

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
2 Summary	5
3 Einleitung	9
4 Theoretische Grundlagen.....	11
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
5 Stand des Wissens und der Technik	36
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
6 Problemstellung	60
7 Ergebnisse und Diskussion	62
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-co-PCL	70
7.2.3 Reproduktion der Copolymerisation von Dilactid mit ϵ -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
8	Ausblick.....	142
9	Experimenteller Teil	145
9.1	Einführung.....	145
9.2	Umesterung von PLA mit PCL	146
9.3	Reaktor-Set Up 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 ϵ -Caprolacton.....	149
9.4.4	Homopolymerisation von PLA	150
9.4.5	Homopolymerisation von PCL	150
9.4.6	Copolymerisation von Dilactid mit ϵ -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

10 Verwendete Chemikalien	170
11 Literaturverzeichnis	176
A Anhang.....	I
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 ϵ -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 Copolymere 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