I
A.2 Verwendete Programme.....	VI
A.3 Stand der Technik – Recherche beim DPMA.....	VI
A.4 Parameter für die Umesterung von PLA mit PCL .....	VIII
A.5 Parameter für die Synthese des Dilactids.....	IX
A.6 Parameter für die Synthese des Liganden Aminodiol.....	IX
A.7 Parameter für die Copolymerisation von Dilactid mit $\epsilon$ -Caprolacton .....	X
A.8 Parameter für die Compoundierung von PLA .....	XI
A.9 Parameter für die Compoundierung von PHB .....	XVI
A.10 Kalibrierung des Temperaturreglers vom Reaktor- <i>Set Up</i> .....	XX
A.11 Temperaturprofile und Extrusionsparameter aller Compounds.....	XXI
A.12 Spritzgießparameter für PLA-Compounds .....	XXIII
A.13 Spritzgießparameter für PHB-Compounds .....	XXVI
A.14 Umesterung von Polymeren – Theoretische Grundlagen .....	XXIX
A.15 Umesterung von PLA – Ergebnisse .....	XXX
A.15.1 Umesterung von PLA mit PCL .....	XXX
A.15.2 Reproduktion der Umesterung von PLA mit PCL .....	XXXVII
A.15.3 Ansatzvergrößerung der Umesterung von PLA mit PCL.....	XXXIX
A.16 IR-Spektren aller Umesterungen von PLA mit PCL .....	XLII
A.17 NMR-Spektren einer beispielhaften Umesterung von PLA mit PCL.....	XLIII
A.18 Bestimmung der Molmassen von den Umesterungsprodukten.....	XLIV
A.19 IR-Spektren aller Copolymeren PLA- <i>co</i> -PCL .....	XLV
A.20 NMR-Spektren der Initiatorsynthese und Copolymerisation von LA mit CL .....	XLVI
A.21 Bestimmung der Blocklänge von PLA und PCL im Copolymeren .....	LXIV
A.22 Bestimmung des Massenanteils von Milchsäure in der Reaktionsflüssigkeit .....	LXV
A.23 Bestimmung der Schmelzendichte von PLA und PHB .....	LXVI
A.24 Bestimmung der Schmelzviskosität von PLA bei 190 °C .....	LXVI
A.25 Compoundierung von PLA mit polymeren Weichmachern .....	LXVII
A.26 Compoundierung von PHB mit polymeren Weichmachern .....	LXXIV
A.27 Vergleich der Methoden zur Weichmachung von PLA .....	LXXXI
A.28 HPLC-Messung vom Mineralwasser des PHB-D-Sorbitol-Compounds .....	LXXXII
A.29 Vermahlbarkeit von PLA und PHB .....	LXXXIII