

# Synthese und Evaluierung neuer Stabilisatoren für Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation  
von  
**Jannik Mayer**

Erstgutachter: Prof. Dr. Rudolf Pfaendner  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2024

---

---

**Tag der Einreichung: 27.02.2024**

**Tag der mündlichen Prüfung: 15.04.2024**

Mayer, Jannik: Synthese und Evaluierung neuer Stabilisatoren für Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-273238

Tag der mündlichen Prüfung: 15.04.2024

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2019 bis Oktober 2022 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rudolf Pfaendner am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in der Abteilung Additivierung durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

#### Posterbeiträge

---

J. Mayer, E. Metzsch-Zilligen, R. Pfaendner

**“Novel polymeric antioxidants for polyolefins using eugenol as biogenic building block”**

EPF European Polymer Congress, 26.6.2022-1.7.2022, Prag, Tschechische Republik

J. Mayer, E. Metzsch-Zilligen, R. Pfaendner

**“Novel biogenic antioxidants for polymers using eugenol as building block”**

Materials Science and Engineering Congress, 27.9.2022-29.9.2022, Darmstadt, Deutschland

#### Publikationen

---

Jannik Mayer; Elke Metzsch-Zilligen; Rudolf Pfaendner

**Novel multifunctional antioxidants for polymers using eugenol as biogenic building block**

In: Polym. Degrad. Stab. **2022**, 200, 109954.

Jannik Mayer; René Steinbrecher; Elke Metzsch-Zilligen; Rudolf Pfaendner

**Antioxidant Activity of Biogenic Cinnamic Acid Derivatives in Polypropylene**

In: Polymers **2023**, 15, 3621.

#### Patentanmeldungen

---

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2021). *Verwendung von substituierten Zimtsäureestern als Stabilisatoren für organische Materialien, stabilisiertes organisches Material, Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien, spezifische Zimtsäureester* (DE102020203987A1). Deutsches Patent- und Markenamt.

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2021). *Use of substituted cinnamic acid esters as stabilisers for organic materials, stabilised organic material, method for stabilising organic materials and specific cinnamic acid esters* (WO2021191078A1). Weltorganisation für geistiges Eigentum.

---

---

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2021). *Verwendung von Hydroxyzimtsäuresalzen zur Stabilisierung von organischen Materialien, stabilisiertes organisches Material, Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien, spezifische Stabilisatoren sowie Stabilisatorzusammensetzungen* (DE102020203988A1). Deutsches Patent- und Markenamt.

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2021). *Use of hydroxycinnamic acid salts for stabilising organic materials, stabilised organic material, method for stabilising organic materials, specific stabilisers and stabiliser compositions* (WO2021191364A1). Weltorganisation für geistiges Eigentum.

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2022). *Verwendung von Eugenol-Derivaten als Stabilisatoren, organisches Material sowie Eugenol-Derivate* (DE102020128803A1). Deutsches Patent- und Markenamt.

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2022). *Use of eugenol derivatives as stabilizers, organic material and eugenol derivatives* (WO2022090566A1). Weltorganisation für geistiges Eigentum.

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2022). *Verwendung von mindestens einer Schwefel enthaltenden Aminosäure zur Stabilisierung von thermoplastischen Kunststoff-Recyclaten, stabilisiertes thermo-plastisches Kunststoffrecyclat, Stabilisatorzusammensetzung, Masterbatch sowie Formmasse bzw. Formteil* (DE102021205168A1). Deutsches Patent- und Markenamt.

R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, J. Mayer (2022). *Use of at least one sulfur containing amino acid for stabilizing recycled thermoplastics, stabilized recycled thermoplastics, stabilizer composition, masterbatch and molding compound or molded part* (WO2022243354A1). Weltorganisation für geistiges Eigentum.

---

---

---

## Danksagung

---

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Rudolf Pfaendner* für die Ermöglichung der Promotion am Fraunhofer LBF bedanken. Vielen Dank für die zukunftsorientierte und spannende Aufgabenstellung! Darüber hinaus möchte ich mich für die fachlichen Anregungen und inspirierenden Hilfestellungen bedanken, die häufig in einer gewinnbringenden Idee resultierten und zu einem wesentlichen Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Ausdrücklich will ich mich auch dafür bedanken, dass Sie mir den Besuch der beiden Konferenzen ermöglicht haben.

Weiterhin möchte ich mich Frau *Dr. Elke Metzsch-Zilligen* für die Betreuung der Arbeit bedanken. Außerdem möchte ich mich für ihr stets offenes Ohr und die unterstützenden Gespräche sowie Tipps bedanken, die letztendlich in der Lösung verschiedener Probleme mündeten. Bei *Heiko Aschenbach*, *Thomas Driever* und *Katrin Markus* möchte ich mich für die entspannte Arbeitsatmosphäre im Labor N40, den großartigen kollegialen Zusammenhalt und die vielen Fachgespräche, die weit über chemische Themen hinausgingen, bedanken. Bei *Jannik Hallstein* und *Matthias Polidar* möchte ich mich für zahlreiche Tipps, gerade im Hinblick auf die Kunststoffverarbeitung und -analyse, bedanken. Ebenso möchte ich mich bei *Erik Westphal* für einige Hilfestellungen hinsichtlich der Materialanalyse bedanken. Unerwähnt sollen hier auch nicht der Rest der Gruppe Additivierung und Dauerhaftigkeit bleiben, nämlich *Dr. Michael Großhauser*, *Dr. Simon Gölden*, *Dominic Völler*, *Greta Neddenriep* und *Pia Klingenberg*, die ebenfalls entscheidend zu der überaus angenehmen Arbeitsatmosphäre und dem starken kollegialen Zusammenhalt beigetragen haben. Bei *Dr. Johannes Fischer* möchte ich mich des Weiteren für die Einweisung und Unterweisung in verschiedenste Synthesetechniken bedanken. Bei *Dr. Matthias Wittemann* möchte ich mich für das Messen von GPC-Proben und den fußballfachspezifischen Austausch bedanken. Ein großer Dank gilt hier auch *Dr. Frank Malz* für die Unterstützung bei der Präparation und dem Messen von TEM-Proben. Bedanken möchte ich mich auch noch einmal bei *Martina Plank* für das Messen von GPC-Proben und ihre Unterstützung im Zuge der Betreuung des makromolekularen Grundpraktikums.

Weiterhin möchte ich *Dominik Neufeld*, *Nicolas Leander Stoffregen*, *René Steinbrecher* und *Tristan Fabius Jorin Wagener* danken, die durch ihre Abschlussarbeiten und Vertiefungspraktika wesentlich zu dem Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Zum Schluss sollen die Menschen, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre, nicht unerwähnt bleiben. Meiner Freundin *Sabine* danke ich für die Messung von Röntgenpulverdiffraktogrammen, aber vor allem für ihre Liebe und Unterstützung während meines Studiums und der Promotion. Du hast es geschafft mich gerade in den stressigen Phasen immer wieder zu erden. Weiterhin möchte ich mich vor

---

allem bei meiner Familie bedanken, ohne deren finanzielle und emotionale Unterstützung das Studium und Promotion nicht möglich gewesen wäre.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

|   |    |
|---|----|
| Danksagung  |    |
| I Abkürzungsverzeichnis   | iv |
| 1.....Einleitung  | 1  |
| 2.....Theoretische Grundlagen   | 3  |
| 2.1. Alterung von Kunststoffen  | 3  |
| 2.2. Oxidation von Polymeren  | 4  |
| 2.2.1. Alterungsverhalten von Polypropylen  | 7  |
| 2.2.2. Alterungsverhalten von Polymilchsäure  | 10 |
| 2.3. Antioxidantien   | 13 |
| 2.3.1. Phenolische Stabilisatoren   | 17 |
| 2.3.2. Multifunktionelle Stabilisatoren   | 21 |
| 2.3.3. Polymere Stabilisatoren  | 24 |
| 2.3.4. Stabilisatoren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen   | 28 |
| 2.4. Grundlagen ausgewählter Prüfverfahren  | 35 |
| 2.4.1. Bestimmung der antioxidativen Wirkung mittels des 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl-(DPPH)-Radikals         | 35 |
| 2.4.2. Mikroextruder-Untersuchungen   | 37 |
| 2.4.3. Oxidationsinduktionszeit   | 38 |
| 2.4.4. Schmelzevolumenfließrate   | 40 |
| 2.4.5. Mechanische Eigenschaften  | 40 |
| 3.....Zielsetzung und Motivation  | 43 |
| 4.....Auswertung  | 47 |
| 4.1. Synthese von Stabilisatoren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen  | 47 |
| 4.1.1. Synthese der anorganischen Ferulate  | 47 |
| 4.1.2. Synthese der organischen Ferulate  | 50 |
| 4.1.3. Synthese niedermolekularer Catechol-Thioether  | 54 |
| 4.1.4. Synthese makromolekularer Catechol-Thioether   | 57 |
| 4.2. <i>Differential scanning calorimetry</i> (DSC)   | 65 |
| 4.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)   | 66 |
| 4.4. Untersuchung der antiradikalischen Eigenschaften mittels DPPH-Prüfung                                      | 70 |
| 4.5. Untersuchung der prozessstabilisierenden Eigenschaften mittels Mikroextruder-Untersuchungen                | 77 |
| 4.5.1. Untersuchung der prozess- und schmelzestabilisierenden Wirkung in PP                                     | 77 |
| 4.5.2. Untersuchung der prozess- und schmelzestabilisierenden Wirkung in PLA                                    | 82 |
| 4.5.3. Einfluss des Moleküldesigns der Zimtsäurederivate auf prozess- und schmelzestabilisierende Eigenschaften | 84 |
| 4.6. Einfluss der Strukturen auf die Oxidationsinduktionszeit   | 86 |
| 4.6.1. Bestimmung der Stabilisatoreffektivität vor der Alterung   | 86 |
| 4.6.2. Bestimmung der Stabilisatorabbauraten während der Alterung   | 87 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.7.    | Untersuchung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung durch die Bestimmung rheologischer und mechanischer Kennwerte  | 90  |
| 4.7.1.  | Untersuchung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung anhand der Schmelzevolumenfließrate (MVR)  | 90  |
| 4.7.2.  | Untersuchung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung anhand von Zugversuchen  | 92  |
| 4.8.    | Wirkungsweise und Mechanismusbetrachtung  | 94  |
| 4.8.1.  | Untersuchung mechanistischer Details anhand der Modells substanz Squalan  | 95  |
| 4.8.2.  | Untersuchung mechanistischer Details anhand von Hochtemperatur-NMR Messungen  | 100 |
| 4.9.    | Untersuchung der Morphologie der Catechol-Thioether in Polypropylen   | 104 |
| 5.....  | Zusammenfassung und Ausblick  | 109 |
| 6.....  | Experimentalteil  | 113 |
| 6.1.    | Allgemeine Arbeitstechniken   | 113 |
| 6.2.    | Analytische Charakterisierungsmethoden  | 113 |
| 6.3.    | Vorbereitung der Reagenzien   | 115 |
| 6.4.    | Allgemeine Arbeitsvorschriften  | 116 |
| 6.4.1.  | Synthese des Natriumferulats  | 116 |
| 6.4.2.  | Synthese des Zinkferulats   | 116 |
| 6.4.3.  | Synthese des Methylferulats   | 117 |
| 6.4.4.  | Synthese des Octadecylferulats  | 118 |
| 6.4.5.  | Synthese des Tetraethylenglykoldiferulats   | 119 |
| 6.4.6.  | Hydrierung des Ferulasäuremethylesters  | 119 |
| 6.4.7.  | Synthese des Octadecyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoats  | 120 |
| 6.4.8.  | Synthese des Sinapinsäuremethylesters   | 121 |
| 6.4.9.  | Hydrierung des Sinapinsäuremethylesters   | 122 |
| 6.4.10. | Synthese des Octadecyl 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanoats  | 123 |
| 6.4.11. | Schützung von Eugenol mit Triethylsilan   | 124 |
| 6.4.12. | Synthese des Triethylsilyl-geschützten 4-(3-Octadecylthio)propylbenzen-1,2-diols  | 124 |
| 6.4.13. | Entschützung zum 4-(3-Octadecylthio)propylbenzen-1,2-diol   | 125 |
| 6.4.14. | Synthese des Triethylsilyl-geschützten Butan-1,4-diyl bis(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)acetat)s   | 126 |
| 6.4.15. | Entschützung zum Butan-1,4-diyl bis(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)acetat)  | 126 |
| 6.4.16. | Synthese des (3 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-Hexahydrofuro[3,2- <i>b</i> ]furan-3,6-diyl bis(3-mercaptopropanoat)s  | 127 |
| 6.4.17. | Synthese des Triethylsilyl-geschützten (3 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-Hexahydrofuro[3,2- <i>b</i> ]furan-3,6-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)s             | 128 |
| 6.4.18. | Entschützung zum (3 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-Hexahydrofuro[3,2- <i>b</i> ]furan-3,6-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)                                    | 128 |
| 6.4.19. | Synthese des Triethylsilyl-geschützten 2,2-Bis(((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)s | 129 |
| 6.4.20. | Entschützung zum 2,2-Bis(((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)                        | 130 |
| 6.4.21. | Thiol-en-Reaktion von Mercaptoethanol mit dem Triethylsilyl-geschützten Eugenol   | 131 |
| 6.4.22. | Synthese des 2-((3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats   | 132 |

---

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 6.4.23. | Synthese des Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s                              | 133 |
| 6.4.24. | Synthese des Poly(stearylmethacrylat-co-2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s        | 134 |
| 6.5.    | Spektrometrische Prüfung der antioxidativen Aktivität mittels des 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl-Radikals | 135 |
| 6.6.    | Untersuchung der prozessstabilisierenden Eigenschaften mittels Mikroextrusion                            | 135 |
| 6.7.    | Einarbeitung und Probenpräparation   | 136 |
| 6.7.1.  | Compoundierung   | 136 |
| 6.7.2.  | Extrusionsbedingungen  | 137 |
| 6.7.3.  | Spritzgussbedingungen  | 138 |
| 7.....  | Abbildungs- und Schemataverzeichnis  | 139 |
| 7.1.    | Abbildungsverzeichnis  | 139 |
| 7.2.    | Schemataverzeichnis  | 144 |
| 8.....  | Tabellenverzeichnis  | 150 |
| 9.....  | Quellen  | 152 |
| 10. ..  | Anhang   | 161 |
| 11. ..  | Erklärung  |     |
| 11.1.   | Erklärung zur Dissertation   |     |

---

## I Abkürzungsverzeichnis

---

|                 |  |
|-----------------|--|
| $A_0$           | Anfangsabsorptionswert der DPPH-Lösung   |
| $A_t$           | Absorptionswert $t$ min nach der Zugabe einer Antioxidans-Lösung zur DPPH-Lösung   |
| ABTS            | 2,2'-Azino-di(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)                                  |
| ADMET           | Acyclischer Dienmetathese  |
| AIBN            | Azobis(isobutyronitril)  |
| $Al(OC_6H_5)_3$ | Aluminiumphenoxid  |
| AO-3            | 3-(3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäureoctadecylester         |
| AO-10           | Triethylenglycol-bis-(3- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat    |
| AO-13           | 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol    |
| AO-18           | Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] |
| AO-22           | 4,4'-Thiobis(2- <i>tert.</i> -butyl-5-methylphenol)                                |
| AO-24           | 2-Methyl-4,6-bis(octylsulfanylmethyl)phenol  |
| AO-25           | 2,2'-Thiodiethylen bis[3-(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]   |
| BAPO            | Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid                                   |
| BdBtgEug        | Butan-1,4-diyl bis(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)acetat)                  |
| BHA             | Butylhydroxyanisol   |
| BHT             | Butylhydroxytoluol   |
| $c_{AO}$        | Konzentration der ethanolischen Antioxidans-Lösung                                 |
| $c_{DPPH}$      | Konzentration der ethanolischen DPPH-Lösung  |
| CAL-B           | Candida antarctica Lipase B  |
| $D$             | Dispersität  |
| Da              | Dalton   |
| DBTO            | Dibutylzinnoxid  |
| DCC             | Dicyclohexylcarbodiimid  |

|                        |  |
|------------------------|--|
| DCM                    | Dichlormethan  |
| DMAP                   | 4-(Dimethylamino)pyridin   |
| DPPH                   | 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl   |
| DSC                    | <i>Differential Scanning Calorimetry</i>   |
| DTG                    | Differentielle Thermogravimetrie   |
| $\varepsilon$          | Dehnung  |
| $E_A$                  | zur Oxidationsinduktion des Polymers notwendige Aktivierungsenergie  |
| $\varepsilon_{B,norm}$ | normierte Bruchdehnung   |
| EA                     | Elementaranalyse   |
| $EC_{50}$              | <i>Effective Concentration 50</i>  |
| $Et_2O$                | Diethylether   |
| EtOH                   | Ethanol  |
| f                      | Abbaurate  |
| FaSa                   | Octadecylferulat   |
| FTIR                   | Fourier-Transformations-Infrarot   |
| GPC                    | Gel-Permeations-Chromatographie  |
| $H_2$                  | Wasserstoff  |
| HDPE                   | <i>High Density Polyethylen</i>  |
| hyd FaSa               | hydriertes Derivat des Octadecylferulats   |
| hyd SinSa              | hydriertes Derivat des Octadecylsinapinats   |
| $I_0$                  | aus $^1H$ -NMR bestimmter Integralwert der vinylicchen Protonen zum Reaktionsbeginn                                |
| $I_{MMEug}$            | Integralwert der Protonen des 2-((3-(3,4-Dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat im $^1H$ -NMR des Copolymers |
| $I_{SMM}$              | Integralwert der Protonen des Stearylmethacrylats im $^1H$ -NMR des Copolymers                                     |
| $I_t$                  | aus $^1H$ -NMR bestimmter Integralwert der vinylicchen Protonen zum Zeitpunkt t der Reaktion                       |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| In-H                           | H-Donor   |
| IR                             | Infrarot  |
| IsoSHEug                       | (3 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-Hexahydrofuro[3,2- <i>b</i> ]furan-3,6-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)   |
| k                              | Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffabstraktionsreaktion eines Peroxyradikals aus einer aliphatischen Polymerkette   |
| k <sub>a</sub>                 | Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffübertragungsreaktion des H-Donors auf das Peroxyradikal  |
| k <sub>ct</sub>                | Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffübertragungsreaktion der aliphatischen Polymerkette auf das H-Donor-Radikal  |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Kaliumcarbonat  |
| KNO <sub>3</sub>               | Kaliumnitrat  |
| KOtBu                          | Kalium- <i>tert</i> -butanolat  |
| M <sub>n</sub>                 | zahlenmittleres Molekulargewicht  |
| M <sub>w</sub>                 | gewichtsmittleres Molekulargewicht  |
| Metilox                        | 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester   |
| MVR                            | <i>Melt Volume Rate</i> ; Schmelzevolumenfließrate  |
| N                              | Anzahl der Protonen, auf die sich ein Integral bezieht  |
| N <sub>MMEug</sub>             | Anzahl der Protonen, auf die sich das Integral des 2-((3-(3,4-Dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats im <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des statistischen Copolymers bezieht |
| N <sub>SMM</sub>               | Anzahl der Protonen, auf die sich das Integral des Stearylmethacrylats im <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des statistischen Copolymers bezieht                                      |
| NaBH <sub>4</sub>              | Natriumborhydrid  |
| NaFa                           | Natriumferulat  |
| NEt <sub>3</sub>               | Triethylamin  |
| NMR                            | <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>   |
| OcdmEug                        | 4-(3-Octadecylthio)propylbenzen-1,2-diol  |
| <i>o</i> -Chinon               | <i>ortho</i> -Chinon  |

|                  |   |
|------------------|---|
| $\cdot\text{OH}$ | Hydroxyradikal  |
| OIT              | Oxidationsinduktionszeit  |
| OIT <sub>0</sub> | Oxidationsinduktionszeit einer ungealterten Probe   |
| OIT <sub>t</sub> | Oxidationsinduktionszeit zu einem Alterungszeitpunkt t  |
| Pd/C             | Palladium auf Aktivkohle  |
| PE               | Polyethylen   |
| PeEug            | 2,2-Bis(((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat) |
| Ph-OH            | phenolisches Antioxidans  |
| PLA              | Polymilchsäure  |
| PMMEug           | Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)   |
| PP               | Polypropylen  |
| PSMM-co-PMMEug   | Poly(stearylmethacrylat-co-2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)   |
| Py-GC/MS         | Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie   |
| R <sup>2</sup>   | Bestimmtheitsmaß  |
| R $\cdot$        | Makroalkylradikal   |
| RO $\cdot$       | Alkoxyradikal   |
| ROO $\cdot$      | Peroxyradikal   |
| ROOH             | Hydroperoxid  |
| RT               | Raumtemperatur  |
| RuO <sub>2</sub> | Rutheniumdioxid   |
| RuO <sub>4</sub> | Rutheniumtetraoxid  |
| REM              | Rasterelektronenmikroskopie   |
| $\sigma_B$       | Bruchspannung   |
| SinSa            | Sinapinsäureoctadecylester  |

|   |   |
|---|---|
| $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OOCCH}_3)_2$ | Dibutylzinndiacetat   |
| t   | Alterungszeitpunkt  |
| $T_{5\%}$   | Temperatur des 5 %igen Massenverlusts   |
| $T_{10\%}$  | Temperatur des 10 %igen Massenverlusts  |
| $T_g$   | Glasübergangstemperatur   |
| $T_m$   | Schmelztemperatur   |
| $T_{\max}$  | Temperatur des maximalen Massenverlusts   |
| $t_{U1}$  | Umschaltzeit auf eine konstante Temperatur während eines statischen DSC-Verfahrens                      |
| $t_{U2}$  | Umschaltzeit von Inertgas auf synthetische Luft während eines statischen DSC-Verfahrens                 |
| TegFa   | Tetraethylglycoldiferulat   |
| TEM   | Transmissionselektronenmikroskopie  |
| TES   | Triethylsilan   |
| TGA   | Thermogravimetrische Analyse  |
| TPFPB   | Tris(pentafluorophenyl)boran  |
| U   | Umsatz  |
| UV  | Ultraviolett  |
| $V_{AO}$  | Volumen der ethanolischen Antioxidans-Lösung  |
| $V_{DPPH}$  | Volumen der ethanolischen DPPH-Lösung   |
| VIS   | Visible   |
| $X_{MMEug}$   | Stoffmengenanteil an 2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat im statistischen Copolymer |
| $X_{SMM}$   | Stoffmengenanteil an Stearylmethacrylat im statistischen Copolymer                                      |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | Zinknitrat-Hexahydrat   |
| ZnFa  | Zinkferulat   |

---

## 1. Einleitung

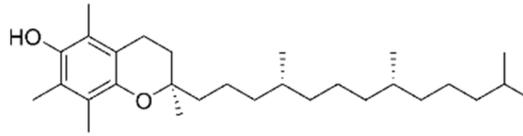
---

Sei es als Verpackungsmaterial in Form von Folien oder Beuteln, im Hausbau als Basismaterial für die Wärmedämmung von Wänden, Böden und Dächern oder in der Automobilindustrie bei der Innenverkleidung moderner PKWs, Kunststoffe sind aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Darüber hinaus kommt ihnen als Basiswerkstoff für die Rotorblätter in Windkraftanlagen, für Wärmetauscher, für Leitungen in der Geothermie oder für organische Solarzellen in der Photovoltaik eine Schlüsselrolle im Zuge der Energiewende zu.<sup>[1]</sup> Die Integration und Präsenz der Kunststoffe in allen Lebensbereichen resultieren dabei aus ihren vielfältigen Materialeigenschaften sowie dem daraus sich ergebenden breiten Einsatzspektrum.<sup>[1]</sup> Entsprechend des FORTUNE BUSINESS INSIGHTS ist davon auszugehen, dass der globale Kunststoffmarkt bis 2029 von 439,28 Milliarden US-Dollar (Stand 2021) auf 643,37 Milliarden US-Dollar wachsen wird.<sup>[2]</sup>

Ohne den Einsatz der entsprechenden Additive wäre eine Vielzahl der heute genutzten Kunststoffe in ihrem Eigenschaftsprofil und damit Gebrauch äußerst limitiert. So erleichtern diese wesentlich die Verarbeitbarkeit, stellen eine Anwendung unter fordernden Verhältnissen sicher, beeinflussen wesentlich die Funktionseigenschaften des Kunststoffs und erweitern so dessen Eigenschaftsspektrum entscheidend.<sup>[3-5]</sup> Insofern ist das Marktwachstum der Kunststoffadditive entsprechend des Wachstums der Kunststoffe, sowohl hinsichtlich Wert als auch Volumen, nicht verwunderlich.<sup>[6]</sup> Bis 2026 wird daher ein Wachstum des Kunststoffadditivmarktes von bisher geschätzten 45,6 Milliarden US-Dollar bis 2026 auf 59,9 Milliarden US-Dollar erwartet.<sup>[5]</sup>

Grundsätzlich werden die meisten Additive nach wie vor auf Basis von petrochemischen Rohstoffen hergestellt.<sup>[6,7]</sup> Aufgrund ihres geringen Molekulargewichts besitzen viele Additive Migrations- und *Leaching*-Tendenzen, wodurch sie aus dem Kunststoff migrieren und die Umwelt nachweislich kontaminieren können.<sup>[8-11]</sup> Bedenken gibt es darüber hinaus hinsichtlich der potentiell schädlichen Wechselwirkung der öl-basierten Derivate mit dem menschlichen Metabolismus, gerade im Hinblick auf Anwendungen im Medizin-, Pharmazie- und Lebensmittelbereich.<sup>[7,12-14]</sup> Folglich sind biogene Alternativen mit Blick auf die beschriebenen Nachhaltigkeits-, Umwelt- sowie Toxizitätsaspekte von großem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse.<sup>[4,12,15]</sup>

Prinzipiell können Naturstoffe dem Kunststoff direkt als Additiv zugesetzt werden oder als *Building Block*, also synthetischer Baustein für das zu herstellende Additiv verwendet werden.<sup>[4]</sup> Ein bekanntes Beispiel für ein direkt im Kunststoff eingesetztes, kommerziell erhältliches Additiv ist das  $\alpha$ -Tocopherol, welches als Antioxidans den thermischen Abbau des Kunststoffs während dessen Verarbeitung unterbindet.<sup>[16,17]</sup> Die Struktur des  $\alpha$ -Tocopherols ist in Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1:** Darstellung der Struktur des  $\alpha$ -Tocopherols, welches ein Beispiel für ein Additiv auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist.

Antioxidantien inhibieren frei-radikalische oxidative Degradationsreaktionen, die über die gesamte Lebensperiode des Kunststoffes sowie während des Lebenszyklus der generierten Formteile auftreten.<sup>[6,12]</sup> Indem sie den molekularen Abbau des Kunststoffes und die damit verbundenen Änderungen in dessen chemischer Zusammensetzung sowie Molekulargewicht unterbinden, sorgen Antioxidantien für den Erhalt der optischen und mechanischen Eigenschaften.<sup>[6]</sup> Natürlich vorkommende Antioxidantien wie das Tocopherol weisen in der Regel eine Phenolstruktur auf, welche sich letztendlich verantwortlich für die Unterbrechung der stattfindenden oxidativen Abbauprozesse zeigt. Allerdings weisen eine Vielzahl der natürlich vorkommenden phenolischen Strukturen einige Nachteile auf. Dazu zählen eine geringe Löslichkeit in apolaren Polymeren wie Polypropylen oder Polyethylen, die zu Ausblühungen während der Anwendung und daher zu einer verringerten Wirksamkeit des Stabilisators im Kunststoff führen kann.<sup>[4,18–21]</sup> Weiterhin besitzen Phenole aus nachwachsenden Rohstoffen häufig eine limitierte thermische Stabilität, was ihren Einsatz im Hinblick auf die Kunststoffverarbeitung teilweise einschränkt.<sup>[4,13,18,22]</sup> Problematisch ist darüber hinaus die Farbigeit bzw. die Neigung vieler natürlicher Antioxidantien zu Verfärbungen, was gerade hinsichtlich Anwendungen im Folien- oder Verpackungsbereich von Nachteil ist.<sup>[4,21,23,24]</sup>

Den beschriebenen Problematiken kann durch ein gezieltes Moleküldesign der biogenen Bausteine entgegengewirkt werden. Durch die Adaption der natürlichen Strukturen an ihren Einsatz im Kunststoff ergibt sich die Möglichkeit neue, nachhaltige, effiziente Alternativen zu den bisher primär verwendeten petrochemisch basierten Stabilisatoren zu schaffen. Die Generierung biogener Antioxidantien korreliert damit sowohl mit dem Bestreben vieler Additiv-Hersteller, ihre Produktpalette um „grüne“ Alternativen zu erweitern, als auch mit dem Wunsch von Gesellschaft und Politik nach neuen, nachhaltigen Lösungen.<sup>[4,25]</sup> Entsprechend der EUROPÄISCHEN UNION wird der Bereich der bio-basierten Produkte eine entscheidende Rolle bei der Generierung von zukünftigem Wachstum, dem Vorantreiben der Reindustrialisierung und dem Lösen der kommenden gesellschaftlichen Aufgaben spielen.<sup>[15]</sup> Dementsprechend könnte mit der Herstellung neuer, verbesserter Antioxidantien auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen der Eintritt in ein sowohl wirtschaftlich rentables als auch akademisch bedeutsames Feld gelingen.

---

## 2. Theoretische Grundlagen

---

In dem folgenden Theorieteil soll nun ein Überblick über die für diese Arbeit wichtigen theoretischen Grundlagen gegeben werden. Zunächst werden die prinzipiellen Erkenntnisse hinsichtlich der Alterung von Kunststoffen sowie der Oxidation von Polymeren beschrieben. Anschließend wird explizit auf das Alterungsverhalten von Polypropylen (PP) und Polymilchsäure (PLA) eingegangen, welche die im Zuge der Arbeiten verwendeten Polymermatrizes darstellen. PP ist neben Polyethylen (PE) der weltweit am meisten genutzte Standardkunststoff,<sup>[26]</sup> während der Polyester PLA den weltweit am meisten verbrauchten Biokunststoff darstellt.<sup>[27]</sup> Nach einer allgemeinen Übersicht über die verschiedenen Antioxidans-Typen werden insbesondere die phenolischen, multifunktionellen und polymeren Stabilisatoren erläutert. Im Folgenden wird der Wissensstand zu den Stabilisatoren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen dargelegt. Zum Schluss dieses Teils werden theoretische Grundlagen zu den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prüfverfahren erörtert.

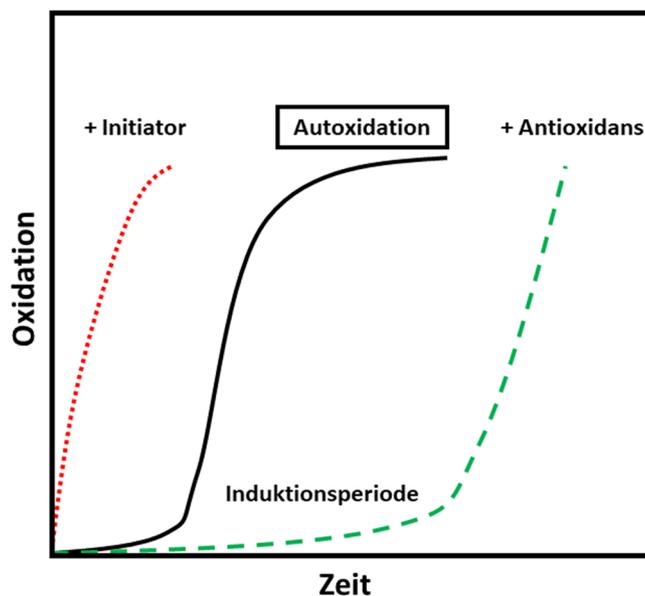
### 2.1. Alterung von Kunststoffen

Prinzipiell wird unter der Alterung von Kunststoffen die Gesamtheit der chemischen und physikalischen Änderungen verstanden, welche dessen mechanische Eigenschaften in einem solchen Maße beeinflussen, dass es zu einer zeitlich reduzierten Anwendbarkeit des Kunststoffs kommt.<sup>[28]</sup> DIN 50035 definiert die Alterung als irreversibel ablaufende chemische und physikalische Änderung des Kunststoff-Eigenschaftsbildes, die das Material im Zuge seiner Lebensdauer infolge verschiedener Einflussfaktoren erfahren kann.<sup>[29]</sup> Unter chemischer Alterung werden dabei alle Prozesse verstanden, die eine Veränderung der Molekülstruktur oder -größe zur Folge haben. Typische chemische Alterungsvorgänge in Kunststoffen sind Abbau-, Oxidations-, Hydrolyse- und Nachkondensationsreaktionen. Infolge dieser Reaktionen kommt es neben der Änderung des molekularen Aufbaus zur Bildung funktioneller Gruppen, aber auch zur Abspaltung niedermolekularer Produkte. Physikalische Alterungsvorgänge umfassen Prozesse, die eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses der verschiedenen Komponenten oder des molekularen Ordnungszustandes des Gefüges beinhalten. Typische Beispiele für physikalische Alterungsprozesse sind Agglomerations- und Entmischungsprozesse sowie eine Nachkristallisation des Materials. Dementsprechend resultieren physikalische Alterungsvorgänge in einer Änderung der physikalischen Struktur und damit verbunden in der Morphologie, ohne dass dabei der chemische Aufbau der Molekülketten beeinflusst wird, wohingegen es bei chemischen Alterungsvorgängen zu Veränderungen des Molekülaufbaus sowie der chemischen Zusammensetzung kommt. Eine genaue Unterscheidung beider Alterungsvorgänge ist in der Regel nicht möglich, da beide Prozesse parallel stattfinden und sich in der Folge Reaktionen und Effekte überlagern.<sup>[28]</sup>

## 2.2. Oxidation von Polymeren

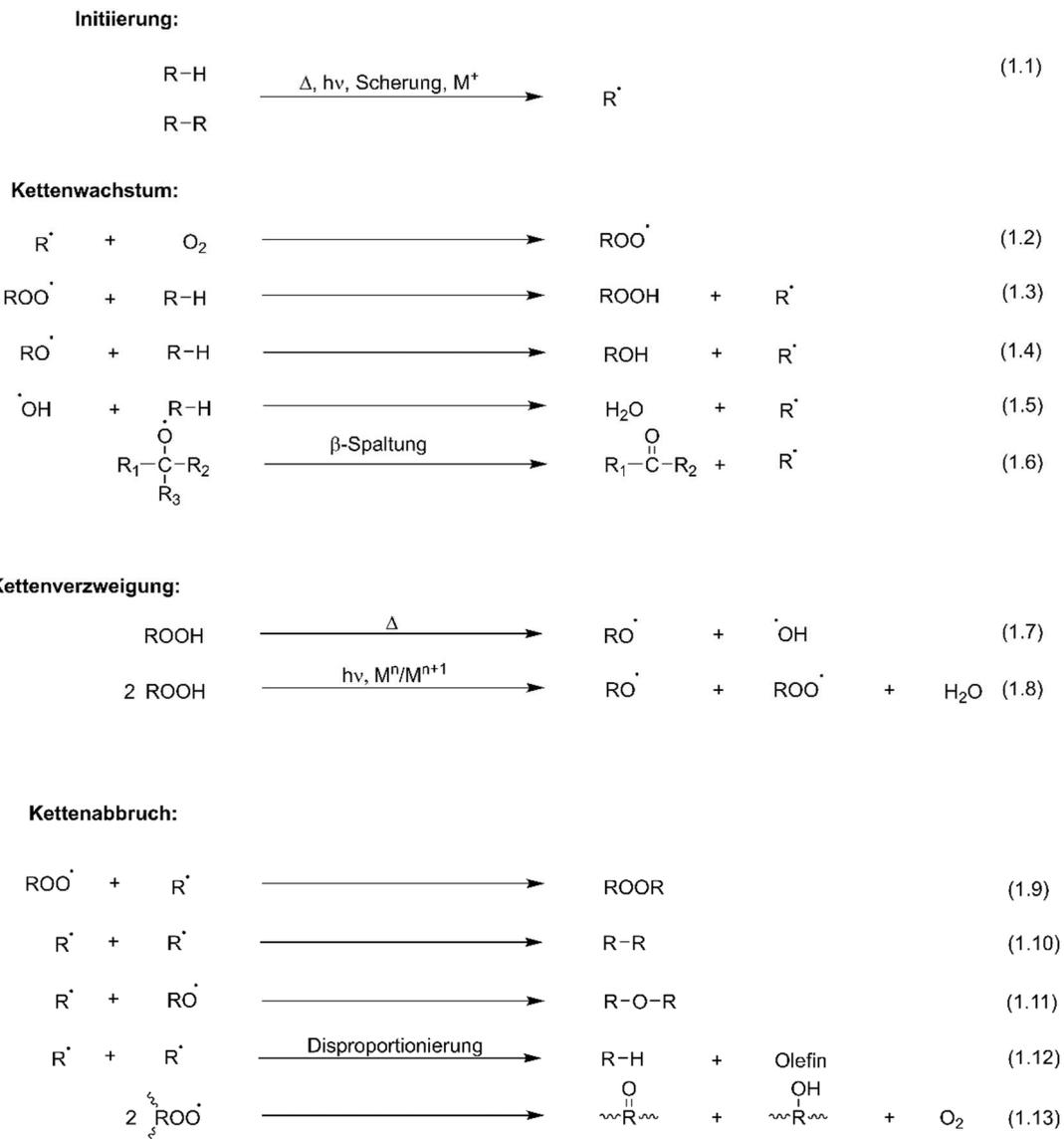
Oxidationen als eine Art der chemischen Alterungsvorgänge treten im Zuge des gesamten Lebenszyklus eines Kunststoffes von Herstellung, Lagerung, Verarbeitung sowie über die Gebrauchsdauer der generierten Fertigteile auf.<sup>[6]</sup> Bedingt ist das Auftreten dieser oxidativen Prozesse dadurch, dass die Polymere während der beschriebenen Lebensabschnitte häufig starker Hitze, elektromagnetischer Strahlung, Luftschadstoffen sowie mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind.<sup>[12]</sup> Der oxidative Abbau kann dabei zu ästhetischen Folgen haben (Vergilbung, Verkreidung, Transparenzverlust), zum anderen aber auch die mechanischen Eigenschaften so stark beeinflussen, dass der Kunststoff mit fortlaufender Alterung seine Gebrauchsfähigkeit komplett einbüßt.<sup>[6]</sup>

Prinzipiell stellt die Reaktion von molekularem Sauerstoff mit synthetisch organischen Polymeren eine autokatalytische Reaktion dar; das heißt, dass die stattfindenden chemischen Reaktionen durch die entstehenden Endprodukte beschleunigt werden. Diese daher als Autoxidation bezeichnete Reaktion weist einen charakteristischen Zeit-Reaktionsverlauf auf, der sich durch eine kurze Induktionsperiode, gefolgt von einem graduellen Anstieg der Oxidation, der schließlich wieder abfällt, auszeichnet. Die Dauer der Induktionsperiode wird allerdings durch verschiedene Faktoren wesentlich beeinflusst. So kann diese bei vorhandenen radikalischen Initiatoren wie Peroxiden oder Azoverbindungen verkürzt werden oder überhaupt nicht auftreten, wohingegen die Gegenwart von Stabilisatoren oder Antioxidantien zu einer Verlängerung der Induktionsphase führt.<sup>[12]</sup> In Abbildung 2.1 ist der beschriebene Zeit-Oxidation-Verlauf bei Vorhandensein von Initiatoren und Antioxidantien dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Zeit-Oxidation-Verlaufs, welcher typisch für Autoxidationsreaktionen ist. Der sigmoidale Kurvenverlauf der Autoxidation ohne Vorhandensein von Initiatoren oder Antioxidantien ist in der Mitte (schwarz) gezeigt. Durch das Vorhandensein von Initiatoren kommt es zu einer wesentlichen Verkürzung der Induktionsperiode (rote Kurve), wohingegen in Gegenwart von Antioxidantien die Induktionsphase der Polymeroxidation verlängert wird.<sup>[12]</sup>

J. L. BOLLAND und G. GEE haben den frei radikalischen Charakter der Autoxidation erstmals anhand von Ethyllinoleat beschrieben,<sup>[30]</sup> wobei dieser Kettenwachstumsprozess in drei Basisschritten abläuft, der Initiierung, dem Wachstum und der Terminierung.<sup>[6,31]</sup> Die radikalischen Reaktionsschritte der Autoxidation sind in Schema 2.1 illustriert

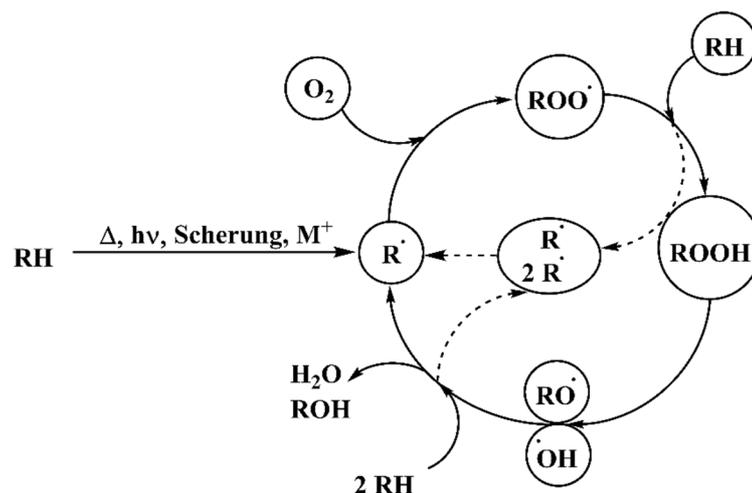


**Schema 2.1:** Schematische Darstellung der verschiedenen radikalischen Reaktionen, die im Laufe der Autoxidation von Polymeren ablaufen. Die stattfindenden Kettenreaktionen lassen sich in Initiierung, Kettenwachstum, Kettenverzweigung und Kettenabbruch untergliedern.<sup>[6]</sup>

Im Zuge der Initiierung reagieren die Polymere R-H infolge der Einwirkung von Wärme, mechanischer Belastung oder vorhandenen Katalysatorrückständen zu Makroalkylradikalen R<sup>·</sup> (Reaktion 1.1 in Schema 2.1). In der folgenden Kettenwachstumsphase reagieren die gebildeten Makroalkylradikale mit dem im Polymer gelösten molekularen Sauerstoff zu Peroxyradikalen ROO<sup>·</sup>, wobei diese Reaktion praktisch keine Aktivierungsenergie benötigt (Reaktion 1.2 in Schema 2.1). Der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt die Abstraktion des Wasserstoff-Atoms einer Polymerkette durch ein Peroxyradikal dar (Reaktion 1.3 in Schema 2.1), wodurch ein Hydroperoxid ROOH und erneut ein Makroalkylradikal gebildet werden. Die entstehenden Hydroperoxide können im Zuge der Kettenverzweigungsphase entweder durch vorhandene hohe Temperaturen oder den Einfluss von Licht sowie Metallionen zerfallen, sodass Alkoxy- ( $\text{RO}\cdot$ ) und Hydroxyradikale ( $\cdot\text{OH}$ ) gebildet werden (Reaktionen 1.7 und 1.8 in Schema 2.1). Beide radikalische Spezies weisen eine hohe Reaktivität auf und können daher in der Folge die Bildung von Makroalkylradikalen durch die Abstraktion von Wasserstoff-Atomen aus der Polymerkette initiieren (Reaktionen 1.4 und 1.5 in Schema 2.1).<sup>[6]</sup> Der Kettenabbruch erfolgt bei moderaten Temperaturen und bei Vorhandensein von ausreichend Sauerstoffmolekülen vor allem über die Reaktion zweier Peroxyradikale unter Ausbildung von Carbonyl- und Alkohol-Funktionalitäten in der Polymerkette (Reaktion 1.13 in Schema 2.1).<sup>[32]</sup> Hingegen stellen Rekombinationsreaktionen unter sauerstoffarmen Bedingungen den primären Reaktionsweg dar (Reaktionen 1.9 und 1.10 in Schema 2.1).<sup>[6]</sup> Beide Grenzbedingungen treten während des gesamten Lebenszyklus eines Polymers auf; die sauerstoffreichen Bedingungen liegen vor allem während der Verwendung des Endproduktes vor, wohingegen sauerstoffarme Bedingungen während der Polymerverarbeitung sowie in dicken Polymerquerschnitten vorliegen, in welchen die Oxidationsrate nur durch die Sauerstoffdiffusionsrate bestimmt wird.<sup>[12]</sup>

Prinzipiell lässt sich die Autoxidation von Polymeren auch als zyklischer Prozess veranschaulichen, wobei beim Durchlaufen jedes Zyklus die Anzahl an generierten Radikalen und damit auch die Geschwindigkeit der oxidativen, autokatalytischen Abbaureaktionen wesentlich steigt. In Schema 2.2 ist der Autoxidationszyklus dargestellt.



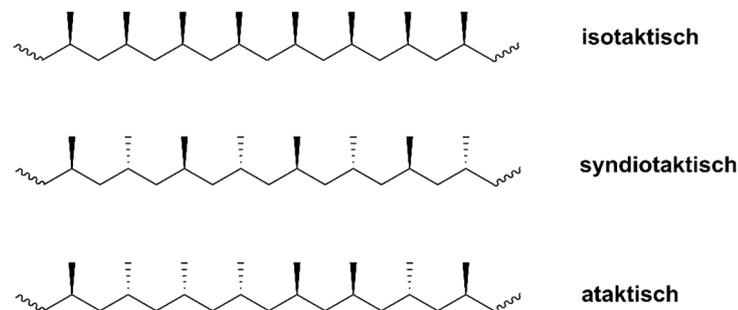
**Schema 2.2:** Schematische Darstellung der Autoxidation von Polymeren als zyklischer Prozess, wobei sich die Geschwindigkeit der Abbaureaktion beim Durchlaufen jedes Zyklus infolge der steigenden Radikalkonzentration wesentlich erhöht.<sup>[6]</sup>

Im folgenden Abschnitt soll nun vor allem nochmals auf das Alterungsverhalten von Polypropylen eingegangen werden, das als Basispolymer für die in der Arbeit verwendeten neuen Stabilisatoren verwendet wurde.

### 2.2.1. Alterungsverhalten von Polypropylen

Der Standardkunststoff Polypropylen (PP) zeichnet sich durch seine gute Verarbeitbarkeit, niedrige Dichte, Sterilisierbarkeit, Lebensmittelechtheit, hohen elektrischen Widerstand, geringe Wasserabsorption und niedrige Neigung zur Spannungsrisbildung aus.<sup>[26,33]</sup> Er findet Einsatz in Form von Spritzgussteilen in der Automobilindustrie, in der Elektrotechnik oder in Haushaltsgeräten. Weitere mögliche Anwendungen sind Folien, starre Verpackungen und Haushaltsteppiche.<sup>[34,35]</sup> PP ist teilkristallin, wobei Kristallisationsfähigkeit und -grad im Wesentlichen durch die Taktizität des Polymers bestimmt werden. Das technisch bedeutsame isotaktische PP kann Kristallinitätsgrade zwischen 30-60 % aufweisen, wobei dieser im Falle des syndiotaktischen PPs in der Regel etwas niedriger ist. Ataktisches PP ist amorph und zeigt keine Kristallisationsneigung.<sup>[36]</sup> Die Taktizität lässt sich über das zur Herstellung des PP verwendete ZIEGLER/NATTA-Katalysatorsystem oder den Metallocen-Katalysator steuern.<sup>[33]</sup>

Die verschiedenen Taktizitäten des PPs sind in Abbildung 2.2 dargestellt.



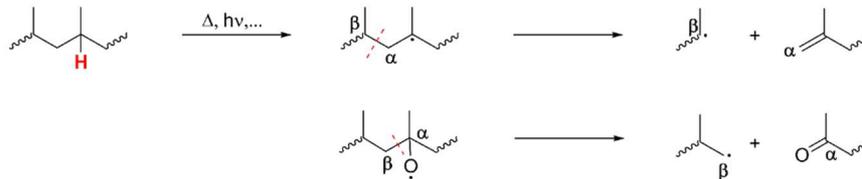
**Abbildung 2.2:** Darstellung der verschiedenen Taktizitäten des PPs.

Infolge des labilen Wasserstoff-Atoms an dem tertiären Kohlenstoff-Atom in jeder Wiederholungseinheit weist PP im Gegensatz zu Polymethylmethacrylat oder Polystyrol schon bei Umgebungstemperaturen eine gewisse Oxidationssensitivität auf.<sup>[6,34]</sup>

Die Teilkristallinität des PPs bedingt, dass dessen thermooxidativer Abbau ein heterogener Prozess ist. So ist Sauerstoff nur in der amorphen Phase des PPs löslich, die daher eine höhere Oxidationssensitivität gegenüber den kristallinen Bereichen aufweist.<sup>[37]</sup>

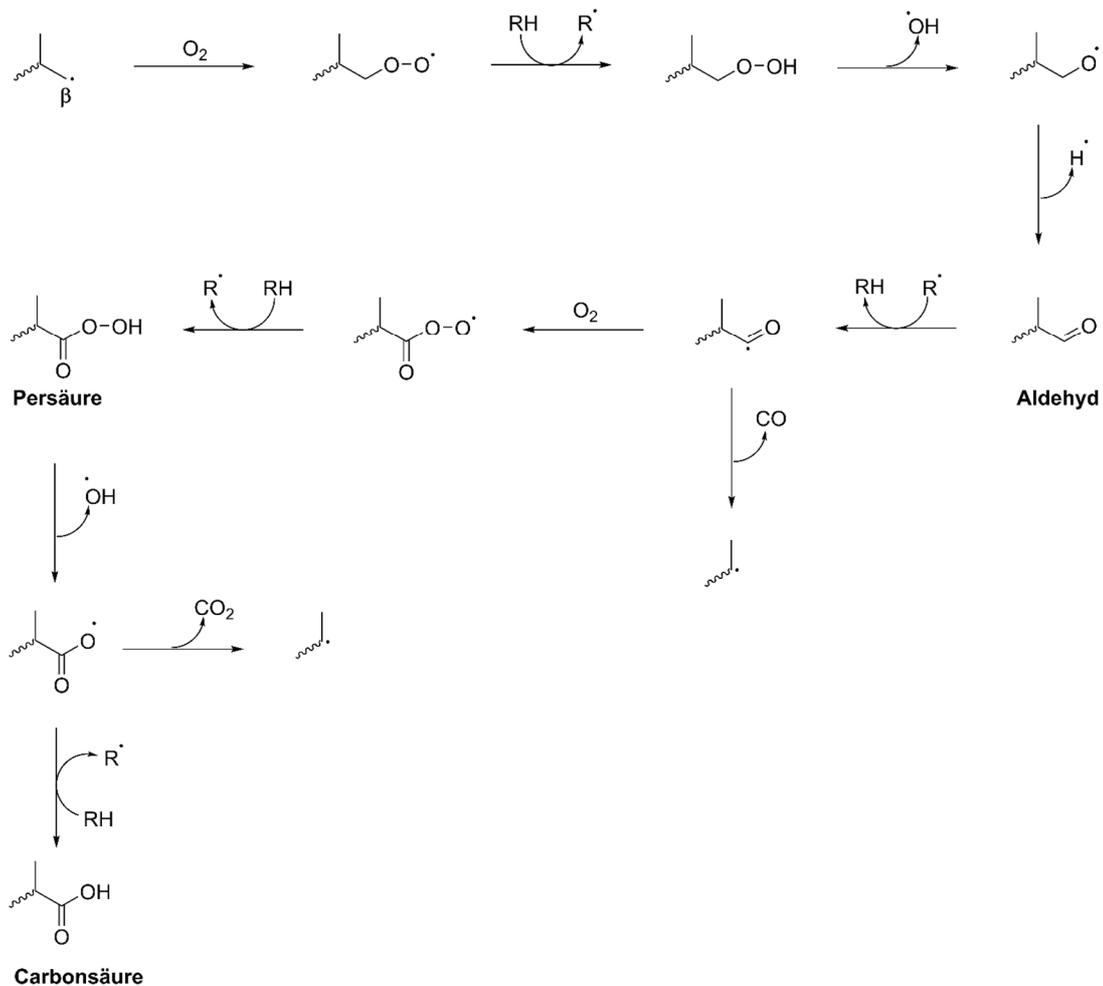
Prinzipiell erfolgt der radikalische Abbauprozess auf molekularer Ebene zunächst am labilen Wasserstoff-Atom des tertiären Kohlenstoff-Atoms, wodurch das möglichst stabile tertiäre Makroalkylradikal gebildet wird. Dieses Makroalkylradikal kann neben den im vorherigen Abschnitt

beschriebenen Reaktionen mit Sauerstoff auch eine sogenannte  $\beta$ -Spaltungsreaktion durchführen. Diese Reaktion ist dabei nicht nur auf das Makroalkylradikal begrenzt, sondern kann auch bei den im Zuge der Autoxidation gebildeten Alkoxyradikalen unter Ausbildung einer Keton-Gruppe stattfinden.<sup>[6]</sup> Die beschriebenen  $\beta$ -Spaltungsreaktionen der verschiedenen radikalischen Spezies sind in Schema 2.3 exponiert.



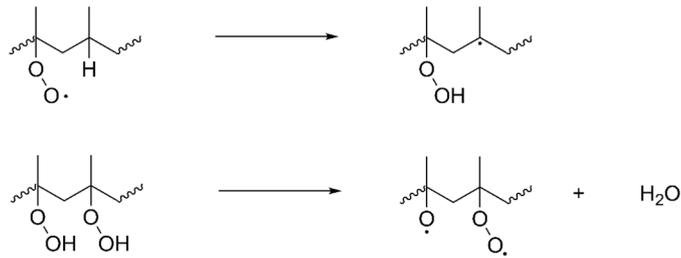
**Schema 2.3:** Darstellung der im Zuge des thermo-oxidativen Abbaus von PP auftretenden  $\beta$ -Spaltungsreaktionen, die sowohl bei gebildeten Makroalkylradikalen (oben) als auch bei vorhandenen Alkoxyradikalen (unten) auftreten können.<sup>[6,38]</sup>

Das Resultat der dargestellten  $\beta$ -Spaltungsreaktion ist eine Spaltung der Polymerkette und damit verbunden einer Abnahme des mittleren Molekulargewichts. Der molekulare Abbau wirkt sich in der Folge unter anderem auf die mechanischen Eigenschaften des Materials aus, sodass es unterhalb der kritischen Molmasse zu einer drastischen Abnahme der Schlagzugfähigkeit und Reißdehnung kommt.<sup>[28]</sup> Die im Rahmen der  $\beta$ -Spaltungsreaktion gebildeten primären und sekundären Radikale sind in der Folge an Ausbildung von Aldehyd-Funktionalitäten beteiligt, die sich im Zuge der thermo-oxidativen Alterung zu Persäuren umsetzen. Da die prinzipielle Zersetzung der Hydroperoxide allein zu gering ist, um die alleinige Beschleunigung der Oxidationsreaktion zu erklären, spielt die Bildung von Persäuren in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle.<sup>[39,40]</sup> S. M. THORNBERG *et al.* haben die Persäurenbildung mittels Isotopenmarkierung mit nachfolgender Massenspektrometrie untersucht und einen mechanistischen Erklärungsansatz postuliert. Das aus der  $\beta$ -Spaltungsreaktion hervorgehende Makroalkylradikal kann in verschiedenen Schritten zu einem reaktiven Aldehyd reagieren, das anschließend zu der Persäure reagiert. Die Persäure kann in der Folge unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung zu einem Makroalkylradikal oder zu einer Carbonsäure weiterreagieren.<sup>[41]</sup> Der von der Gruppe beschriebene Erklärungsansatz ist in Schema 2.4 gezeigt.



**Schema 2.4:** Schematische Darstellung des mechanistischen Erklärungsansatzes für die Persäurebildung nach S.M.THORNBERG *et al.*, die entsprechend verantwortlich für Selbstbeschleunigung der thermo-oxidativen Alterung des PPs ist.<sup>[39-41]</sup>

Im Zuge der thermo-oxidativen Alterung von PP spielen entsprechend CHIEN *et al.* intramolekulare radikalische Kettenwachstumsreaktionen ebenfalls eine entscheidende Rolle.<sup>[42]</sup> Dabei können vorhandene Peroxyradikale das labile Wasserstoff-Atom von der benachbarten Propen-Einheit abstrahieren, wodurch Makroradikale innerhalb der Polymerkette generiert werden.<sup>[43]</sup> Zudem können innerhalb der Polymerkette benachbarte Peroxide unter Wasserfreisetzung zu Alkoxy- und Peroxyradikalen reagieren.<sup>[44]</sup> Beide möglichen Reaktionen des thermo-oxidativen Abbaus von PP sind in Schema 2.5 nochmals gezeigt.

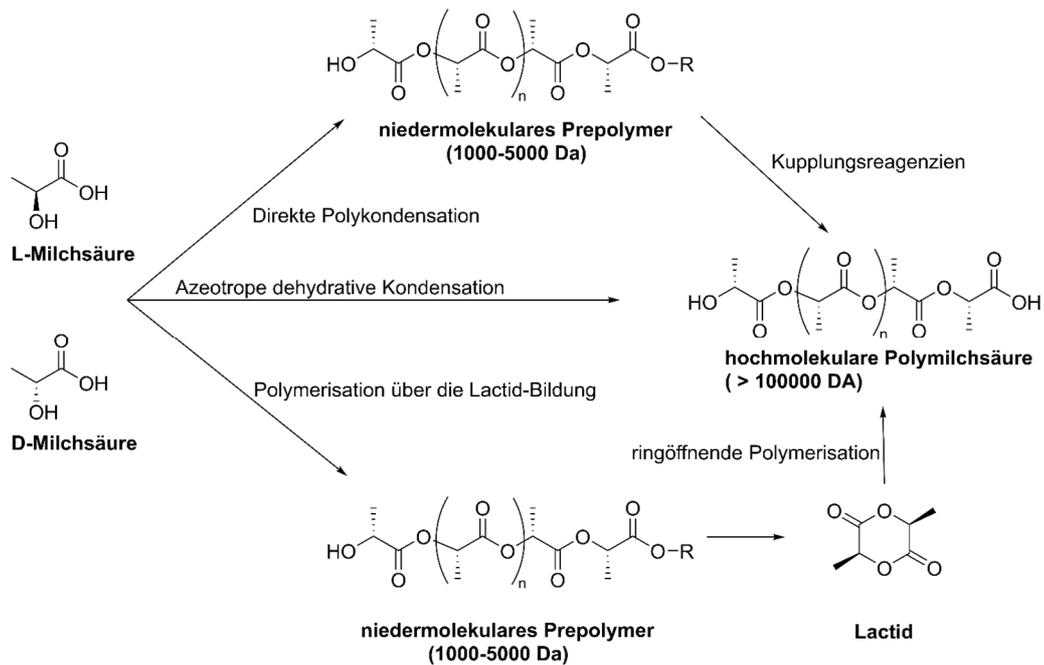


**Schema 2.5:** Schematische Darstellung möglicher intramolekularer Reaktionen, die im Zuge des thermo-oxidativen Abbaus des PPs eine entscheidende Rolle spielen.<sup>[43,44]</sup>

Weitere Faktoren, welche Einfluss auf die thermo-oxidative Stabilität des PPs haben, sind Katalysatorverunreinigungen und die Taktizität. Prinzipiell weist isotaktisches PP eine wesentlich größere Oxidationsempfindlichkeit als ataktisches und syndiotaktisches PP auf.<sup>[45,46]</sup> T. HATANAKA *et al.* begründen dies mit dem Vorhandensein von racemischen Strukturen im syndiotaktischen und ataktischen PP.<sup>[46]</sup> Weiterhin zeigen P. GJSMAN *et al.*, dass die Konzentration an Katalysatorverunreinigungen gerade bei geringeren Temperaturen um 50 °C einen wesentliche Einfluss auf die Peroxidzersetzungsrates und damit die Geschwindigkeit des thermo-oxidativen Abbaus hat.<sup>[47]</sup> Im folgenden Kapitel wird nun auf den thermo-oxidativen Abbau von Polymilchsäure eingegangen, in welcher die stabilisierende Wirkung der im Zuge dieser Arbeit entwickelten Antioxidantien ebenfalls geprüft wurde.

### 2.2.2. Alterungsverhalten von Polymilchsäure

Polymilchsäure (PLA) ist ein aliphatischer Polyester, der sich durch seinen natürlichen Ursprung, geringe Toxizität und umweltfreundlichen Eigenschaften auszeichnet.<sup>[48–50]</sup> PLA weist gegenüber petrochemisch basierten Polymeren sehr gute optische, physikalische und mechanische Eigenschaften auf.<sup>[51]</sup> Darüber hinaus besitzt es hervorragende Barriereigenschaften, sodass zum Beispiel die Permeabilitätsraten für O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O geringer sind als für Polystyrol.<sup>[52–54]</sup> Der Ausgangsbaustein der Polymilchsäure-Synthese, die Milchsäure, kann dabei durch Fermentation von Kohlenhydraten oder durch chemische Synthese gewonnen werden.<sup>[48]</sup> Die Synthese des PLA selbst ist über mehrere Routen möglich. Möglichkeiten sind die azeotrope dehydrative Kondensation oder eine direkte Kondensationsreaktion, wobei das dabei entstehende niedermolekulare Prepolymer über die Verwendung von Kettenkupplungsreagenzien zu dem anvisierten hochmolekularen Polymer umgesetzt wird. Handelsübliches PLA wird allerdings in der Regel über das Lactid mit anschließender ringöffnender Polymerisation hergestellt. In Schema 2.6 sind die verschiedenen Wege der Polymilchsäuresynthese nochmals illustriert.<sup>[55–57]</sup>

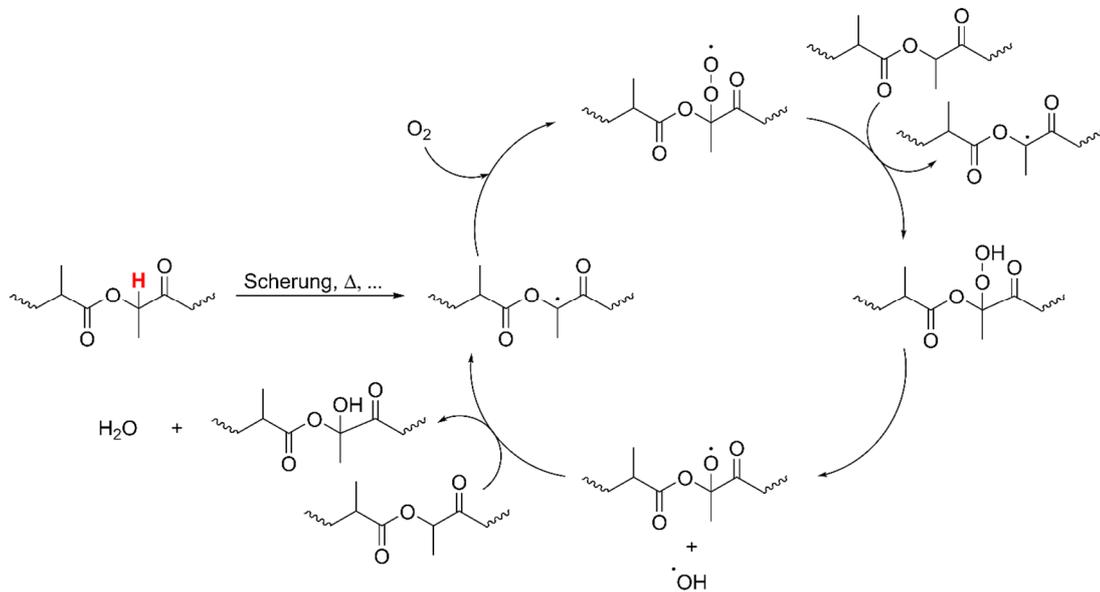


**Schema 2.6:** Überblick über die verschiedenen Synthesemöglichkeiten zur Herstellung von hochmolekularem PLA mit einem Molekulargewicht oberhalb von 100000 Da.<sup>[55,57]</sup>

Die Bioabbaubarkeit des PLAs basiert primär auf seiner Hydrolyseempfindlichkeit. So wird bei vorhandener Feuchtigkeit die Ester-Bindung hydrolytisch in eine Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe gespalten, was letztendlich in einem Kettenabbau und Abnahme des Molekulargewichts resultiert.<sup>[55,58]</sup> Entscheidende Faktoren, welche den hydrolytischen Abbau des PLAs bestimmen, sind pH-Wert, Temperatur, das Isomer-Verhältnis von D- und L-Milchsäure im Polymer, aber auch Form und Größe des zu untersuchenden PLA-Körpers.<sup>[58,59]</sup> Unterschreitet das Molekulargewicht einen Wert von 40000 g/mol, können Mikroorganismen das PLA zu Wasser, Biomasse und Kohlenstoffdioxid umsetzen.<sup>[58,60]</sup>

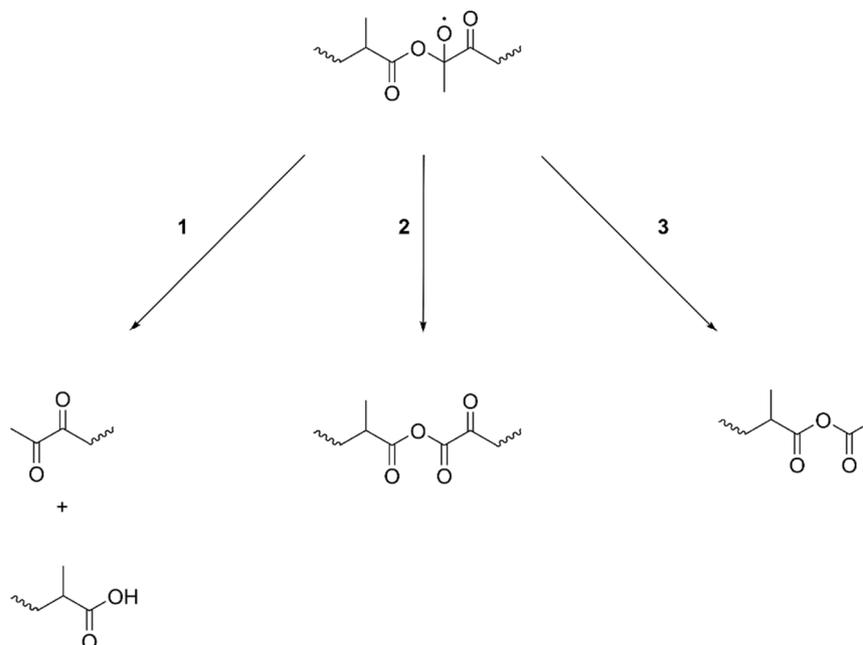
Neben dem hydrolytischen ist auch der thermo-oxidative Abbau bei höheren Temperaturen wie während der Verarbeitung von Bedeutung.<sup>[55,61]</sup> Infolge des thermo-oxidativen Abbaus können sich verschiedene Eigenschaften des Materials bereits in einem solchen Maße verschlechtern, dass das Material vor dem eigentlichen Gebrauch in seinem Eigenschaftsprofil äußerst limitiert ist.<sup>[61-64]</sup> Der thermo-oxidative Abbau wird initiiert durch die homolytische Abspaltung des Wasserstoff-Atoms am tertiären C-Atom einer Milchsäure-Einheit. Die Abstraktion dieses Wasserstoff-Atoms erfolgt dabei unter dem Einfluss von Katalysatorrückständen, thermischer oder mechanischer Belastung. Das gebildete Makroalkylradikal reagiert in der Folge mit Sauerstoff unter Ausbildung eines Peroxyradikals. Dieses abstrahiert erneut das Wasserstoff-Atom einer anderen Milchsäure-Einheit des PLAs, sodass es zur Generierung eines Hydroperoxids sowie eines Makroalkylradikals kommt. Da das Hydroperoxid unter hohen Temperaturen instabil ist, zerfällt dieses unter Freisetzung eines Hydroxy- und Alkoxyradikals, die einen erneuten

Kettenstart unter Bildung eines Makroalkylradikals initiieren können.<sup>[61,65]</sup> In Schema 2.7 ist der thermo-oxidative Abbau mit den verschiedenen radikalischen Spezies gezeigt.



**Schema 2.7:** Darstellung des thermo-oxidativen Abbaus der Polymilchsäure in Anlehnung an die Literatur.<sup>[61,65]</sup>

Die von D. RASSELET *et al.* während des thermo-oxidativen Abbaus von PLA beobachtete Abnahme des Molekulargewichts führt die Gruppe auf  $\beta$ -Spaltungsreaktionen zurück.<sup>[61]</sup> Diese sind in Schema 2.8 illustriert, wobei Spaltungsreaktionen 1 und 3 in einer Verringerung des Molekulargewichts resultieren.

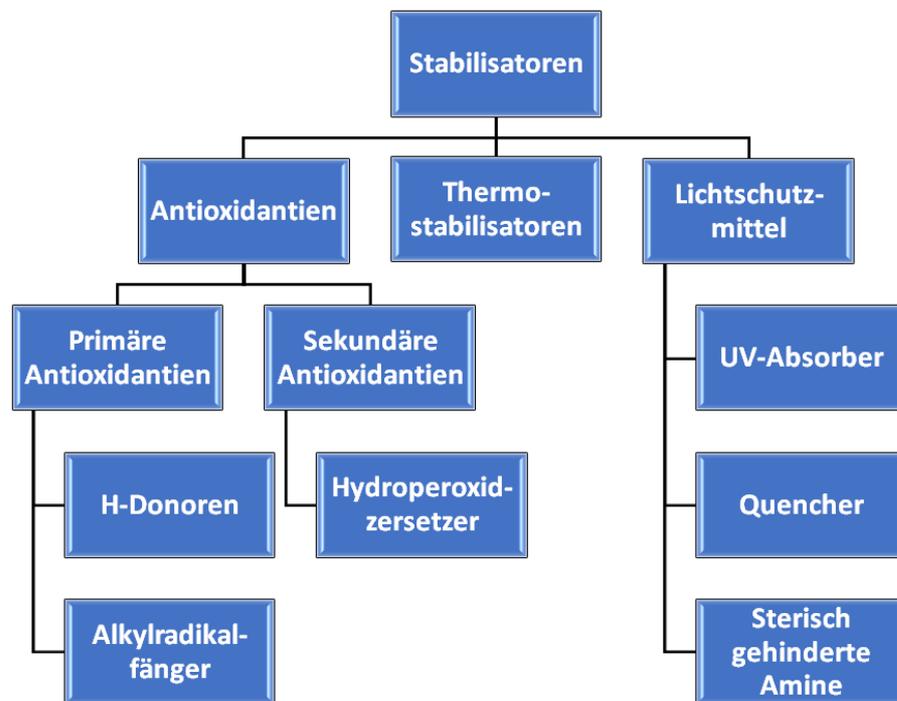


**Schema 2.8:** Darstellung der von D. RASSELET *et al.* postulierten  $\beta$ -Spaltungsreaktionen, welche im Falle der Reaktionen 1 und 3 zu der beobachteten Abnahme des Molekulargewichts während der thermo-oxidativen Alterung des PLAs führen.<sup>[61,65]</sup>

Um die beschriebenen thermo-oxidativen Abbaureaktionen von PP und PLA zu unterbinden, ist der Zusatz von Antioxidantien zum Kunststoff entscheidend. Im nun folgenden Kapitel werden das grundsätzliche Prinzip und die Wirkungsweise von Antioxidantien erläutert. Dabei wird insbesondere Bezug auf die Klassen der sterisch gehinderten Phenole und der Thioether genommen, die für die zu entwickelnden biogenen Antioxidantien von besonderer Relevanz sind.

### 2.3. Antioxidantien

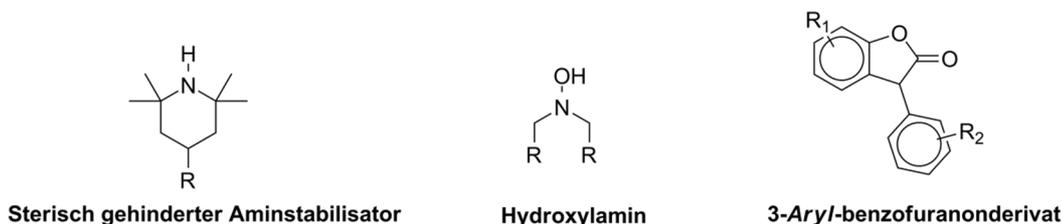
Antioxidantien werden einem Polymer während der Verarbeitung in geringen Mengen (0,03-2 %) zugegeben und können die Autoxidation und so den thermo-oxidativen Abbau des Polymers supprimieren.<sup>[6,12]</sup> Entsprechend ihres Wirkmechanismus können Antioxidantien auf unterschiedlichen Wegen in den radikalischen Abbau-Mechanismus eingreifen und diesen unterbinden. Eine Einteilung der verschiedenen Antioxidantien-Typen ist in Abbildung 2.3 gezeigt.



**Abbildung 2.3:** Darstellung einer möglichen Klassifizierung von Kunststoffstabilisatoren, welche sich in Antioxidantien, Thermostabilisatoren und Lichtschutzmittel unterteilen lassen. Die Klasse der für diese Arbeit relevanten Antioxidantien lässt sich nochmals in primäre und sekundäre Antioxidantien einteilen. Zu den primären Antioxidantien gehören die H-Donoren und Alkylradikalfänger, wohingegen Hydroperoxidzersetzer zur Gruppe der sekundären Antioxidantien gezählt werden können.<sup>[66]</sup>

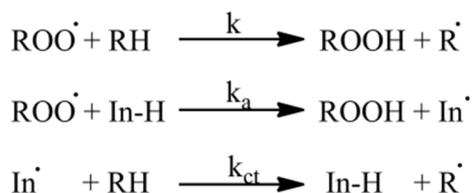
Primäre Antioxidantien zeichnen sich dadurch aus, dass sie unmittelbar in den radikalischen Mechanismus der Autoxidation durch Kettenabbruchsreaktionen inhibierend eingreifen. So können Alkylradikalfänger, als typische Vertreter dieser Klasse, gebildete freie Makroradikale sofort

neutralisieren und die Autoxidation bereits in einer frühen Phase unterdrücken. Problematisch ist in diesem Zusammenhang, dass die Reaktion der Makroradikale extrem schnell ist und dementsprechend nur begrenzt inhibiert werden kann.<sup>[6]</sup> In Abbildung 2.4 sind die Strukturen typischer Vertreter eingesetzter Alkylradikalfänger dargestellt.



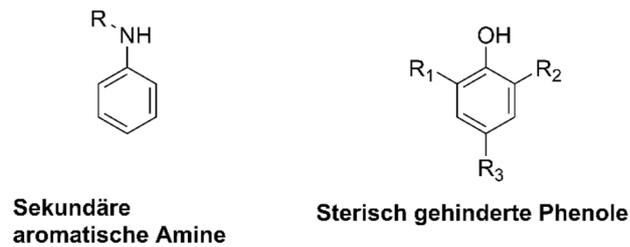
**Abbildung 2.4:** Darstellung des strukturellen Grundaufbaus eines sterisch gehinderten Amins, Hydroxylamins und eines 3-Aryl-Benzofuranons als typische Vertreter der Alkylradikalfänger.<sup>[6]</sup>

Die aus der Reaktion der Makroradikale mit Sauerstoff schnell gebildeten Peroxyradikale können mit H-Donoren (In-H), wie sterisch gehinderten Phenolen und sekundären aromatischen Aminen zu Hydroperoxiden umgesetzt und so abgefangen werden. Da die Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms aus einer Polymerkette durch das Peroxyradikal der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Autoxidationszyklus ist, wird hier ergo an einer kinetisch entscheidenden Stelle inhibiert. In der Folge findet solange keine Wasserstoff-Atom-Abstraktion aus der Polymerkette und damit Makroalkylradikalgenerierung statt, bis der zugesetzte H-Donor aufgebraucht ist ( $k_a \gg k$ ).<sup>[6]</sup> Das Grundprinzip der Inhibierung ist in Schema 2.9 veranschaulicht.



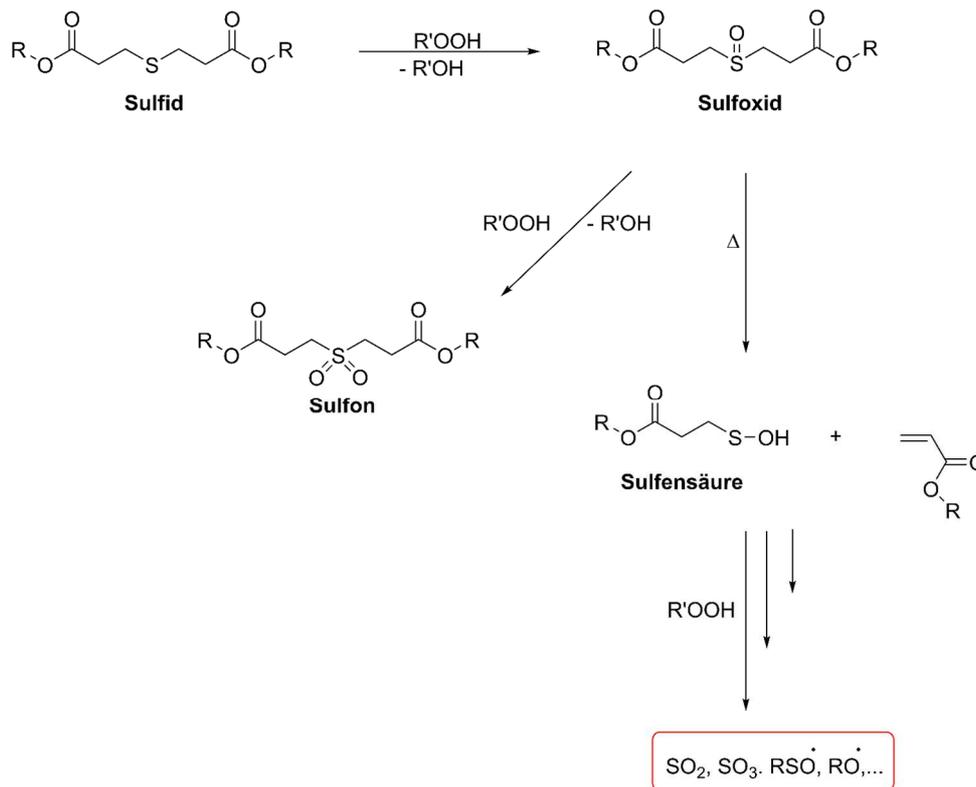
**Schema 2.9:** Darstellung des prinzipiellen Wirkungsweise von H-Donoren (In-H).<sup>[6]</sup>

Typische im Kunststoff eingesetzte H-Donoren sind sekundäre aromatische Amine und sterisch gehinderte Phenole. Eine entscheidende Eigenschaft dieser Strukturen ist die hohe Stabilität der von ihnen gebildeten Radikale, sodass sie folglich nicht durch Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms aus einer Polymerkette weiterreagieren ( $k_a \gg k$ ).<sup>[6]</sup> In Abbildung 2.5 ist der prinzipielle strukturelle Aufbau der beiden als H-Donoren wirkenden Verbindungen gezeigt.



**Abbildung 2.5:** Darstellung des strukturellen Grundaufbaus des sekundären aromatischen Amins und des sterisch gehinderten Phenols als typische Vertreter der im Kunststoff eingesetzten H-Donoren.<sup>[6,67]</sup>

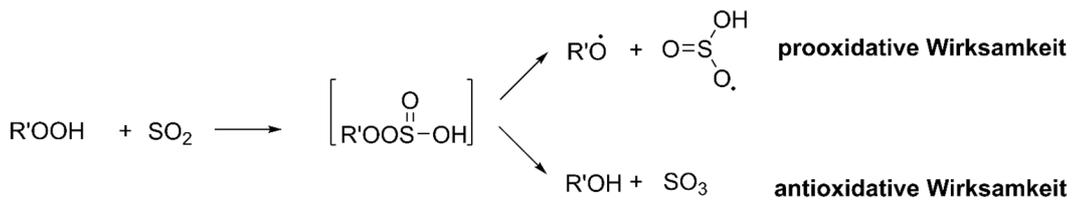
Gebildete Hydroperoxide können schließlich durch den Einsatz von ebenfalls zugegebenen Hydroperoxidzersettern in nicht radikalische, unreaktive thermisch stabile Produkte umgesetzt werden. Infolgedessen kommt es zu einer Unterdrückung der durch Alkoxy- und Hydroxy-Radikale ausgelösten weiteren Radikalbildung. So wird die Hydroperoxid-Gruppe ROOH zu einem Alkohol ROH reduziert, wohingegen der Hydroperoxidzersetzer in einer stöchiometrischen Reaktion oxidiert wird. Die primären Oxidationsprodukte können sich im Weiteren auch an nachfolgend stattfindenden Oxidationsprozessen inhibierend beteiligen. Sie entwickeln demnach eine über-stöchiometrische Aktivität, die auch als katalytische Aktivität bezeichnet wird. Neben organischen dreiwertigen Phosphorverbindungen werden vor allem Schwefelverbindungen wie Sulfide eingesetzt. Diese zeichnen sich gegenüber den Phosphiten und Phosponiten durch ihre gute Langzeithitzeständigkeit bei Temperaturen zwischen 100-150 °C aus. Allerdings haben sie keinerlei positiven Effekt auf die Schmelzestabilität von Polymeren während der Verarbeitung.<sup>[6,68,69]</sup> In Schema 2.10 ist der Wirkungsmechanismus der schwefelbasierten Hydroperoxidzersetzer, auch Thiosynergisten genannt, anhand eines Thiodipropionatesters gezeigt.



**Schema 2.10:** Darstellung der Wirkungsweise eines Hydroperoxidzersetzers am Beispiel eines Thiodipropionatesters.<sup>[6]</sup>

Zunächst wird das Sulfid zu einem Sulfoxid umgesetzt, welches im Zuge einer Thermolyse zur Sulfensäure oder mit einem weiteren Hydroperoxid zu einem Sulfon reagieren kann. Die Sulfensäure trägt durch die Vielfalt an nachfolgenden Oxidationsreaktionen zu einem fortgesetzten Abbau der Hydroperoxide bei.

Eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Wirkungsweise der Thioether als Hydroperoxidzersetzer spielen Temperatur und das Verhältnis Hydroperoxide zur gebildeten Sulfensäure. Bei einer geringen Konzentration an vorhandenen Peroxiden gegenüber vorhandener Sulfensäure kann die Sulfensäure die homolytische Spaltung der Hydroperoxide zu Alkoxyradikalen fördern und damit einen prooxidativen Effekt besitzen. Bei einem hohen Peroxid/Sulfensäure-Verhältnis wird die Sulfensäure zur Sulfinsäure oxidiert, die unter 100 °C ein hervorragender Peroxidzersetzer ist. Bei höheren Temperaturen wird die Sulfinsäure zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) umgesetzt, das beispielsweise bei Verarbeitungstemperaturen als Peroxidzersetzer wirkt.<sup>[70,71]</sup> Allerdings weisen M. J HUSBANDS und G SCOTT in diesem Zusammenhang darauf hin, dass Schwefeldioxid sowohl als Prooxidans, welches mit Hydroperoxiden unter Bildung freier Radikale reagiert, als auch als Antioxidans fungieren kann, das vorhandene Peroxide in Alkohole überführt.<sup>[72,73]</sup> Das gebildete Schwefeltrioxid besitzt darüber hinaus eine starke katalytische Aktivität für die ionische Zersetzung der Peroxide.<sup>[72]</sup> In Schema 2.11 ist diese ambivalente Wirksamkeit des Schwefeldioxids illustriert.



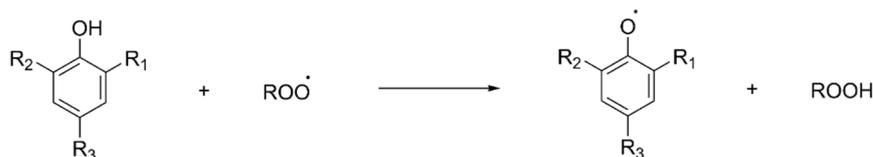
**Schema 2.11:** Darstellung der Wirkungsweise des Schwefeldioxids, das ein Oxidationsprodukt der als Hydroperoxidzersetzer in Kunststoffen eingesetzten Thioether ist. Schwefeldioxid kann sowohl als Pro- als auch als Antioxidans auftreten.<sup>[72,73]</sup>

Entsprechend G. SCOTT und P. A. SHEARN haben Thioether wie das Dilaurylthiodipropionat keinen Einfluss auf die Schmelzestabilität von PP.<sup>[69]</sup> Zurückgeführt werden kann dies darauf, dass die Reaktion der Thioether mit Hydroperoxiden unter Bildung der verschiedenen Oxidationsprodukte nach ZWEIFEL sehr langsam stattfindet.<sup>[67]</sup>

Im folgenden Kapitel wird insbesondere auf die Klasse der phenolischen Stabilisatoren eingegangen, auf welche auch der Fokus bei der Entwicklung neuer biogener Stabilisatoren gelegt wurde.

### 2.3.1. Phenolische Stabilisatoren

Die als H-Donoren wirkenden phenolischen Antioxidantien stellen die am häufigsten genutzten thermo-oxidativen Stabilisatoren für Kunststoffe dar, was gegenüber den hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung effizienteren sekundären aromatischen Aminen vor allem auf die geringere Toxizität und Kanzerogenität der phenolischen Stabilisatoren zurückgeführt werden kann.<sup>[6,74–76]</sup> Die antioxidative Wirksamkeit beruht dabei auf der Übertragung des Wasserstoff-Atoms der Phenol-Gruppe auf das Peroxyradikal, wobei neben dem Hydroperoxid ein stabiles Phenoxyradikal gebildet wird. In Schema 2.12 wird die prinzipielle Wirkungsweise phenolischer Antioxidantien dargestellt.



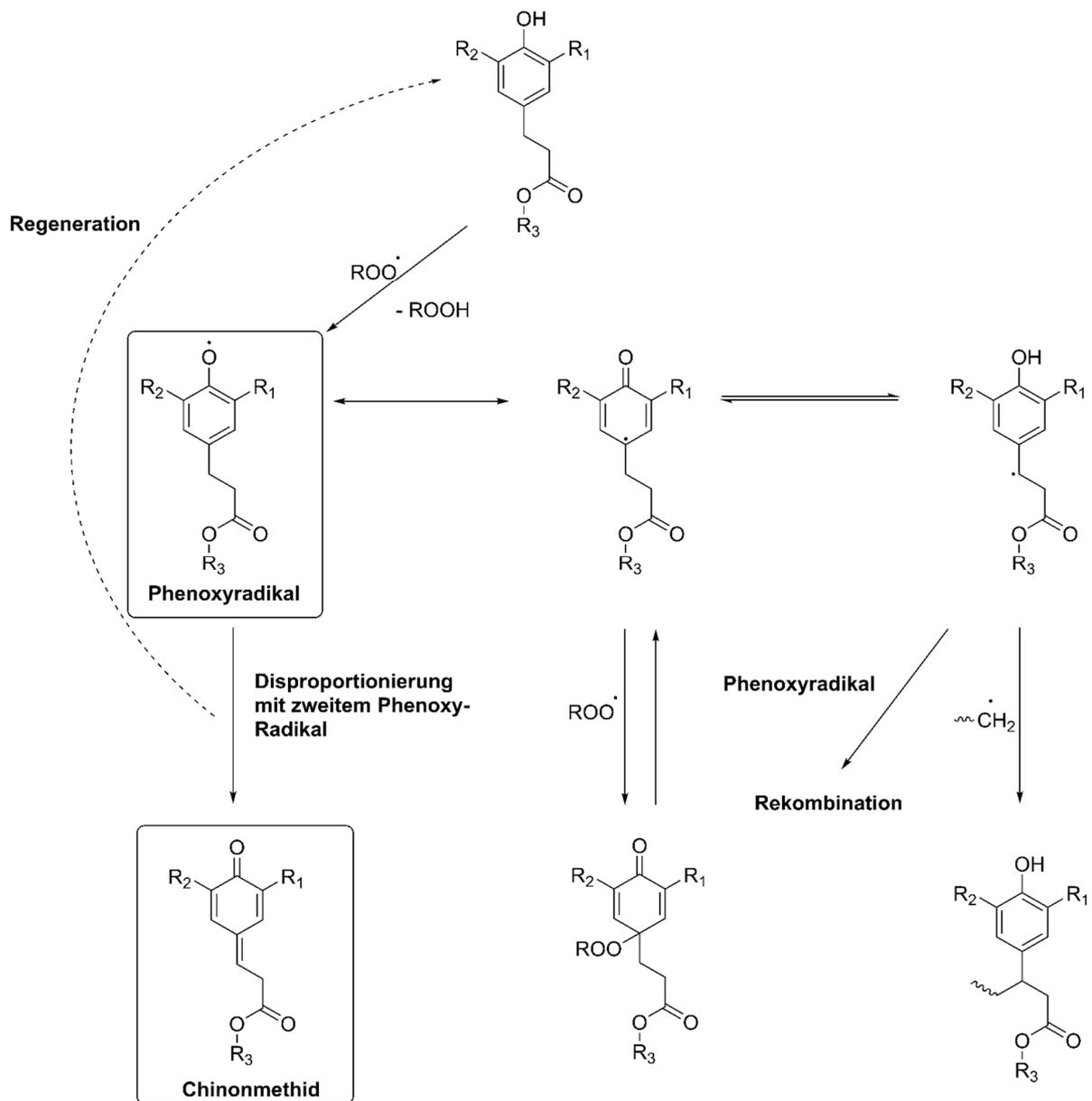
**Schema 2.12:** Darstellung der prinzipiellen Wirkungsweise phenolischer Antioxidantien. Durch die Übertragung des Wasserstoff-Atoms auf das im Zuge der Autoxidation von Kunststoffen gebildete Peroxyradikal kommt es zur Bildung eines stabilen Phenoxyradikals und eines Hydroperoxids.<sup>[6]</sup>

Ein entscheidender Aspekt hinsichtlich der Wirksamkeit der phenolischen Stabilisatoren stellt der Substitutionsgrad und damit die sterische Hinderung in der *ortho*-Position dar. Prinzipiell gilt, je geringer die sterische Hinderung in dieser Position ist, desto schneller findet die Abstraktion des Wasserstoff-Atoms des Phenols statt. Eine leichtere Abstraktion des phenolischen Wasserstoff-Atoms bedeutet eine entsprechend höhere Effektivität des Stabilisators. Allerdings bedingt eine größere sterische Hinderung

---

in der 2,6-Position des Aromaten auch eine höhere Stabilität der nach der Wasserstoff-Atom-Abstraktion entstehenden Phenoxy-Radikale. So können Phenoxy-Radikale ebenfalls die Bildung von Makroalkylradikalen induzieren, was den stabilisierenden Effekt dieser Verbindungen insgesamt herabsetzt.<sup>[6,66,77]</sup>

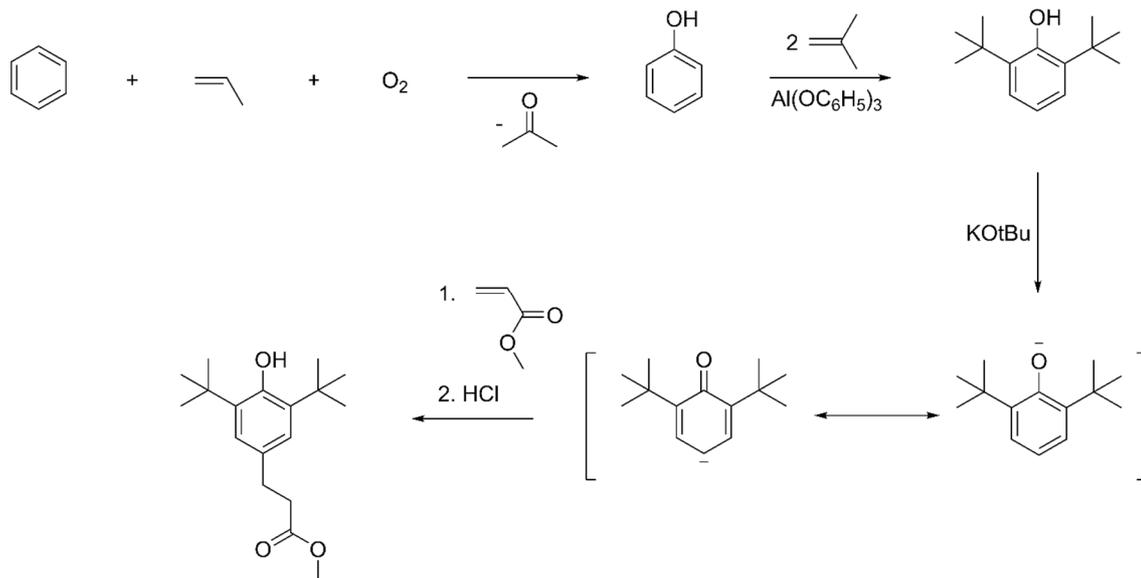
In Bezug auf die stabilisierende Wirkung der phenolischen Antioxidantien sind die Folgereaktionen der nach der H-Abstraktion gebildeten Phenoxyradikale von entscheidender Bedeutung. Phenoxyradikale mit einer Propionatgruppe in *para*-Position des Aromaten können über Disproportionierungsreaktionen unter Ausbildung eines Chinonmethids zurück zu einem Phenol reagieren. Das Chinonmethid verlangsamt in der Folge durch die Reaktion mit Alkyl-, Alkoxy- und Peroxyradikalen weitere Oxidationsprozesse. Darüber hinaus kann das Phenoxyradikal selbst über verschiedene Rekombinationsreaktionen Alkyl- sowie Peroxyradikale binden und so aus dem Autoxidationszyklus entfernen, sodass solche als H-Donoren fungierende Phenole eine überstöchiometrische Aktivität aufweisen.<sup>[6,67,78,79]</sup> In Schema 2.13 sind die verschiedenen Folgereaktionen des nach der Abstraktion des phenolischen Wasserstoff-Atom gebildeten Phenoxyradikals veranschaulicht, die letztendlich ein entscheidender Bestandteil der phenolischen Stabilisatoren sind.



**Schema 2.13:** Überblick über die nach der Bildung des Phenoxyradikals stattfindenden Folgereaktionen, die ein elementarer Bestandteil des Stabilisierungsmechanismus der Phenole sind und entscheidend zu ihrer überstöchiometrischen antioxidativen Wirkung im Kunststoff beitragen.<sup>[6,67,78,79]</sup>

Als synthetischer Baustein für die meisten heutzutage kommerziell verfügbaren und in zahlreichen Kunststoffen genutzten phenolischen Stabilisatoren dient der 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester, der auch unter dem Namen METILOX bekannt ist. Infolge der beiden vorhandenen *tert*-Butyl-Gruppen in *ortho*-Position des Aromaten und der damit verbundenen hohen sterischen Hinderung kommt es im Zuge des Stabilisierungsmechanismus zur Bildung stabiler Phenoxyradikale. Diese partizipieren nur geringfügig an der Bildung neuer Makroradikale durch die Abstraktion von Wasserstoff-Atomen aus der Polymerkette. Die Herstellung des METILOX erfolgt nach MEIER und DEXTER durch eine elektrophile aromatische Substitution von 2,6-Di(*tert*-butyl)phenol mit

Methylacrylat unter basischen Bedingungen.<sup>[80]</sup> Das 2,6-Di(*tert*-butyl)phenol wiederum wird großtechnisch mittels FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Phenol mit Isobuten unter Verwendung von Aluminiumphenoxid als Katalysator gewonnen.<sup>[81,82]</sup> Das Phenol wird heutzutage unter anderem über den HOCK-Prozess industriell produziert, wobei Benzol zunächst im Zuge einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung zu Cumol umgesetzt und schließlich zum Phenol oxidiert wird.<sup>[83,84]</sup> In Schema 2.14 ist die Synthese des METILOX ausgehend von Benzol als petrochemische Ausgangsverbindung dargestellt.

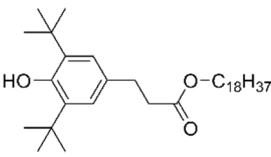
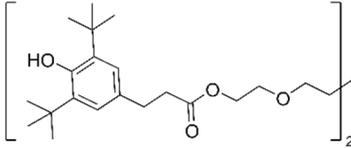
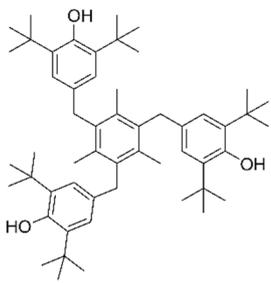
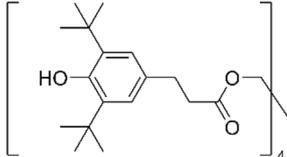


**Schema 2.14:** Darstellung der Synthese des METILOX, welches als synthetischer Grundbaustein für die Herstellung zahlreicher kommerziell genutzter phenolischer Antioxidantien genutzt wird.<sup>[6,80,81,83,84]</sup>

In Tabelle 2.1 ist eine Auswahl an kommerziell erhältlichen, auch für diese Arbeit bedeutenden, phenolischen Antioxidantien aufgeführt.

Tabelle 2.1:

Übersicht über ausgewählte kommerziell erhältliche Antioxidantien, die in verschiedenen Kunststoffen eingesetzt werden und auch im Hinblick auf diese Arbeit von Bedeutung sind.<sup>[6]</sup>

| Name  | Struktur  | CAS-Nummer |
|-------|---|------------|
| AO-3  |    | 2082-79-3  |
| AO-10 |    | 36443-68-2 |
| AO-13 |    | 1709-70-2  |
| AO-18 |  | 6683-19-8  |

Im folgenden Kapitel wird auf die multifunktionellen Antioxidantien eingegangen, welche hinsichtlich der Entwicklung der neuen biogenen Stabilisatoren von entscheidender Bedeutung sind.<sup>[6]</sup>

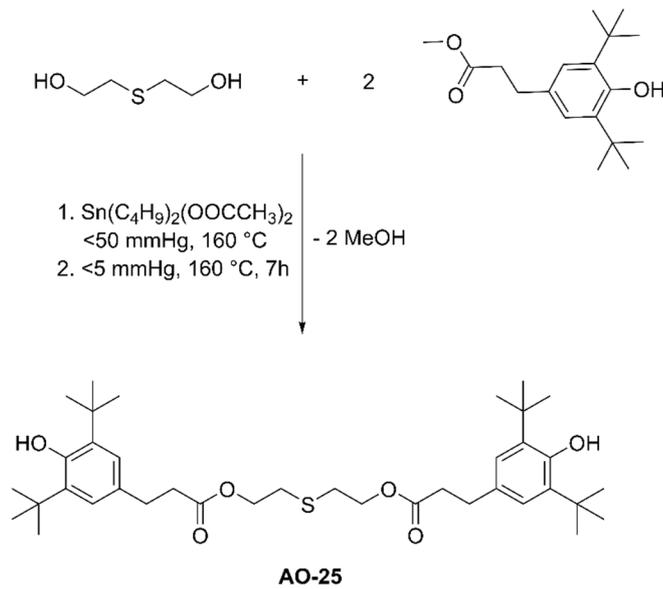
### 2.3.2. Multifunktionelle Stabilisatoren

Multifunktionelle Stabilisatoren vereinen mehrere Stabilisierungsfunktionalitäten innerhalb eines Moleküls. So verfügt das Molekül sowohl über die Funktionalitäten eines H-Donors als auch eines Hydroperoxidzersetzers. Infolge der Kombination an verschiedenen funktionellen Gruppen ergibt sich häufig ein autosynergistischer Effekt und damit eine wesentlich verbesserte Stabilisierungswirkung.<sup>[6,12]</sup>

G. SCOTT *et al.* konnten anhand verschiedener Alkyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide zeigen, dass die bifunktionellen Stabilisatoren eine wesentlich bessere Stabilisierungsperformance aufweisen als äquimolare Mengen eines reinen phenolischen Antioxidans wie Butylhydroxytoluol (BHT) oder AO-3.<sup>[85]</sup>

Ein heute noch großtechnisch produziertes und häufig verwendetes bifunktionelles Antioxidans ist das 2,2'-Thiodiethylen-bis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (AO-25), welches bereits 1969 von M. DEXTER *et al.* patentiert wurde.<sup>[86]</sup> Die Synthese erfolgt mittels einer Umesterungsreaktion des Metilox mit Thiodiglycol unter Verwendung eines Titansäureester- oder Zinnkatalysators unter

Vakuumbedingungen.<sup>[87,88]</sup> In Schema 2.15 ist die von J. R. ROSS *et al.* patentierte Syntheseroute zur Herstellung des AO-25 exponiert.



**Schema 2.15:** Darstellung der von J. R. Ross *et al.* patentierten Syntheseroute zur Darstellung des AO-25; ein kommerziell erhältliches bifunktionelles Antioxidans.<sup>[87]</sup>

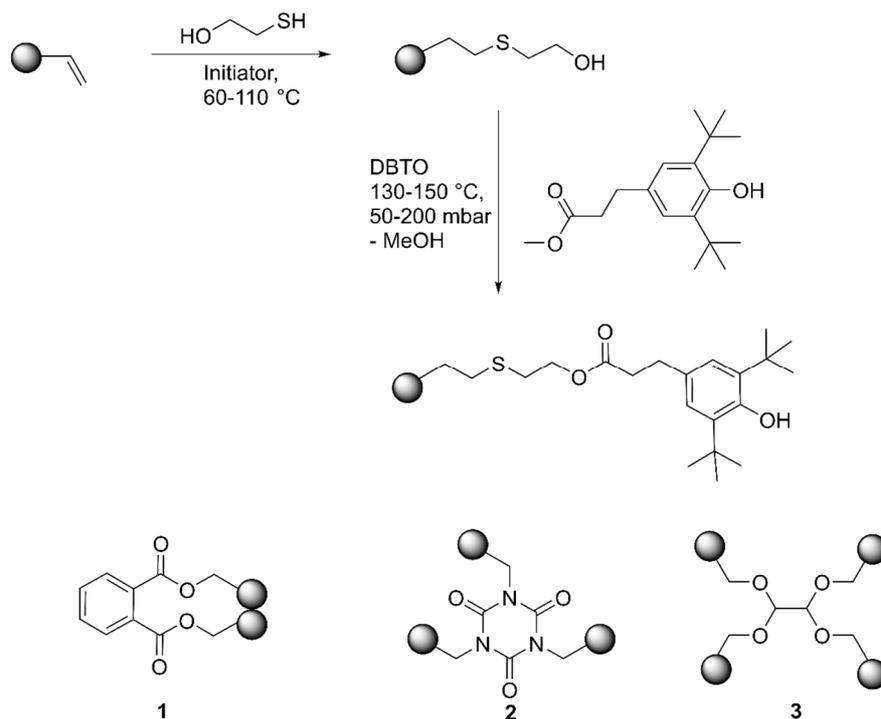
In Tabelle 2.2 sind darüber hinaus verschiedene weitere bifunktionelle Strukturen zusammengefasst.

**Tabelle 2.2:** Übersicht über verschiedene kommerziell erhältliche, bifunktionelle Antioxidantien.<sup>[6]</sup>

| Name  | Struktur | CAS-Nummer  |
|-------|----------|-------------|
| AO-22 |          | 96-69-5     |
| AO-24 |          | 110553-27-0 |
| AO-25 |          | 41484-35-9  |

Einen noch größeren Beitrag zur oxidativen Stabilität sowie zu der Langzeitwärmestabilisierung von PP gegenüber dem AO-25 zeigen die von J. FISCHER *et al.* entwickelten, hochmolekularen, bifunktionellen

Antioxidantien. In Schema 2.16 ist die von der Gruppe entwickelte Syntheseroute zur Herstellung der hochmolekularen, bifunktionellen Stabilisatoren dargestellt. Dabei werden Edukte mit mehreren Allyl-Gruppen zunächst im Zuge einer Thiol-en-Reaktion mit 2-Mercaptoethanol umgesetzt. Der erhaltene Thioether-Precursor mit Alkohol-Funktionalitäten reagiert in der Folge mit Dibutylzinnoxid (DBTO) als Katalysator in einer Umesterungsreaktion mit METILOX zu den anvisierten bifunktionellen Antioxidantien.<sup>[89]</sup>

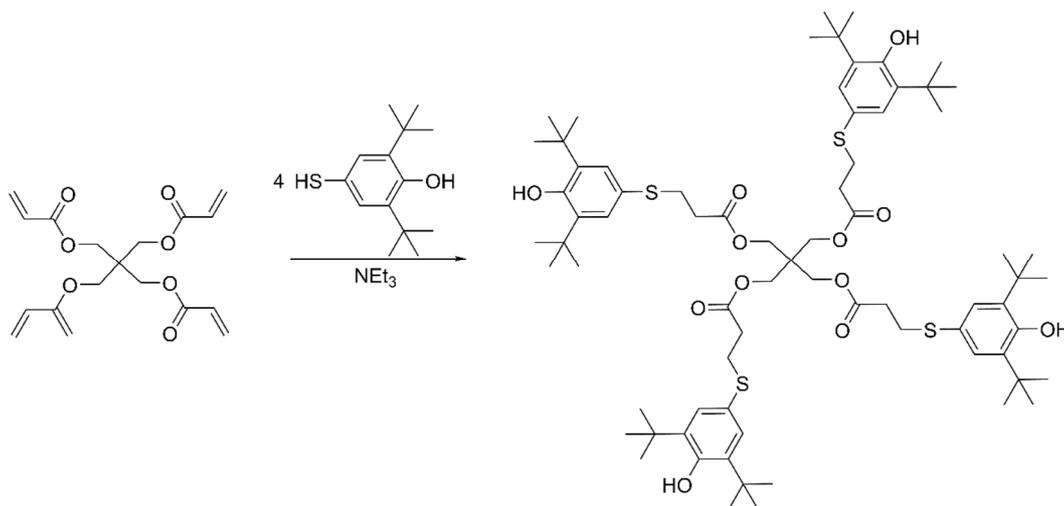


**Schema 2.16:** Illustration der von J. FISCHER *et al.* entworfenen Syntheseroute zur Herstellung von hochmolekularen, bifunktionellen Antioxidantien. Mittels Thiol-en-Reaktion mit 2-Mercaptoethanol werden verschiedene multifunktionelle Allyl-Verbindungen (1-3) im ersten Schritt in Thioether-Precursor mit Hydroxy-Gruppen überführt. Anschließend erfolgt eine Umesterungsreaktion dieser Precursor-Verbindungen mit METILOX unter Verwendung von DBTO als Katalysator, sodass nach der Aufreinigung Strukturen mit Molmassen oberhalb 900 g/mol erhalten werden.<sup>[89]</sup>

Neben ihrer hohen Stabilisierungsperformance sind die neuen Strukturen vor allem durch ihr hohes Molekulargewicht und dadurch deutlich verringerte Migrationstendenz interessant. So konnten J. FISCHER *et al.* durch Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Messungen zeigen, dass die synthetisierten bifunktionellen Strukturen nicht nur homogen im PP-Prüfkörper verteilt sind, sondern auch durch ihr gegenüber dem AO-25 deutlich höherem Molekulargewicht bei Alterungsdauern von zehn Tagen bei 150 °C nicht aus dem Kunststoff migrieren.<sup>[89]</sup>

Ein entscheidender Aspekt beim Design neuer multifunktionaler Antioxidantien ist neben einem möglichst hohen Molekulargewicht die Position der Thioether-Gruppe. So besitzt das von X. WANG *et al.* entwickelte bifunktionelle Antioxidans einen gegenüber dem AO-25 wesentlich geringeren Beitrag zur

Langzeitwärmestabilisierung von PP, was die Forschergruppe auf die Position der Thioether-Gruppe direkt am Aromaten zurückführt. Im Zuge des Autoxidationszyklus wird die Thioether-Gruppe in eine Sulfon- oder Sulfoxid-Gruppe oxidiert, welche als elektronenziehende Substituenten die antiradikalische Aktivität des Phenols verringern.<sup>[90,91]</sup> In Schema 2.17 ist die Syntheseroute zur Herstellung des von X. WANG *et al.* entwickelten, bifunktionellen Antioxidans illustriert.



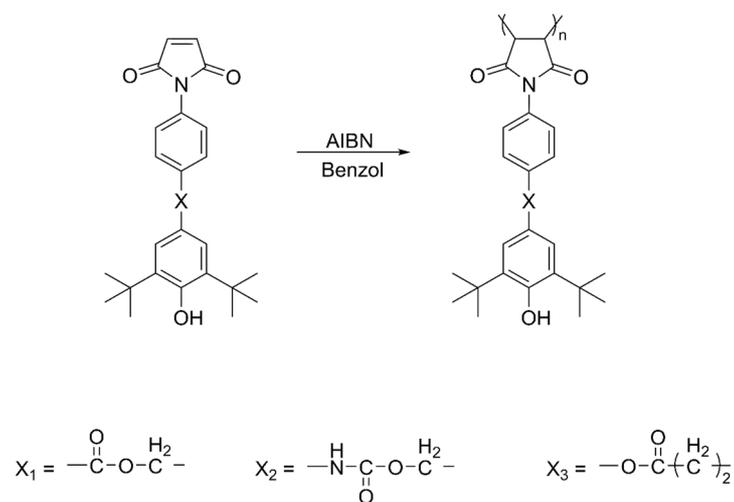
**Schema 2.17:** Darstellung der Synthese des bifunktionellen Antioxidans durch eine MICHAEL-Addition aus Pentaerythritetraacrylat und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-mercaptophenol unter Verwendung von Triethylamin als Katalysator nach X. WANG *ET AL.*<sup>[90]</sup>

Im Hinblick auf eine verstärkte Immobilisierung und der damit verbundenen Vermeidung von *Leaching* aus dem Kunststoff sind vor allem polymere Antioxidantien von großem Interesse,<sup>[92]</sup> sodass diese auch bei der Entwicklung der neuen, biogenen Stabilisatoren eine entscheidende Rolle gespielt haben. Auf diesen Stabilisortypus wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

### 2.3.3. Polymere Stabilisatoren

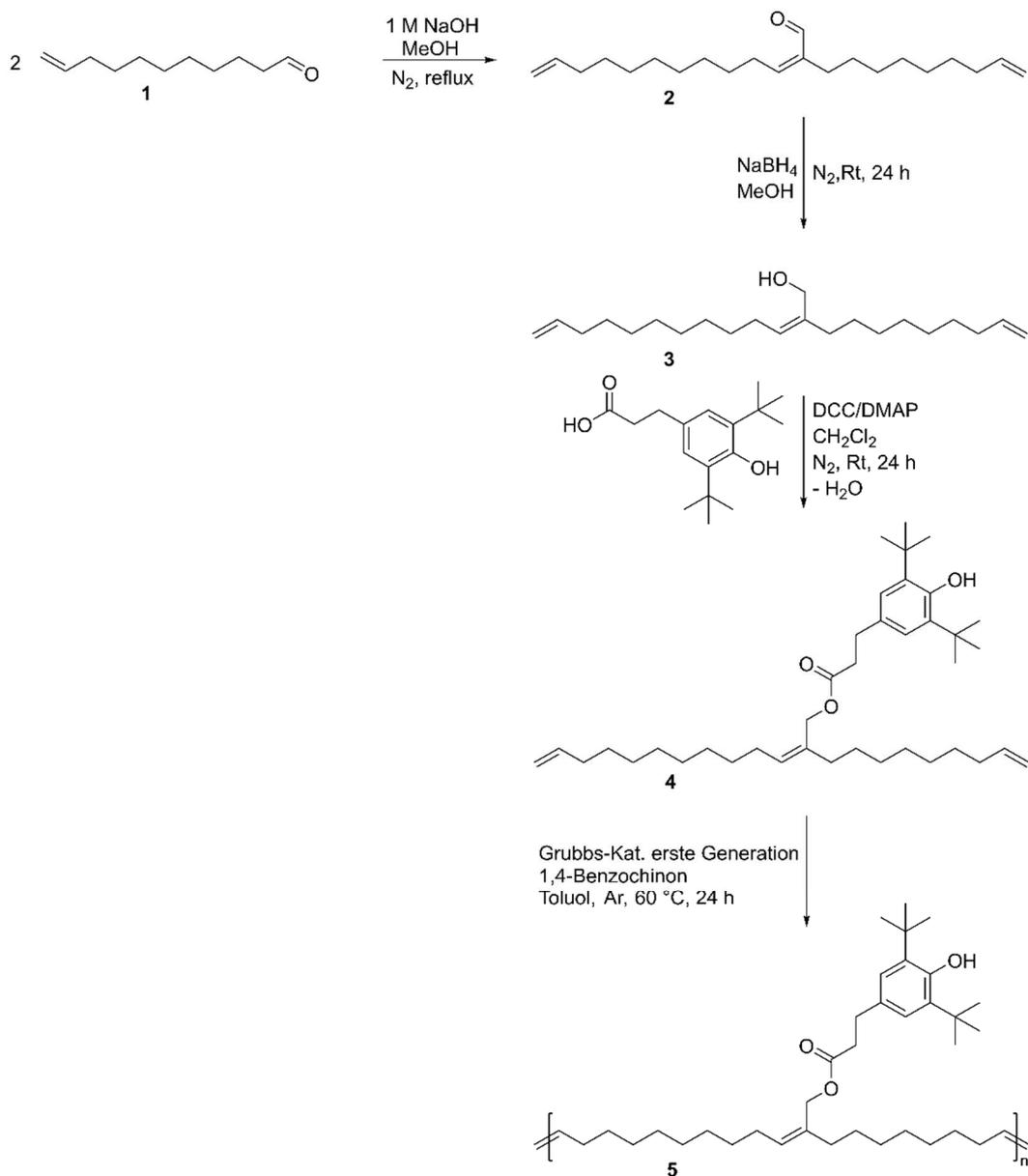
Ein in Bezug auf die Polymerstabilisierung entscheidender Faktor stellen die Migrationseigenschaften des zugegebenen Antioxidans dar. Entsprechend N. C. BILLINGHAM hat das Ausmigrieren des Stabilisators aus dem Kunststoff einen größeren Negativeinfluss auf die Polymerstabilisierung als der prinzipielle Stabilisatorverlust durch die stattfindenden oxidativen Reaktionen.<sup>[93]</sup> Der physikalische Verlust des Stabilisators und dessen Immobilisierung in der Polymermatrix kann durch eine Maximierung von dessen Molekulargewicht erreicht werden.<sup>[12,94]</sup> Die heutzutage kommerziell genutzten Antioxidantien für Langzeitwärmestabilisierungsanwendungen in Polymeren besitzen daher in der Regel Molmassen oberhalb 500 g/mol.<sup>[6]</sup> Allerdings zeigen auch höhermolekulare Stabilisatoren wie das AO-18 unter harschen Bedingungen, wie unter dem Kontakt mit wässrigen Medien bei hohen Temperaturen, *Leaching*-Tendenzen.<sup>[9,10,95]</sup> Weitere Immobilisierungsstrategien zur Vermeidung des physikalischen

Verlustes des Stabilisators umfassen zum Beispiel das kovalente Anbinden der antioxidativen Einheit an die Polymermatrix. Dies kann über Acrylat- oder Maleimid-gebundene Antioxidantien erfolgen.<sup>[96,97]</sup> Ebenso kann eine verstärkte Immobilisierung des Stabilisators erreicht werden, indem der Stabilisator an Nanosilica-Partikel oder Kohlenstoffnanoröhren angebunden wird.<sup>[98–100]</sup> Zudem beschreiben A. MANTEGHI *et al.* die Synthese eines makromolekularen Stabilisators durch einen *Grafting-onto*-Ansatz. Dabei wird Metiloxsäurechlorid mit einem hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat- und hydroxylierten Ethylen-1-Octen-Copolymer umgesetzt, wobei die erhaltenen Produkte einen Beitrag zur oxidativen Stabilität von PP bei geringer *Leaching*-Tendenz sowie guter Kompatibilität zeigen.<sup>[101]</sup> In diesem Zusammenhang konnte die gleiche Gruppe PP-Filme in einem dreistufigen Verfahren mit phenolischen Amiden funktionalisieren, sodass die erhaltenen Filme sich durch eine reduzierte Kristallinität und verbesserte thermische Degradationsstabilität des PPs auszeichnen. Auch zeigen die über eine Amid-Bindung an das PP gebundenen Phenole eine hohe Beständigkeit gegen Migration und Extraktion.<sup>[102]</sup> Eine weitere Möglichkeit der Stabilisatorimmobilisierung stellt die Polymerisation monomergebundener Antioxidantien dar. In diesem Zusammenhang zeigten D. R. OH *et al.*, dass verschiedene polymere Antioxidantien über die radikalische Polymerisation mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) von Maleimid-gebundenen phenolischen Einheiten zugänglich sind. In Schema 2.18 sind die verschiedenen polymeren Antioxidantien zusammengefasst und die dabei verwendete Syntheseroute dargestellt.<sup>[103]</sup>



**Schema 2.18:** Darstellung der von D. R. Oh *et al.* entwickelten Syntheseroute zur Darstellung verschiedener polymerer Antioxidantien mittels freier radikalischer Polymerisation.<sup>[103]</sup> Die Abkürzung X steht dabei für die verschiedenen Spacer, mit denen die phenolische Einheit an das Maleimid gebunden ist.

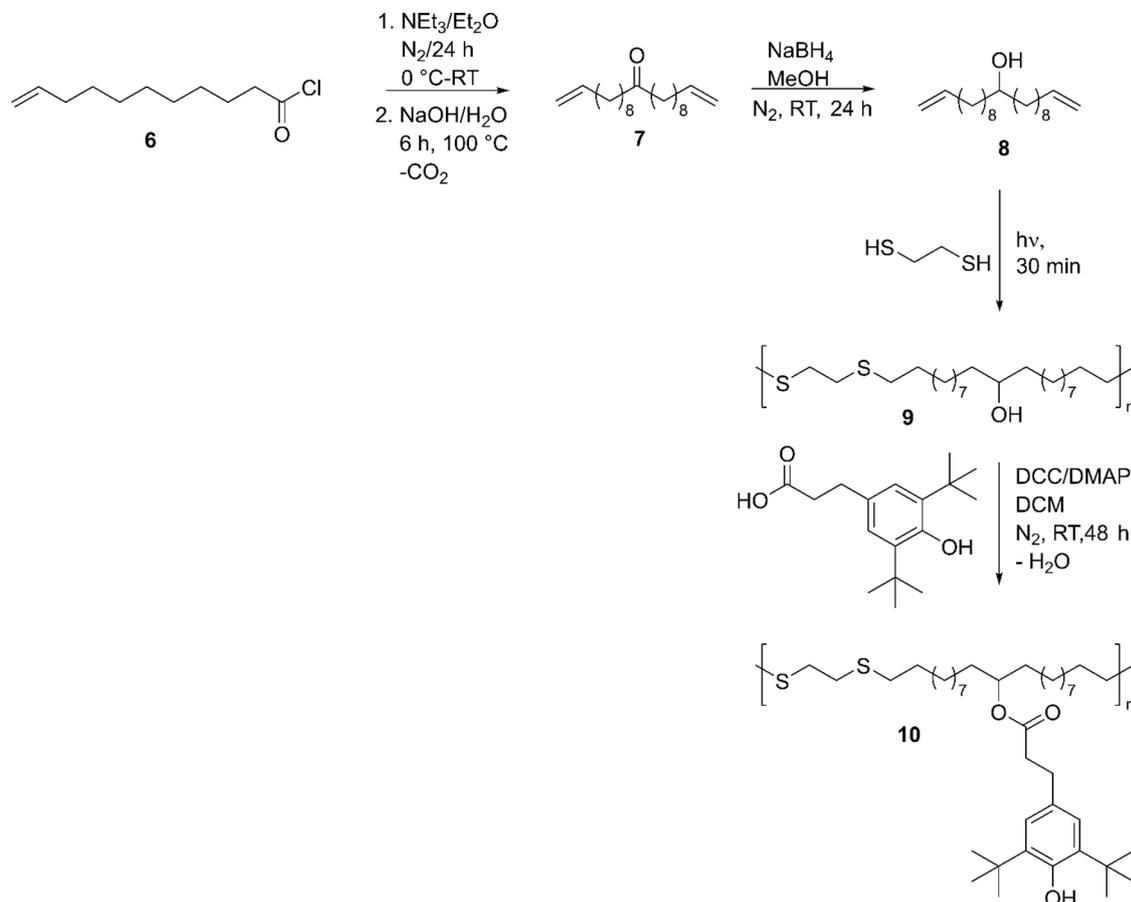
Darüber hinaus konnten S. BEET *et al.* makromolekulare Stabilisatoren via acyclischer Dienmetathese (ADMET)-Polymerisation synthetisieren. Die polymeren Antioxidantien liefern dabei einen ähnlich hohen Beitrag zur oxidativen Stabilität des PPs wie das kommerzielle AO-18.<sup>[104]</sup> Die von der Gruppe publizierte Syntheseroute ist in Schema 2.19 dargelegt.



**Schema 2.19:** Darstellung der Syntheseroute zur Darstellung polymerer Antioxidantien nach S. BEER *et al.*<sup>[104]</sup> Die Ausgangsverbindung 10-Undecenal (1) wird im ersten Schritt in einer Aldolkondensation zu 2 umgesetzt. Die vorhandene Aldehyd-Gruppe wird mittels Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) zu einem Alkohol reduziert (3). Unter der Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) kommt es zur Veresterung von 3 mit der Metiloxsäure, sodass das Monomer für die ADMET-Polymerisation 4 erhalten wird. Die Polymerisation zum makromolekularen Endprodukt erfolgt mittels eines GRUBBS-Katalysators der ersten Generation und besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 4400 g/mol bei einer Dispersität von 1,97.

Weiterhin beschreiben S. BEER *et al.* in einer weiteren Arbeit die Synthese eines bifunktionellen Antioxidans auf Basis von 10-Undecenoylchlorid (6). Dieses wird im ersten Schritt durch Verwendung von Triethylamin zu einem  $\alpha, \omega$ -Dien umgesetzt (7). Die Keton-Gruppe dieses  $\alpha, \omega$ -Diens wird im nächsten Schritt mit Natriumborhydrid zu einem Alkohol reduziert (8). 8 wird anschließend in einer Thiol-en-Photoaddition zum Polymer (9) in Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel umgesetzt. Zum

Schluss folgt die Postfunktionalisierung des Polymers **9** mit der Metiloxsäure unter Einsatz von DCC und DMAP als Veresterungskatalysatoren.<sup>[92]</sup> In Schema 2.20 ist die von der Gruppe beschriebene Syntheseroute dargestellt.



**Schema 2.20:** Darstellung der von S. BEER *et al.* publizierten Synthese zur Herstellung eines polymeren, bifunktionellen Antioxidans. Undecenoylchlorid (**6**) wird zunächst zu einem  $\alpha, \omega$ -Dien umgesetzt (**7**). Die Keton-Gruppe von **7** wird im nächsten Schritt mit Natriumborhydrid zu einem Alkohol (**8**) reduziert. Es folgt eine Thiol-en-Photoaddition zu einem Polymer (**9**). Im letzten Schritt wird das Makromolekül im Zuge einer Veresterungsreaktion mit der Metiloxsäure postfunktionalisiert, sodass der polymere, bifunktionelle Stabilisator (**10**) erhalten wird.<sup>[92]</sup>

Eine entscheidende Rolle hinsichtlich der stabilisierenden Performance spielt entsprechend M MINAGAWA das Molekulargewicht des polymeren Stabilisators. So zeigen diese bei unterschiedlichen Molekulargewichten eine wesentlich unterschiedliche Stabilisierungsperformance. Bis zu einem Molekulargewicht von ca. 4000 g/mol ist bei den von M. MINAGAWA untersuchten Polymeren mit phenolischen Seitengruppenfunktionalitäten eine Verbesserung der Stabilisierungsleistung mit steigendem Molekulargewicht zu beobachten. Oberhalb dieses Molekulargewichts verschlechtert sich die stabilisierende Wirkung der makromolekularen Antioxidantien, sodass der Stabilisierungseffekt bei sehr hohen Molekulargewichten von 50000-100000 g/mol nur noch äußerst gering ist. M. MINAGAWA begründet diese Tendenz damit, dass ein geringes Molekulargewicht des Stabilisators einerseits eine

---

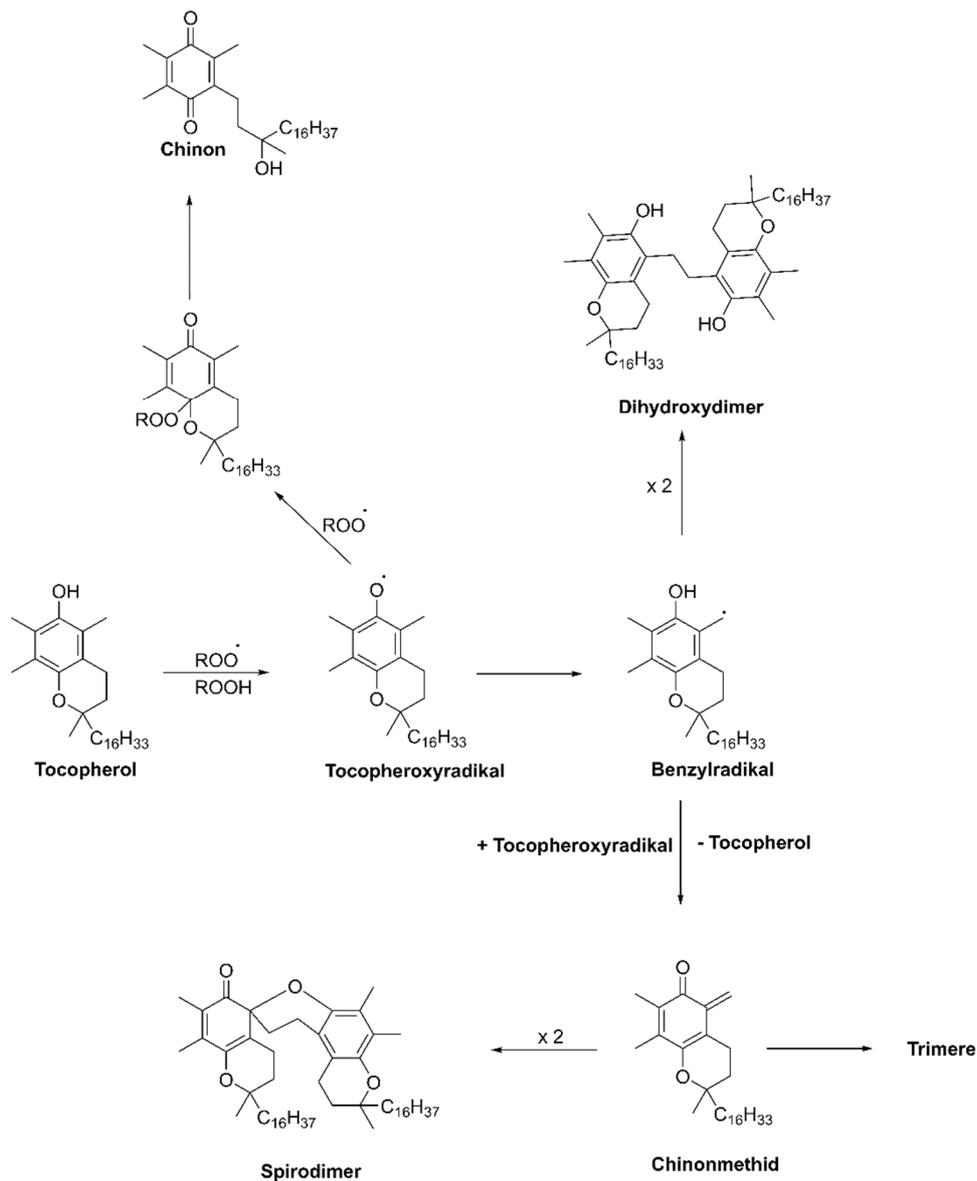
hohe Flüchtigkeit und hohe Mobilität in der Polymerphase bedingt, was letztendlich eine hohe Migrations- sowie *Leaching*-Tendenz zur Folge hat. Andererseits bedeutet eine Erhöhung des Molekulargewichts in der Regel eine zunehmende Verschlechterung der Kompatibilität mit dem Matrixpolymer sowie eine eingeschränktere Mobilität des Stabilisators, was folglich ebenso in einer Abnahme der stabilisierenden Leistung resultiert.<sup>[105]</sup> Somit ist bei der Synthese polymerer Antioxidantien die Einstellung des Molekulargewichts ebenfalls ein entscheidendes Kriterium, welches bei der Herstellung im Hinblick auf eine maximale Stabilisierungsleistung des Antioxidans zu beachten und möglichst zu steuern ist.

Im folgenden Kapitel soll nun der Stand der Technik hinsichtlich der Stabilisatoren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen erläutert werden, die maßgebend für die im Zuge dieser Arbeit entwickelten Stabilisatoren waren.

#### **2.3.4. Stabilisatoren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen**

Die in den bisherigen Kapiteln dargestellten synthetischen Antioxidantien zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität und antioxidative Effektivität aus. Nachteilig ist im Hinblick auf Nachhaltigkeitsaspekte allerdings ihr petrochemischer Ursprung. Darüber hinaus gibt es Bedenken hinsichtlich der potenziell toxischen, mutagenen sowie karzinogenen Aktivität einiger kommerziell genutzter phenolischer Antioxidantien und derer Abbauprodukte.<sup>[106–109]</sup> Antioxidantien auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen stellen daher eine valide Alternative für im Kunststoff einsetzbare Stabilisatoren dar. Der Fokus bei der Suche nach neuen biogenen Ersatzmöglichkeiten liegt dabei neben den Carotinoiden, die allerdings einige Limitierungen, wie ihre prooxidative Wirkung bei höheren Sauerstoffkonzentrationen, besitzen, primär auf den natürlich vorkommenden phenolischen Verbindungen.<sup>[18,110,111]</sup>

Das von S. AL-MALAIKA intensiv beforschte und heute kommerziell eingesetzte  $\alpha$ -Tocopherol stellt eine solche Alternative dar.<sup>[112–116]</sup> So übertrifft es auch die ebenfalls kommerziell genutzten Stabilisatoren AO-3 und AO-18 hinsichtlich seiner prozessstabilisierenden Wirkung in PE.<sup>[112]</sup> Begründet wird dies vor allem mit dem Stabilisierungsmechanismus und den dabei gebildeten Abbauprodukten des  $\alpha$ -Tocopherols. Zunächst kommt es durch die Reaktion des  $\alpha$ -Tocopherols mit Peroxyradikalen zur Bildung eines Tocopheroxyradikals. Dieses wiederum isomerisiert in der Folge zum entsprechenden Benzylradikal, das anschließend im Zuge verschiedener Reaktionen zu Dihydroxydimeren, Spirodimeren, chinoiden Produkten und Trimer-Aldehyden reagiert.<sup>[115,116]</sup> Ein Großteil dieser Nebenprodukte hat einen zusätzlichen stabilisierenden Effekt im Polymer.<sup>[113]</sup> In Schema 2.21 ist die antioxidative Wirkungsweise des  $\alpha$ -Tocopherols im Zuge der Autoxidation von Kunststoffen unter Bildung der entsprechenden Folgeprodukte illustriert.



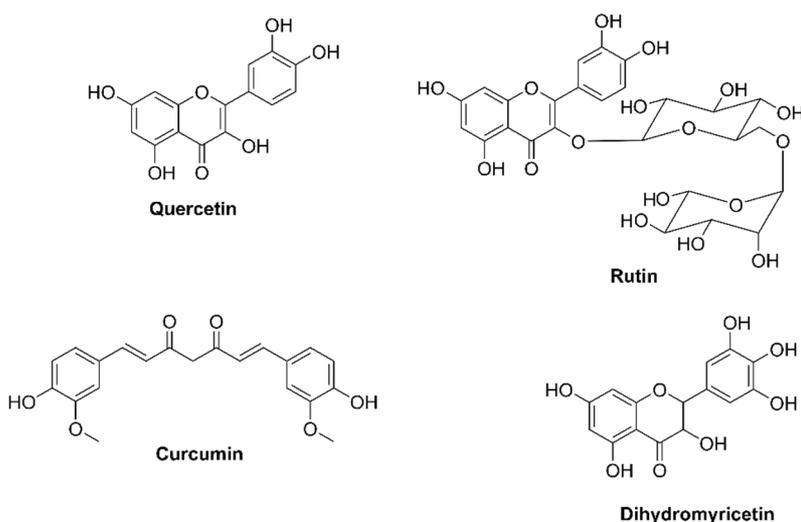
**Schema 2.21:** Darstellung der antioxidativen Wirkungsweise des  $\alpha$ -Tocopherols als bekannter, kommerziell eingesetzter biogener Stabilisator für Kunststoffe.<sup>[113]</sup>

Während das  $\alpha$ -Tocopherol hohe prozessstabilisierende Eigenschaften besitzt, zeigten J. MALLÉGOL *et al.* in ihrer Arbeit, dass es gegenüber dem AO-18 eine wesentlich schlechtere Langzeitwärmestabilisierung in *High Density Polyethylen* (HDPE) zeigt.<sup>[117]</sup>

Ein weiterer bereits intensiv untersuchter natürlicher Stabilisator und Füllstoff ist das Lignin, das die Hauptkomponente von Zellwänden in Gräsern, Weich- sowie Laubböhlzern darstellt.<sup>[118]</sup> Lignin ist prinzipiell ein vernetztes Polyphenol, das aus verschiedenen aromatischen Wiederholungseinheiten, den sogenannten Monolignolen, aufgebaut ist. Zu diesen Monolignolen gehören *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol.<sup>[119,120]</sup> Eine Veränderung der Kombination und des Verhältnisses der über verschiedene kovalente Bindungen verknüpften Monolignole führt zu veränderten, molekularen Strukturen und damit veränderten Eigenschaften des resultierenden Lignins.<sup>[18,120]</sup> Die

stabilisierende Wirkung des Lignins wurde bereits in PE,<sup>[121–123]</sup> PP,<sup>[124–127]</sup> PLA,<sup>[128,129]</sup> Poly(hydroxybutyrat),<sup>[130]</sup> Polycaprolacton<sup>[131]</sup> und Naturkautschuk<sup>[132,133]</sup> nachgewiesen. So weisen P. ALEXY *et al.* in ihren Arbeiten darauf hin, dass Lignin in geringen Konzentrationen als Prozessstabilisator und Lichtschutzmittel für PP wirkt, allerdings in höheren Konzentrationen unter andauernder thermischer Belastung den Degradationsprozess im Polymer initiiert.<sup>[124]</sup> A. GREGOROVA *et al.* konnten ebenfalls den hohen prozessstabilisierenden Effekt des Lignins sowohl in PP-Neuware als auch im entsprechenden Rezyklat nachweisen.<sup>[126]</sup> Weiterhin zeigte die Gruppe, dass Lignin die thermo-oxidative Stabilität von PP-Neuware und -Rezyklat wesentlich erhöht und beschreiben in diesem Zusammenhang auch einen synergistischen Effekt mit dem AO-18.<sup>[127]</sup>

Die antioxidative Wirkung verschiedener in Pflanzen vorkommender Flavonoide und ihrer Glycoside wurde ebenfalls in Kunststoffen nachgewiesen. Zu diesen Verbindungen zählen Quercetin,<sup>[21,23]</sup> Dihydromyricetin,<sup>[134–136]</sup> Curcumin<sup>[24,137]</sup> und Rutin<sup>[23]</sup>. In Abbildung 2.6 sind die Strukturen der genannten Verbindungen gezeigt.

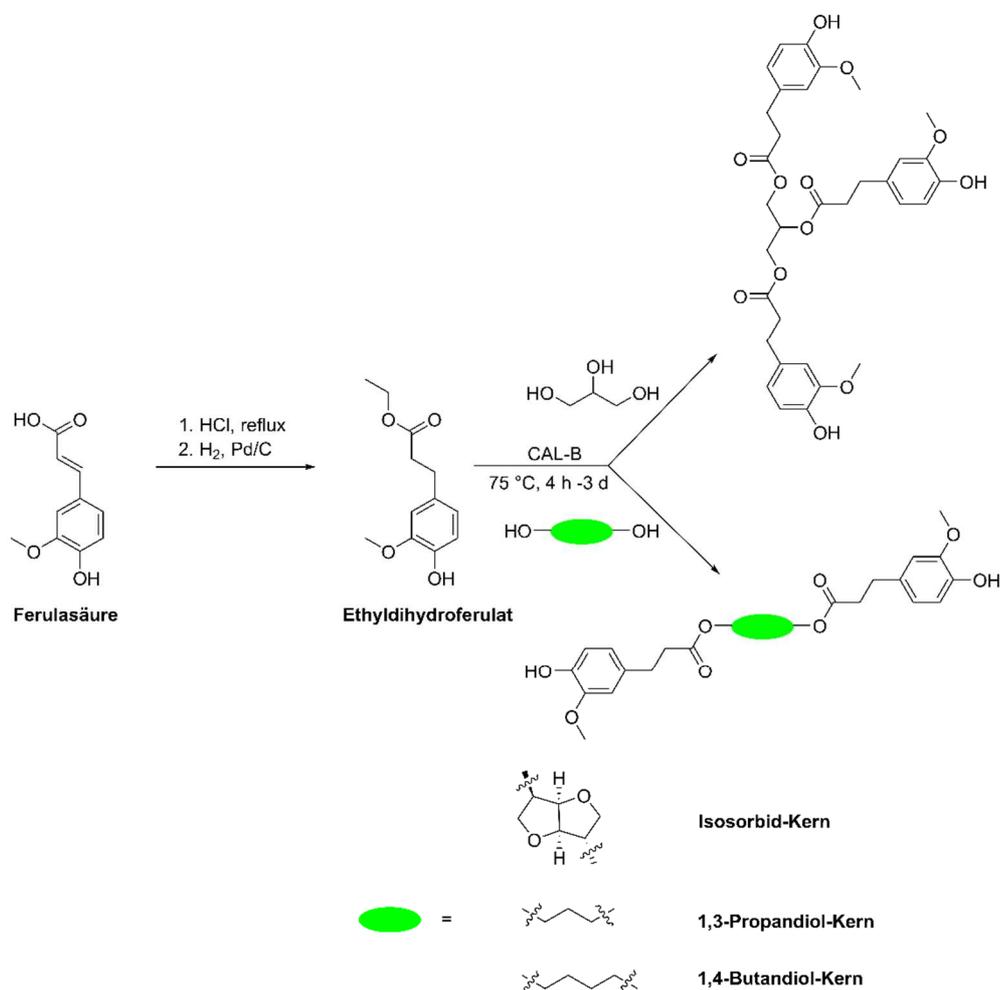


**Abbildung 2.6:** Überblick über die Strukturen verschiedener in Pflanzen vorkommender Flavonoide, deren antioxidative Wirkung in Kunststoffen nachgewiesen wurde.<sup>[23,24,134,137]</sup>

Quercetin, Dihydromyricetin und Curcumin stellen effektive Schmelzestabilisatoren dar, wobei sie gleichzeitig zu starken Verfärbungen im Kunststoff führen, was im Hinblick auf ihre Anwendung problematisch ist.<sup>[24,134,137]</sup> Curcumin weist zudem nur eine eingeschränkte thermische Stabilität bis 190 °C auf.<sup>[24,137]</sup>

Biogene phenolische Säuren, wie die Gallus- oder Kaffeesäure, sind für direkte Stabilisatoranwendungen im Kunststoff uninteressant. Der Grund hierfür liegt in der mangelnden thermischen Stabilität und der schlechten Löslichkeit der phenolischen Säuren in unpolaren Polymermatrizen, was sich in der Folge negativ auf die stabilisierende Wirkung der Verbindungen auswirkt.<sup>[13,18,19,22]</sup> Jedoch können

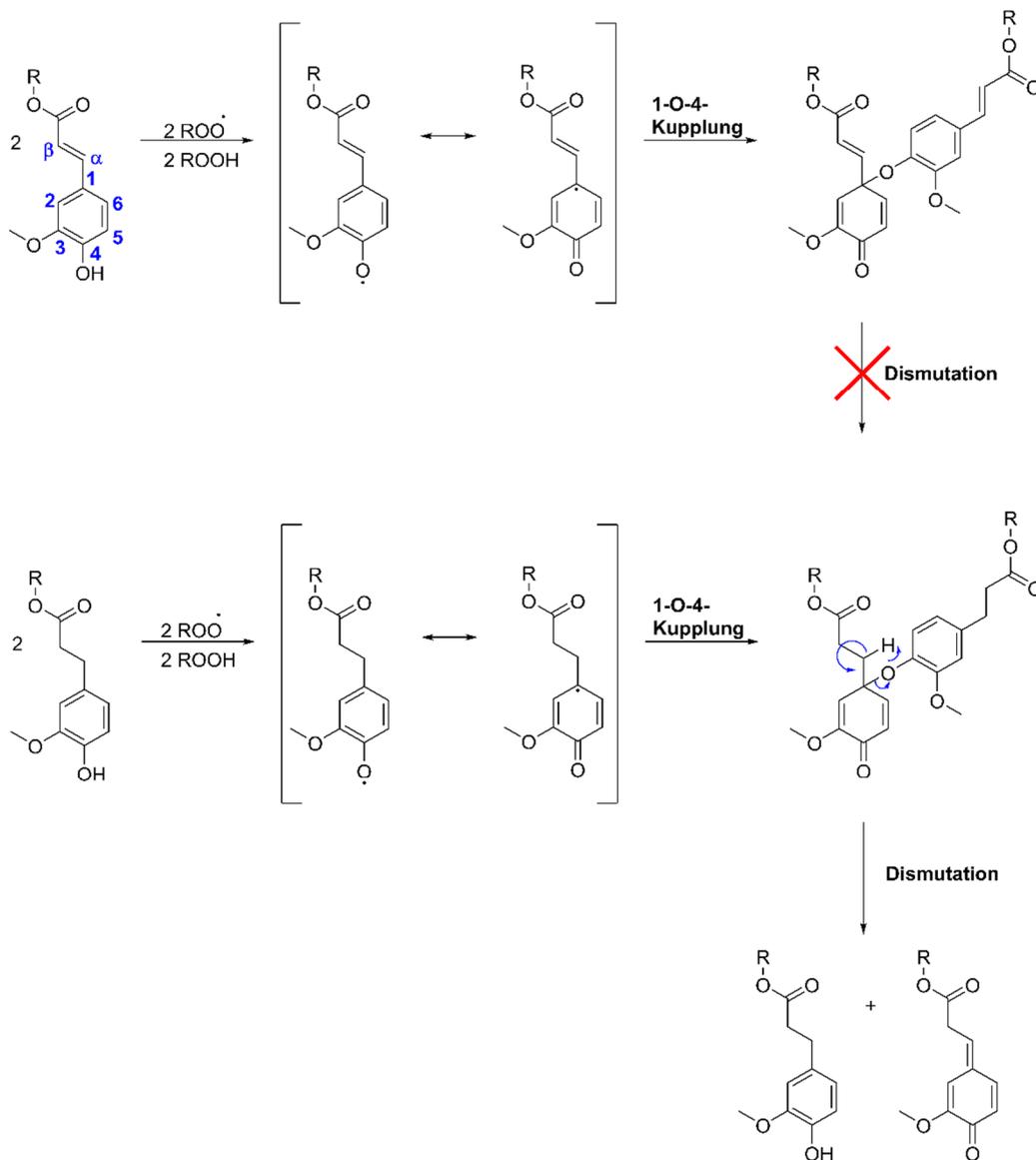
antioxidative Aktivität, Löslichkeit in der Polymermatrix und die thermische Stabilität wesentlich durch eine Derivatisierung der phenolischen Säuren, vor allem über die vorhandene Carboxy-Gruppe gesteigert werden.<sup>[138]</sup> Die von K. DOUDIN *et al.* synthetisierten Methyl-, Butyl-, Octyl- und Stearylester der Rosmarinsäure zeigten deutlich größere thermische Stabilitäten gegenüber der reinen Säure, wobei vor allem das Stearylrosmarinat einen starken Radikalfängereffekt entsprechend der 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)-Methode und hohen schmelze- sowie langzeitwärmestabilisierenden Effekt in PE und PP zeigt.<sup>[138]</sup> Ferner beschreiben A. F. REANO *et al.* die Synthese von Bis- und Trisphenolen als Antioxidantien für PP und Polybutylensuccinat basierend auf dem Bio-Baustein Ferulasäure.<sup>[139]</sup> Die Synthese der thermisch stabilen Polyphenole mittels enzymkatalysierter Umesterungsreaktionen ist in Schema 2.22 gezeigt.



**Schema 2.22:** Illustrierung der Syntheseroute zur Darstellung verschiedener biogener, thermisch stabiler Bis- und Trisphenole auf Basis von Ferulasäure als antioxidativ wirksame Einheit nach A. F. REANO *et al.*<sup>[139]</sup> Die Ferulasäure wird hierzu zunächst unter der Verwendung von HCl als Katalysator verestert und die Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring mittels Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert, sodass Ethyldihydroferulat entsteht. Dieses wird anschließend unter Einsatz der Lipase CAL-B mit den jeweiligen Di- und Triolen umgeestert. Als Triol wird dabei Glycerin verwendet, während verschiedene Bisphenole durch Einsatz von Isosorbid, 1,3-Propandiol sowie 1,4-Butandiol generiert werden können. Der Diol-Kern der verschiedenen synthetisierten Bisphenole ist hier stellvertretend als hellgrünes Oval abgekürzt.

---

Die beschriebenen Bis- und Trisphenole auf Basis von Ferulasäure zeigen dabei einen größeren Beitrag zur thermo-oxidativen Stabilität des Polybutylensuccinats als das kommerzielle AO-18, wobei dieses wiederum die synthetisierten biogenen Polyphenole hinsichtlich seines stabilisierenden Effektes in PP übertrifft.<sup>[139]</sup> In Bezug auf die Wirkung als Radikalfänger konnten A. F. REANO *et al.* anhand entsprechender Bisphenol-Analoga mit *p*-Cumarsäure, Ferulasäure und Sinapinsäure als antioxidativ wirksame Einheiten darüber hinaus verschiedene Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermitteln. So bestimmen das Vorhandensein der Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring, der Methoxylierungsgrad sowie auch die Flexibilität des „Polyphenol-Kerns“ im Wesentlichen die antioxidative Wirkung der resultierenden Verbindungen. Die von der Gruppe aus DPPH-Messungen ermittelten und evaluierten Radikalfängerqualitäten der verschiedenen Verbindungen zeigen dabei, dass das Fehlen der Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring stets zu einer verbesserten antiradikalischen Aktivität führt. Begründet wird dies damit, dass das Vorhandensein der Doppelbindung in dieser Position eine 1-O-4-Kupplung und damit Regeneration der antioxidativ wirksamen Ausgangsspezies verhindert. Beim Fehlen der Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring kann nach der 1-O-4-Kupplung in Folge einer intramolekularen Dismutation die Ursprungsphenolstruktur unter zusätzlicher Freisetzung eines Chinonmethids wiedergewonnen werden.<sup>[13]</sup> Diese potentiell stattfindenden inter- und intramolekularen Vorgänge sind in Schema 2.23 anhand eines Ferulasäure- (oben) und Dihydroferulasäureesters (unten) illustriert.

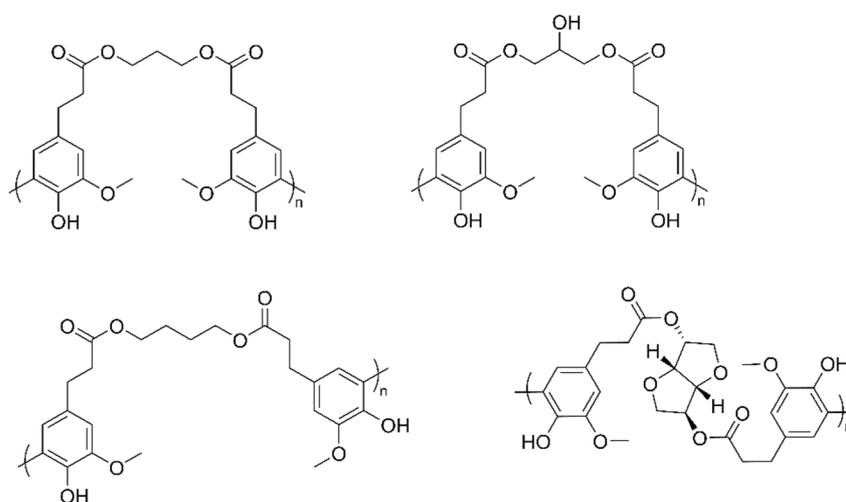


**Schema 2.23:** Darstellung der möglichen Mechanismen bei vorhandener (oben) bzw. fehlender Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring (unten). Nur wenn keine Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung vorhanden ist, kann nach der intermolekularen 1-O-4-Kupplungsreaktion zwischen den Phenoxy-Radikalen eine intramolekulare Dismutation unter Gewinnung des ursprünglichen Phenols und eines Chinonmethids stattfinden.<sup>[13]</sup>

Neben der Doppelbindung nimmt auch der Methoxylierungsgrad am Phenolring entscheidenden Einfluss auf den antioxidativen Wirkungsgrad der synthetisierten Polyphenole. A. F. REANO *et al.* erkannten dabei, dass ein höherer Methoxylierungsgrad durch den +M-Effekt der Methoxy-Gruppe die Radikalstabilität und in der Folge die antioxidative Wirkung der Polyphenole, deren Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung im Vorfeld durch die Hydrierung entfernt worden war, erhöht. Jedoch beschreibt die Gruppe anhand des *Effective Concentration 50* ( $\text{EC}_{50}$ )-Wertes ebenfalls, dass ein höherer Methoxylierungsgrad im Falle der Polyphenole mit vorhandener Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zu einer wesentlich verringerten antioxidativen Aktivität führt. Schließlich zeigte die Gruppe, dass unabhängig vom Methoxylierungsgrad

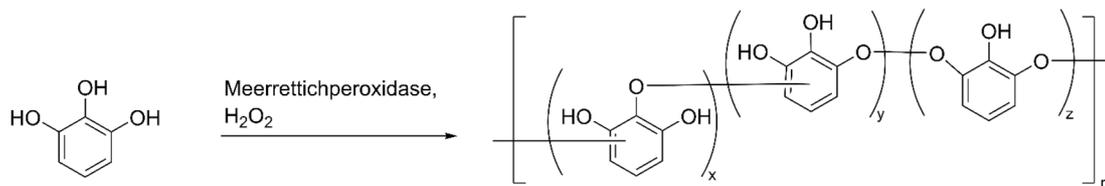
und dem Vorhandensein der Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring die Flexibilität des Diol-Kerns die antiradikalische Aktivität ebenfalls beeinflusst. So zeigten die in Schema 2.22 dargestellten Antioxidantien mit einem flexiblen 1,4-Butandiol-Kern eine wesentlich bessere Radikalfänger-Aktivität als jene mit starrem Isosorbid-Kern.<sup>[13]</sup>

Auf Basis der von F. PION *et al.* entwickelten Ferulasäure-basierten Bis- und Trisphenole<sup>[140]</sup> konnte die Gruppe um F. ALLAIS durch Verwendung des Enzyms Laccase verschiedene Polyphenole synthetisieren. In Abbildung 2.7 ist ein Ausschnitt aus den patentierten Verbindungen gegeben.<sup>[141]</sup> Die Laccase erlaubt dabei eine Oligomerisierung der verschiedenen Bis- und Trisphenole, indem sie ein Radikal an jedem Phenol-Ring des Bisphenols erzeugt und in der Folge eine Radikal-Radikal-Kupplung stattfindet.



**Abbildung 2.7:** Ausschnitt aus den von F. ALLAIS patentierten Polyphenolen, welche durch die Oligomerisierung der jeweiligen Bis- und Trisphenole unter Verwendung des Enzyms Laccase synthetisiert wurden.<sup>[141]</sup>

Schließlich konnten K. ZHENG *et al.* ebenfalls durch eine enzymkatalysierte Polymerisation von Pyrogallussäure ein thermisch stabiles Polymer synthetisieren, das sich durch eine gegenüber den kommerziellen Stabilisatoren AO-18, Butylhydroxyanisol (BHA) und BHT größere antioxidative Aktivität auszeichnet. Zudem liefert die hergestellte Poly(pyrogallussäure) einen größeren Beitrag zur thermo-oxidativen Stabilität des PPs als die genannten kommerziellen Beispiele.<sup>[142]</sup> Pyrogallussäure wird kommerziell durch die Decarboxylierung von Gallussäure gewonnen, die wiederum durch die Hydrolyse des Naturstoffs Tannin hergestellt wird.<sup>[81]</sup> In Schema 2.24 ist die Synthese des Polymers nach K. ZHENG *et al.* gezeigt.



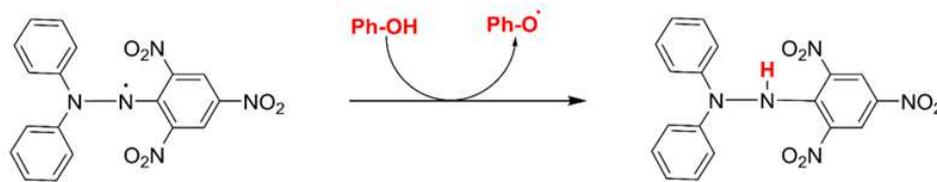
**Schema 2.24:** Darstellung der Synthese der Poly(pyrogallussäure) nach K. ZHENG *et al.* durch die enzymkatalysierte Polymerisation von Pyrogallussäure unter Verwendung der Meerrettichperoxidase als enzymatischer Katalysator.<sup>[142]</sup>

Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über ausgewählte Analysemethoden und Prüfverfahren gegeben werden, welche im Zuge dieser Arbeit genutzt wurden, um die antiradikalische Wirksamkeit der neuen biogenen Stabilisatoren zu analysieren und darüber hinaus die stabilisierende Wirkung der Antioxidantien im Kunststoff zu bestimmen sowie zu evaluieren.

## 2.4. Grundlagen ausgewählter Prüfverfahren

### 2.4.1. Bestimmung der antioxidativen Wirkung mittels des 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl-(DPPH)-Radikals

Die Prüfung der antioxidativen Aktivität durch Verwendung des DPPH-Radikals wurde erstmals 1958 durch M. S. BLOIS beschrieben.<sup>[143]</sup> Die Entwicklung zu der heute primär verwendeten Vorgehensweise erfolgte schließlich durch W. BRAND-WILLIAMS *et al.*<sup>[144]</sup> Das DPPH-Radikal besitzt mit seinem Absorptionsmaximum bei 515 nm eine tief violette Farbe in Lösung. Als Folge des Transfers eines Wasserstoffatoms von einem H-Donor auf das DPPH-Radikal kommt es zu dessen Reduktion unter Bildung einer Hydrazin-Bindung. Verbunden mit dieser Reaktion ist ein Farbwechsel der DPPH-Lösung von violett zu leicht gelblich, sodass diese Reaktion mittels eines UV-VIS-Spektrometers verfolgt werden kann. Da strukturell verschiedene H-Donoren unterschiedlich schnell mit unterschiedlich vielen DPPH-Radikalen reagieren können, stellt die DPPH-Methode eine Möglichkeit dar, die Radikalfängereigenschaften verschiedener Antioxidantien bestimmen und evaluieren zu können.<sup>[145-147]</sup> In Schema 2.25 ist die Struktur des DPPH-Radikals und von dessen reduzierter Form unter Darstellung des mit der Reduktion einhergehenden Farbwechsel von violett zu gelb gezeigt.



**Schema 2.25:** Darstellung des DPPH-Radikals (links), welches infolge der Reduktion durch einen H-Donor wie einem phenolischen Antioxidans (Ph-OH) eine Hydrazin-Bindung ausbildet, wobei diese Reaktion mit einem optisch beobachtbaren und mittels UV-VIS-Spektrometers erfassbaren Farbwechsel von violett zu leicht gelb einhergeht.<sup>[148]</sup>

Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sie zum einen einfach, schnell und günstig ist. So ist das DPPH-Radikal bei entsprechender Lagerung stabil und muss nicht wie zum Beispiel das 2,2'-Azino-di(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS)-Radikal im Vorfeld erzeugt werden.<sup>[149]</sup> Zum anderen ist die DPPH-Prüfung äußerst sensitiv und es können weiterhin auch thermisch instabile Verbindungen analysiert werden, da die Messung bei Raumtemperatur erfolgt.<sup>[150,151]</sup> Allerdings hat die Methode auch einige Limitierungen wie die Sensitivität gegenüber LEWIS-Basen<sup>[152]</sup> oder die schlechte Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln.<sup>[145]</sup> Zudem wird die Messung wesentlich durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Zu diesen Faktoren zählen neben der chemischen Struktur und Konzentration des Antioxidans<sup>[147]</sup> die Polarität des Lösungsmittels,<sup>[153-156]</sup> der pH-Wert<sup>[157]</sup> und die Temperatur.<sup>[158]</sup> So unterdrücken Lösungsmittel, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, teilweise den Wasserstoffatomtransfer und begünstigen stattdessen den Elektronentransfer zum Quenchen des DPPH-Radikals. In der Folge ist die Reaktivität der Antioxidantien, welche primär als H-Donor über den Wasserstoffatomtransfer wirken, in Methanol und Ethanol abgeschwächt.<sup>[154-156]</sup> Die Aktivität der über den Elektronentransfer operierenden Antioxidantien ist wiederum äußerst pH-Wert-abhängig, wobei die Geschwindigkeit des Elektronentransfers gerade bei einem pH-Wert im sauren Bereich gering ist, jedoch mit steigendem pH-Wert durch die zunehmende Ionisierung der phenolischen Gruppe zunimmt.<sup>[159]</sup> Neben dem prinzipiellen Aufbau nimmt vor allem auch die Sterik des zu untersuchenden Antioxidans eine entscheidende Rolle hinsichtlich des Messergebnisses ein. So ist gerade bei sterisch kaum gehinderten Phenolen die beobachtete Anfangsreaktionsgeschwindigkeit während der Messung äußerst hoch. Hingegen weisen einige Verbindungen mit bekannter hoher antioxidativer Aktivität wie das BHT in der DPPH-Methode nur eine geringe Quenching-Tendenz für das DPPH-Radikal auf. Die wird vor allem auf die große sterische Hinderung des Phenols zurückgeführt, sodass die Reaktion zwischen Antioxidans und DPPH-Radikal wesentlich behindert wird.<sup>[147,157]</sup> Aus dem gleichen Grund weisen polymere Antioxidantien gegenüber ihren niedermolekularen Analoga in der Regel auch eine wesentlich geringere antioxidative Aktivität entsprechend der DPPH-Methode auf; durch die sterische Hinderung,

---

die von benachbarten Monomereinheiten ausgeht, wird die Reaktion der radikalinhibierenden Seitengruppenfunktionalität mit dem DPPH-Radikal wesentlich erschwert.<sup>[146,160]</sup>

Ein gängiger im Zuge der DPPH-Prüfung bestimmter Wert ist die *Effective Concentration* 50 (EC<sub>50</sub>), der die Konzentration an Antioxidans darstellt, die notwendig ist, um 50 % der anfänglich vorhandenen DPPH-Radikale in einem vorher festgelegten Zeitintervall abzufangen. Je geringer der EC<sub>50</sub>-Wert, desto höher sollte die antioxidative Wirksamkeit des zu untersuchenden Antioxidans sein. Allerdings weisen verschiedene Autoren auf die Limitierungen des EC<sub>50</sub>-Wertes und dessen Interpretation hin.<sup>[145,147]</sup> Dazu zählen, dass es keine Standards bzw. Einheitlichkeit in Bezug auf das Zeitintervall gibt, in denen der zeitabhängige EC<sub>50</sub>-Wert bestimmt wird, sodass Werte aus verschiedenen Arbeiten in der Regel nicht miteinander verglichen werden können. Weiterhin stellt der EC<sub>50</sub>-Wert keinen kinetischen Parameter dar und kann somit die Radikalfängerqualitäten einer Verbindung nicht vollends ausdrücken.<sup>[145]</sup> Daher wird neben dem EC<sub>50</sub>-Wert auch häufig die Inhibierungseffizienz angegeben. Diese berechnet sich entsprechend der Formel 2.1 aus dem Anfangsabsorptionswert A<sub>0</sub> der DPPH-Lösung und dem Absorptionswert t Minuten nach Zugabe der Antioxidans-Lösung zur DPPH-Lösung.<sup>[144,146,161]</sup>

$$\text{Inhibierungseffizienz [\%]} = \left[ \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \cdot 100 \quad (2.1)$$

Im Zuge ihrer Arbeiten beschreiben A. F. REANO *et al.* die DPPH-Methode als eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung und Evaluation der antioxidativen Wirkung von phenolischen Strukturen in Lösung. Allerdings weist die Gruppe im gleichen Zusammenhang darauf hin, dass die Methode keine direkten Rückschlüsse auf die Wirkung sowie das Verhalten der Verbindung im Kunststoff zulässt, da sich die DPPH-Versuchsbedingungen wesentlich von den Bedingungen im Kunststoff (Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 150 °C anstatt Raumtemperatur, feste Kunststoffmatrix anstatt Lösung, Peroxyradikale anstatt des DPPH-Radikals) unterscheiden.<sup>[13]</sup>

Eine Methode zur Untersuchung der stabilisierenden Wirkung von Antioxidantien im Kunststoff stellen Mikroextruder-Experimente in einem kontinuierlichen Modus dar.<sup>[162,163]</sup>

### 2.4.2. Mikroextruder-Untersuchungen

Um die schmelze- und prozessstabilisierende Wirkung von Stabilisatoren im Kunststoff zu ermitteln, bieten sich Extrusionen mit verlängerter Dauer und intrinsischer Rückführung in einem Mikroextruder an. Dabei wird eine Mischung aus dem Kunststoff und dem Antioxidans dem Mikroextruder über den Feeder zugegeben und dieses Compound dann im Extruder im Kreis geführt. Da das Stabilisator-Polymerschmelze-Gemisch über längere Zeitspannen von bis zu 30 min zirkuliert wird, werden mittels dieser Methode mehrere Prozesszyklen simuliert.

---

Während der Messung wird die im Mikroextruder gemessene Restkraft detektiert, welche von der Schmelzeviskosität und damit von dem Molekulargewicht abhängt.<sup>[164–167]</sup> Durch die während der Extrusion im kontinuierlichen Modus dauerhaft vorliegende thermische Belastung und den resultierenden thermo-oxidativen Abbau eines Polymers kann durch die Verringerung des Molekulargewichts ein Abfall der gemessenen Restkraft wie im Fall des PPs beobachtet werden.<sup>[163]</sup> Kommt es durch die thermische Einwirkung im Extruder jedoch zu Verzweigungen, wird wie im Falle des Polybutylensuccinats ein Anstieg der Restkraft ermittelt.<sup>[162]</sup>

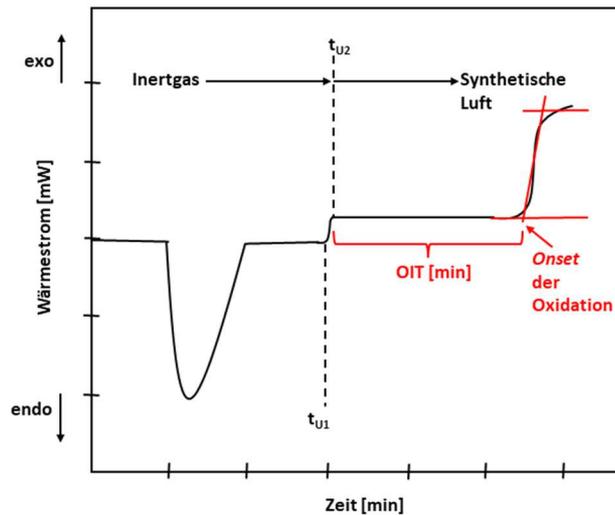
Die Degradation und damit die Verringerung der gemessenen Restkraft wird durch den Zusatz von Antioxidantien verzögert. Durch den Vergleich der Restkräfte zu definierten Zeitpunkten der verlängerten Mikroextrusion kann die Stabilisierungswirkung verschiedener Antioxidantien verglichen und evaluiert werden.<sup>[163]</sup>

Gegenüber einer Mehrfachextrusion, bei der das nach der Extrusion erhaltene Compound entnommen und häufig nochmals getrocknet werden muss, können bei der Mikroextrusion im kontinuierlichen Modus die schmelze- und prozessstabilisierenden Eigenschaften von Antioxidantien sowie mögliche Synergismen mit anderen Verbindungen deutlich schneller bestimmt werden. Auch werden für Mikroextruder-Untersuchungen nur sehr geringe Mengen (typischerweise im Milligramm-Bereich) an Additiv benötigt. Allerdings ist zu beachten, dass Schereinwirkungen durch die im Mikroextruder vorliegende Förderschnecke gegenüber der Mehrfachextrusion, in der die Schnecken in der Regel auch Knet- und Mischelemente besitzen, deutlich geringer sind.

Daher soll im kommenden Abschnitt mit der Oxidationsinduktionszeit auf einen weiteren gängigen Messwert zur Beurteilung der Stabilisatoreffektivität in Kunststoffen eingegangen werden.<sup>[28,168]</sup>

### 2.4.3. Oxidationsinduktionszeit

Die Oxidationsinduktionszeit (OIT) ist eine in der Kunststoffindustrie gängige Methode, den Beitrag eines Stabilisators zur thermo-oxidativen Stabilität eines Polyolefins wie PP zu bestimmen. Im Zuge des statischen Verfahrens wird die Probe zunächst unter inerter Atmosphäre auf die anvisierte Messtemperatur oberhalb des Schmelzebereichs des Polymers aufgeheizt und diese Temperatur in der Folge gehalten. Sobald der Gleichgewichtszustand erreicht ist, erfolgt der Wechsel von der inerten zu einer oxidativen Atmosphäre, indem das Spülgas von Inertgas auf synthetische Luft umgeschaltet wird. Damit verbunden findet eine zeitabhängige Detektion des Wärmeflusses in der Messkammer statt. In dem Moment, in dem das in den Kunststoff eingearbeitete Antioxidans aufgebraucht ist, kommt es zur exothermen Oxidation, wobei die dabei freigesetzte Wärme vom Gerät erfasst wird. Der OIT-Wert ist die Zeit vom Beginn der Einleitung der synthetischen Luft bis zum Eintreten der Reaktion, also dem *Onset* der Oxidation.<sup>[28]</sup> In Abbildung 2.8 ist die Zeit-Wärmestrom-Kurve für die OIT-Messung gezeigt.



**Abbildung 2.8:** Darstellung der Zeit-Wärmestrom-Kurve für das statische DSC-Verfahren in Anlehnung an EHRENSTEIN.<sup>[28]</sup>  $t_{U1}$  ist dabei die Umschaltzeit auf konstante Temperatur, während  $t_{U2}$  die Umschaltzeit von Inertgas auf synthetische Luft darstellt. Der OIT-Wert ist die Zeitspanne zwischen dem Einleiten der synthetischen Luft ( $t_{U2}$ ) und dem *Onset* der Oxidation.

Entsprechend Z. DOBKOWSKI gibt die OIT-Messungen Aufschlüsse über die thermo-oxidative Stabilität des Polymers und korrespondiert darüber hinaus mit der *Zeit bis zum Versagen* sowie der thermischen Stabilität des Materials.<sup>[169–172]</sup> Mehrere Autoren weisen allerdings darauf hin, dass OIT-Messungen keine Aussagen über die Langzeitwärmestabilität des Materials zulassen.<sup>[173–175]</sup> So können niedermolekulare phenolische Strukturen sich unter den OIT-Messbedingungen verflüchtigen, jedoch unter den typischen Prüfbedingungen in einer Ofenalterung trotzdem einen Beitrag zur Langzeitstabilität des Polymers leisten.<sup>[174]</sup> Sterisch gehinderte Amine und Thioether-Verbindungen tragen nicht zu einer Erhöhung des OIT-Wertes im Kunststoff bei. Erklären lässt sich dies damit, dass die sterisch gehinderten Amine bei den OIT-Prüftemperaturen um 200 °C nicht als Radikalfänger wirken, jedoch in Ofenalterungsuntersuchungen bei Temperaturen um 100 °C als hervorragende Langzeitwärmestabilisatoren fungieren.<sup>[174]</sup> Die von den Thioethern als sekundäre Antioxidantien abgebauten Hydroperoxide bilden sich wiederum erst langsam im Verlauf einer Alterung, sodass dieser stabilisierende Effekt im Zuge der kurzen OIT-Messdauer nicht detektiert wird. Die OIT-Messung beschränkt sich damit vor allem auf primäre, phenolische Antioxidantien. In diesem Zusammenhang ist es folglich sinnvoll, OIT-Ergebnisse im Rahmen von vergleichenden Messungen nur innerhalb eines Stabilisatorsystems zu betrachten.<sup>[28]</sup>

Neben der Ermittlung des Ausmaßes und der Fähigkeit von zugesetztem phenolischem Stabilisator das Polymer vor dem thermo-oxidativen Abbau zu schützen,<sup>[169]</sup> lässt sich mit der isothermen OIT-Messung die Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmen, welche mindestens zur Induktion der Oxidation des Polymers notwendig ist.<sup>[176,177]</sup>

Da gerade bei phenolischen Antioxidantien eine gute Korrelation zwischen dem OIT-Wert und dem im Polymer vorhandenen Stabilisatorgehalt existiert,<sup>[173,174]</sup> bietet sich die Methode an, um den

---

Reststabilisatorgehalt im Verlauf der Alterung eines Polymers zu untersuchen. Wie Gleichung 2.2 zeigt, besteht zwischen der Alterungsdauer  $t$  und dem OIT-Wert ein Zusammenhang erster Ordnung. Dabei ist  $OIT_t$  der OIT-Wert zu einem Alterungszeitpunkt  $t$ ,  $OIT_0$  ist der OIT-Wert der ungealterten Probe und  $f$  ist die Abbaurrate.

$$OIT_t = OIT_0 \cdot e^{-ft} \quad (2.2)$$

Durch das Bestimmen von OIT-Werten zu bestimmten Zeitpunkten der Alterung kann in der Folge die Abbaurrate durch das Auftragen der logarithmierten Form der Gleichung 2.2 (Gleichung 2.3) aus der Steigung der resultierenden Gerade ermittelt werden.<sup>[89,178–183]</sup>

$$\ln(OIT_t) = -ft + \ln(OIT_0) \quad (2.3)$$

Zu beachten ist, dass die Abbaurrate von zahlreichen Faktoren wie dem Matrixpolymertyp, dem zugesetzten Antioxidanstyp, dem Anteil an eingearbeitetem Antioxidans und vor allem von der Alterungstemperatur abhängig ist.<sup>[180]</sup>

Im folgenden Abschnitt soll auf den Wert der Schmelzevolumenfließrate eingegangen werden, die als Parameter ebenfalls häufig herangezogen wird, um den Grad der Molekulargewichtsveränderung im Zuge der Alterung eines Polymers zu bestimmen.<sup>[28]</sup>

#### 2.4.4. Schmelzevolumenfließrate

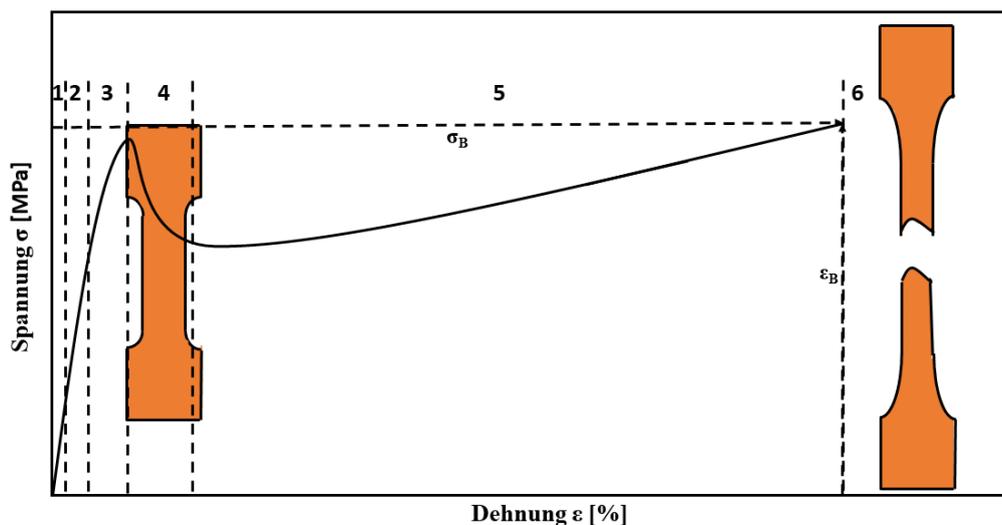
Prinzipiell ist die Schmelzevolumenfließrate (*Melt Volume Rate*; MVR) definiert als das Volumen an Polymerschmelze, das eine normierte Düse mit definierter Abmessung bei festgelegtem Druck und Temperatur innerhalb von 10 min durchfließt. Die Einheit ist daher  $[\text{cm}^3 10 \text{ min}^{-1}]$ .<sup>[184]</sup> Nach DIN EN ISO 1133 wird der MVR-Wert des PPs unter der Verwendung eines Standardgewichts von 2,16 kg bei einer Schmelzetemperatur von 230 °C ermittelt.<sup>[185]</sup> Der MVR-Wert selbst wird im Wesentlichen durch das Molekulargewicht des Polymers sowie vorhandene Verzweigungen oder Vernetzungen bestimmt. Infolge des thermo-oxidativen Abbaus und der damit verbundenen Kettenspaltung nimmt die Fließfähigkeit der Polymerschmelze zu, sodass auch der MVR-Wert ansteigt. Beim Auftreten von Vernetzungs- oder Verzweigungsreaktionen im Polymer sinkt die Fluidität der Polymerschmelze und der MVR-Wert fällt ab.<sup>[28,89,186]</sup>

#### 2.4.5. Mechanische Eigenschaften

Neben der Bestimmung der OIT-Werte unter Ermittlung der Abbaurrate und der Verfolgung von Alterungsprozessen anhand von MVR-Werten stellt auch die Prüfung mechanischer Kennwerte eine

praxisnahe Möglichkeit dar, den Grad der vorhandenen Polymerschädigung zu einem gewissen Zeitpunkt zu ermitteln.<sup>[28]</sup> Grundsätzlich ist die molare Masse eines Polymers entscheidend für dessen mechanische Eigenschaften. Degradations- und Alterungsprozesse resultieren bei Polymeren wie PP und PLA in einer Verringerung des Molekulargewichts und damit Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.<sup>[6,61,187–189]</sup> Mechanische Kenngrößen wie die Bruchdehnung sind damit ebenfalls als Alterungskriterien geeignet und erlauben Rückschlüsse auf das Maß der Materialschädigung zum jeweiligen Zeitpunkt der Alterung.<sup>[28]</sup> Da geringfügige Temperaturänderungen bereits Einfluss auf das Verformungsverhalten nehmen können, findet entsprechend DIN EN ISO 291 die Zugprüfung unter Normklima-Bedingungen (23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit) statt.<sup>[190,191]</sup>

Unter den statischen und quasistatischen Prüfmethode n gelten Zugversuche als Basisversuche der mechanischen Werkstoffprüfung und besitzen auch in der Kunststoffprüfung eine führende Rolle unter den Prüfverfahren. Bei der Messung erfährt der zu untersuchende standardisierte Prüfkörper eine langsame, stetig zunehmende Dehnung bis zu seinem Bruch.<sup>[190]</sup> In Abbildung 2.9 ist ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit den bei Zugversuchen auftretenden verschiedenen Bereichen für einen teilkristallinen Thermoplasten exponiert.



**Abbildung 2.9:** Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms eines teilkristallinen Thermoplasten unter der Angabe der verschiedenen Bereiche. 1 ist der linear-elastische Bereich, 2 ist der linear-viskoelastische Bereich, 3 ist der nichtlinear-viskoelastische Bereich, 4 ist der Einschnürbereich, 5 ist das stationäre plastische Fließen, 6 ist der Bruch, also das ultimative Versagen. Die Dehnung beim Erreichen der Bruchspannung ist die Bruchdehnung  $\epsilon_B$  und die Spannung bei Eintreten des Bruchs ist die Bruchspannung  $\sigma_B$ .<sup>[190,192]</sup>

Neben der Bruchdehnung wird auch häufig die Zugfestigkeit als typischer Indikator herangezogen, um den Grad der Polymerdegradation und damit den Fortschritt der Alterung zu bestimmen. Allerdings kann dieser Wert nur verwendet werden, wenn orientierte Artikel wie Folien, Bändchen oder gereckte Filamente untersucht werden. Bei Spritzgusskörpern oder aus der Extrusion erhaltenen Profilen als nicht gereckte Formkörper wird die Bruchdehnung als charakteristischer Parameter verwendet, da sie vor

---

allein die im Zuge des thermo-oxidativen Abbaus verursachte Versprödung induziert. Die Zugfestigkeit stellt in diesem Zusammenhang kein aussagekräftiges Maß für den Grad an induzierter Polymerschädigung dar, da diese Größe im Zuge der Alterung teilweise unverändert bleibt und im Versprödungsbereich sogar ansteigen kann.<sup>[28]</sup>

---

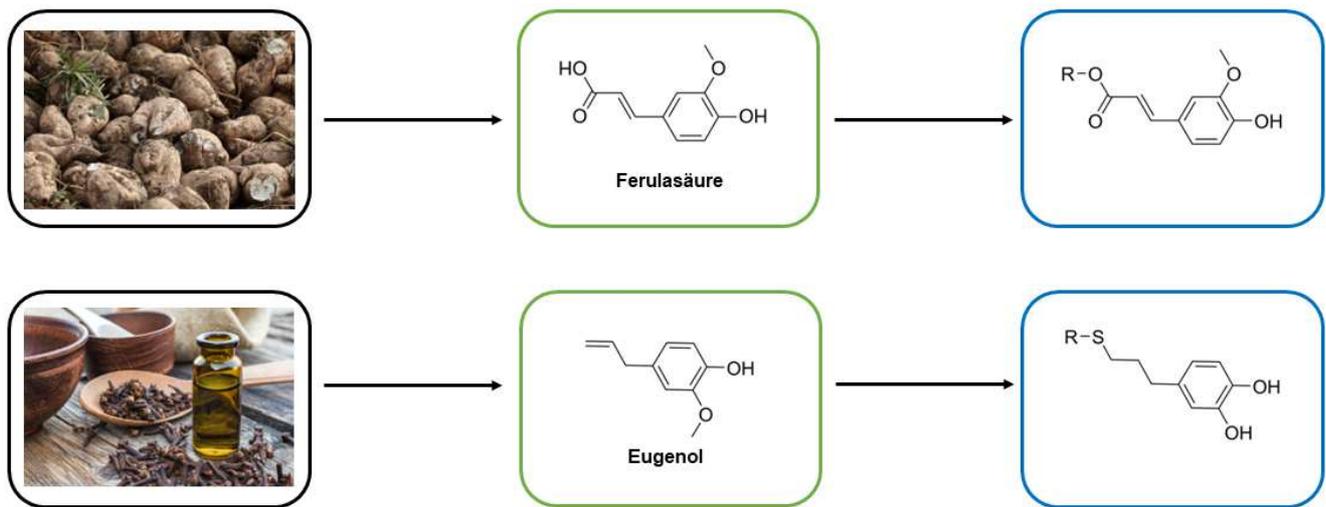
### 3. Zielsetzung und Motivation

---

Neue Antioxidantien auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen sind nicht nur im Hinblick auf Anwendungen im Lebensmittelsektor und im pharmazeutischen Bereich, sondern auch in Bezug auf das Etablieren und Fördern der Kreislaufwirtschaft im Kunststoffsektor von großem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse.<sup>[4,7,12,193]</sup> Unter der zusätzlichen Berücksichtigung von Nachhaltigkeitsaspekten sowie der Gefahr der Umweltkontamination mit aus dem Kunststoff migrierenden petrochemischen Derivaten<sup>[8-11]</sup> ist es das Ziel dieser Arbeit, neue, biogene Antioxidantien zu entwickeln und ihre Wirkung im Kunststoff zu untersuchen. Der direkte Einsatz natürlich vorkommender Antioxidantien für Kunststoffanwendungen ist in der Regel mit einigen Problemstellungen verbunden. Dazu zählen eine mangelnde Löslichkeit und damit Verträglichkeit mit der Kunststoffmatrix,<sup>[4,18,19,21]</sup> eine für die Kunststoffverarbeitung unzureichende thermische Stabilität<sup>[4,18,22]</sup> sowie die Neigung zu Verfärbungen, die gerade im Hinblick auf Anwendungen im Folien- und Verpackungsbereich kritisch sind.<sup>[4,21,23,24,134,137]</sup> Daher sollen die für diese Arbeit ausgewählten Bio-Bausteine für ihre Anwendung in den Kunststoff synthetisch adaptiert werden, sodass es infolge der Derivatisierung zu einer wesentlichen Erhöhung der antioxidativen Aktivität, thermischen Stabilität, Löslichkeit in der Kunststoffmatrix und somit letztendlich der stabilisierenden Performance im Kunststoff kommt.

Für diese Arbeit wurde zum einen die Ferulasäure als primärer biogener Baustein verwendet. Diese *p*-Hydroxycinnamonsäure kann aus zahlreichen landwirtschaftlichen Nebenprodukten wie unter anderem Zuckerrübenschnitzeln, Mais- oder Weizenkleie gewonnen werden.<sup>[194-197]</sup> Zum anderen wird für die neuen Antioxidantien auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen Eugenol genutzt, welches großtechnisch bereits durch die Extraktion von verschiedenen ätherischen Ölen produziert werden kann.<sup>[198-202]</sup> Neben ihrem natürlichen Ursprung zeichnen sich diese biogenen Bausteine durch ihren relativ günstigen Preis sowie die vorhandenen Carboxy- und Allylfunktionalitäten aus, die zahlreiche Derivatisierungsmöglichkeiten bieten.

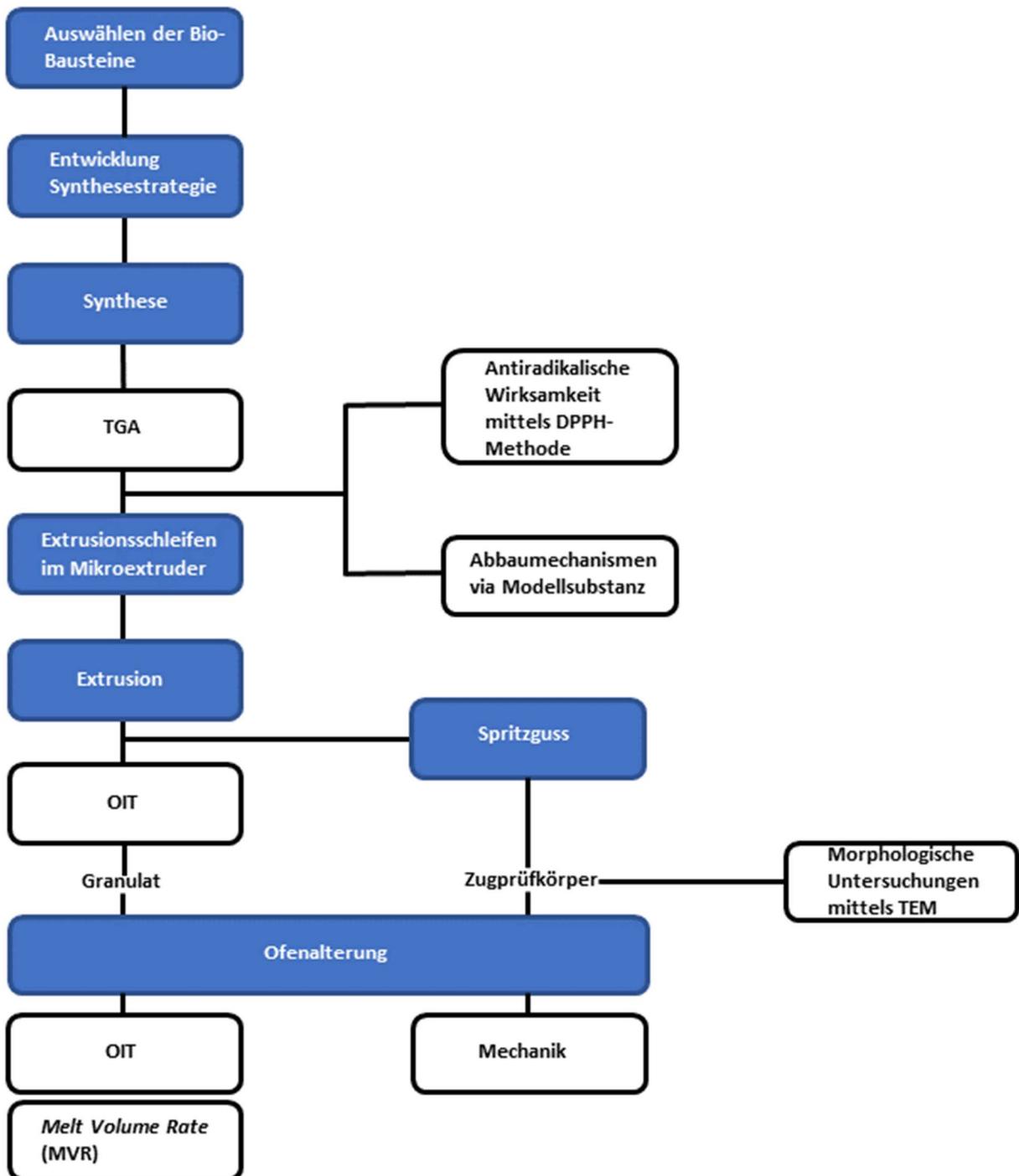
In Schema 3.1 sind der Ursprung, die Strukturen und mögliche Folgeprodukte der beiden biogenen Bausteine schematisch dargestellt.



**Schema 3.1** Schematische Darstellung des möglichen natürlichen Ursprungs, der Strukturen und potentieller Folgeprodukte von Ferulasäure und Eugenol, welche als biogene Bausteine für die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten neuen Antioxidantien ausgewählt wurden (Bild oben<sup>[203]</sup>; Bild unten<sup>[204]</sup>).

Nach der synthetischen Anpassung der für die in Hinblick auf diese Arbeit gewählten Bausteine soll die strukturelle Charakterisierung der hergestellten Verbindungen mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektroskopie sowie über die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) erfolgen. Polymere Strukturen werden weiterhin mit Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Messungen analysiert, um Informationen über deren Molekulargewicht und Dispersität zu erhalten. Eine im Hinblick auf die Einarbeitung in den Kunststoff entscheidende Eigenschaft ist eine ausreichende thermische Stabilität der neuen Antioxidantien, um zu gewährleisten, dass diese nicht bereits im Zuge der Kunststoffverarbeitung bei Temperaturen zwischen 170 bis 200 °C degradieren. Daher wird, bevor eine Einarbeitung mittels Extrusion in den Kunststoff stattfindet, eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Schmelz- und Glasübergangstemperaturen als ebenfalls wichtige intrinsische thermische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden über die *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)-Analyse ermittelt. Erste Rückschlüsse über die antioxidative Wirksamkeit und die Radikalfänger-Qualitäten der neuen Verbindungen sollen durch spektroskopische Untersuchungen unter Verwendung des durch Licht des sichtbaren Bereichs ansprechbaren 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl-(DPPH)-Radikals gezogen werden. Insofern die neuartigen Strukturen eine ausreichende thermische Stabilität besitzen, wird deren prozessstabilisierende Wirkung in Polypropylen (PP) und Polymilchsäure (PLA) durch das Durchlaufen von Extrusionsschleifen in einem Mikroextruder examiniert. Nach der Einarbeitung in den Kunststoff soll der Beitrag der neuen Verbindungen zur thermo-oxidativen Stabilität des PPs durch die Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) ermittelt werden. Weiterhin sollen die generierten Polymerformulierungen auch hinsichtlich ihrer Langzeitwärmestabilität über Ofenalterungsuntersuchungen unter periodischer Analyse der mechanischen und rheologischen Eigenschaften untersucht werden. Um schließlich ein tiefgreifendes Verständnis für Wirkungsweisen

und mögliche Unterschiede in der stabilisierenden Performance der neuen Strukturen im Kunststoff zu erhalten, werden morphologische Analysen an aus den Prüfkörpern geschnittenen Dünnschnitten mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und mechanistische Untersuchungen an den gealterten Compounds sowie in einer Modellsubstanz durchgeführt. In Schema 3.2 ist das im Zuge der vorliegenden Arbeit beschriebene Vorgehen nochmals illustriert.



Schema 3.2 Übersicht über das prinzipielle Vorgehen und die Konzeption im Zuge der vorliegenden Arbeit.

---

Mit Blick auf die steigende Knappheit an fossilen Rohstoffen, den immer strikteren Vorgaben durch den Gesetzgeber und die zunehmende Nachfrage nach nachhaltigen Produkten<sup>[25]</sup> könnte mit den anvisierten neuen Stabilisatoren ein wichtiger Beitrag zur Nachhaltigkeitstransformation und Reduktion des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks der Kunststoffindustrie geleistet werden.

---

## 4. Auswertung

---

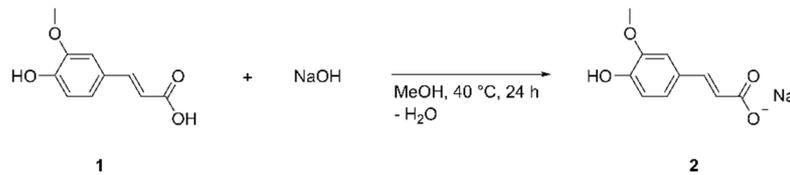
Im folgenden Auswertungsteil soll nun auf die Ergebnisse dieser Arbeit eingegangen werden. Zunächst werden dabei die Synthesen der auf Basis der ausgewählten Bio-Bausteine Ferulasäure und Eugenol hergestellten Verbindungen vorgestellt. Anschließend werden die mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelten thermischen Stabilitäten als eine für Kunststoffstabilisatoren entscheidende Eigenschaft diskutiert und dargestellt. Danach werden die anhand des 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl-(DPPH)-Radikals bestimmten radikalinhibierenden Eigenschaften der neuen Strukturen erläutert. Es folgt die Beschreibung der durchgeführten Mikroextruder-Experimente und der daraus identifizierten schmelze- und prozessstabilisierenden Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen. Im Anschluss wird der aus Oxidationsinduktionszeit (OIT)-Messungen bestimmte Beitrag zur thermo-oxidativen Stabilität von Polypropylen (PP) erörtert. In diesem Zusammenhang wird auch die über Ofenalterungen beobachtete langzeitwärmestabilisierende Wirkung der neuen Strukturen in PP aufgezeigt. Um ein tiefgreifendes Verständnis für die Wirkung der neuartigen Verbindungen zu erhalten, werden zum Schluss die Ergebnisse der morphologischen und mechanistischen Untersuchungen beschrieben und interpretiert.

### 4.1. Synthese von Stabilisatoren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen

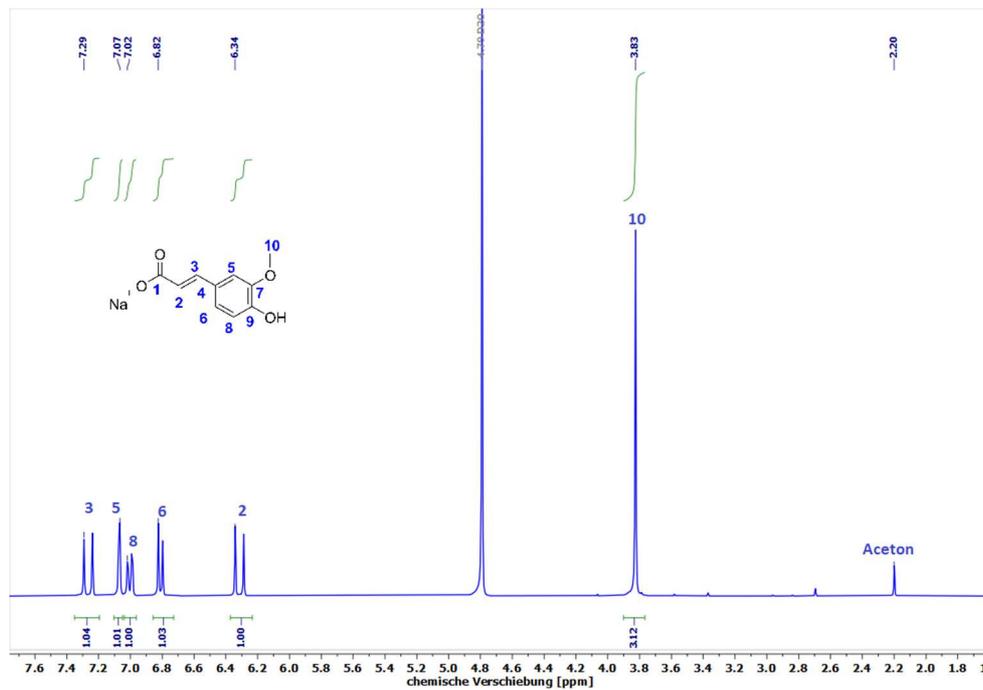
Zu Beginn dieses Abschnitts sollen die Synthesen auf Basis des biogenen Bausteins Ferulasäure beschrieben und dargestellt werden. Es wurden sowohl organische als auch anorganische Ferulate synthetisiert, wobei die Herstellung letzterer im folgenden Unterkapitel behandelt werden soll.

#### 4.1.1. Synthese der anorganischen Ferulate

Zunächst soll die Synthese der im Zuge dieser Arbeit hergestellten anorganischen Ferulate als potenziell neue Kunststoffstabilisatoren diskutiert werden. In Anlehnung an die Vorschrift von E. G. FERRER *et al.*<sup>[205]</sup> wurde Natriumferulat (NaFa) mittels einer Säure-Base-Reaktion synthetisiert, wobei die von der Gruppe veröffentlichte Syntheseroute im Rahmen dieser Arbeit leicht modifiziert wurde. Um den Anteil an Wasser im Reaktionsmedium weitgehend zu reduzieren und so die mögliche Bildung von Kristallwasser zu unterdrücken, wurde anstatt einer wässrigen eine methanolische Natriumhydroxidlösung verwendet. In Schema 4.1 ist die Syntheseroute zur Herstellung von NaFa dargelegt. In dem in Abbildung 4.1 exponierten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes sind neben den Signalen des Ferulat-Salzes auch Spuren des Fällungsmittels Aceton zu erkennen, die trotz intensiven Trocknungsversuchen (90 °C im Hochvakuum) nicht entfernt werden konnten.

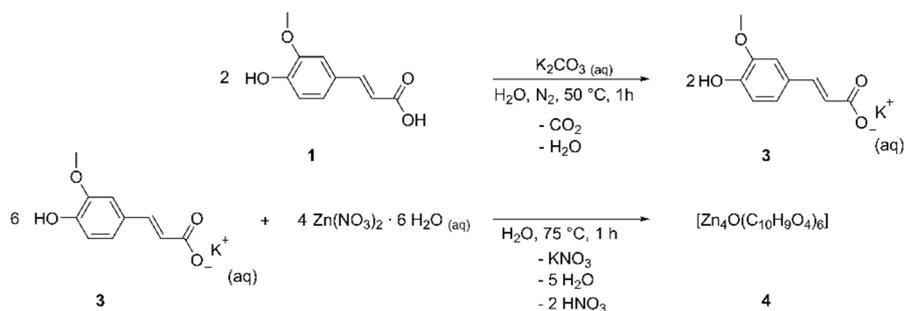


**Schema 4.1:** Darstellung der Synthese des NaFa durch die leicht modifizierte Syntheseroute von E. G. FERRER *et al.*. Durch die Säure-Base-Reaktion der Ferulasäure (1) mit Natriumhydroxid kann das NaFa (2) erhalten werden.<sup>[205]</sup>



**Abbildung 4.1:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von NaFa in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel, welches nach der Syntheseroute in Schema 4.1 erhalten wurde.

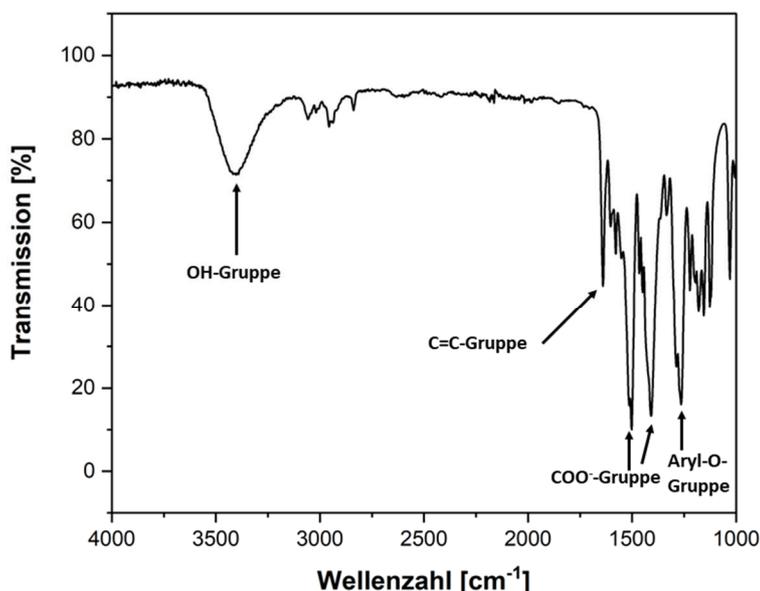
Neben NaFa war für diese Arbeit auch die Herstellung des Zinkferulats (ZnFa) von Interesse. Hierzu sind bereits verschiedene Vorschriften und Ansätze bekannt. T. LIN *et al.* berichten von der *in situ*-Bildung von ZnFa durch die Reaktion von Zinkoxid und Ferulasäure im Zuge der Vulkanisation von Naturkautschuk.<sup>[206]</sup> A. MISHRA und V. S. VELINGKAR beschreiben die Synthese eines thermisch stabilen ZnFa-Aqua-Komplexes durch die Reaktion von Zinkacetat mit Ferulasäure unter basischen Bedingungen.<sup>[207]</sup> T. BISWICK *et al.* dokumentieren die Herstellung eines Ferulasäure-Zinksalz-Nanohybriden, wobei die Ferulasäure in dem Zinksalz-Gitter ihre antioxidative Aktivität und UV-filternden Eigenschaften behält.<sup>[208]</sup> Für diese Arbeit wurde allerdings eine eigens entwickelte *One-Pot*-Syntheseroute verwendet, wobei Ferulasäure durch die Umsetzung mit Kaliumcarbonat im ersten Schritt zu Kaliumferulat reagiert. Dieses bildet im nächsten Schritt durch die Zugabe einer wässrigen Zinknitrat-Hexahydrat-Lösung den ZnFa-Komplex. In Schema 4.2 ist die im Zuge dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute gezeigt.



**Schema 4.2**

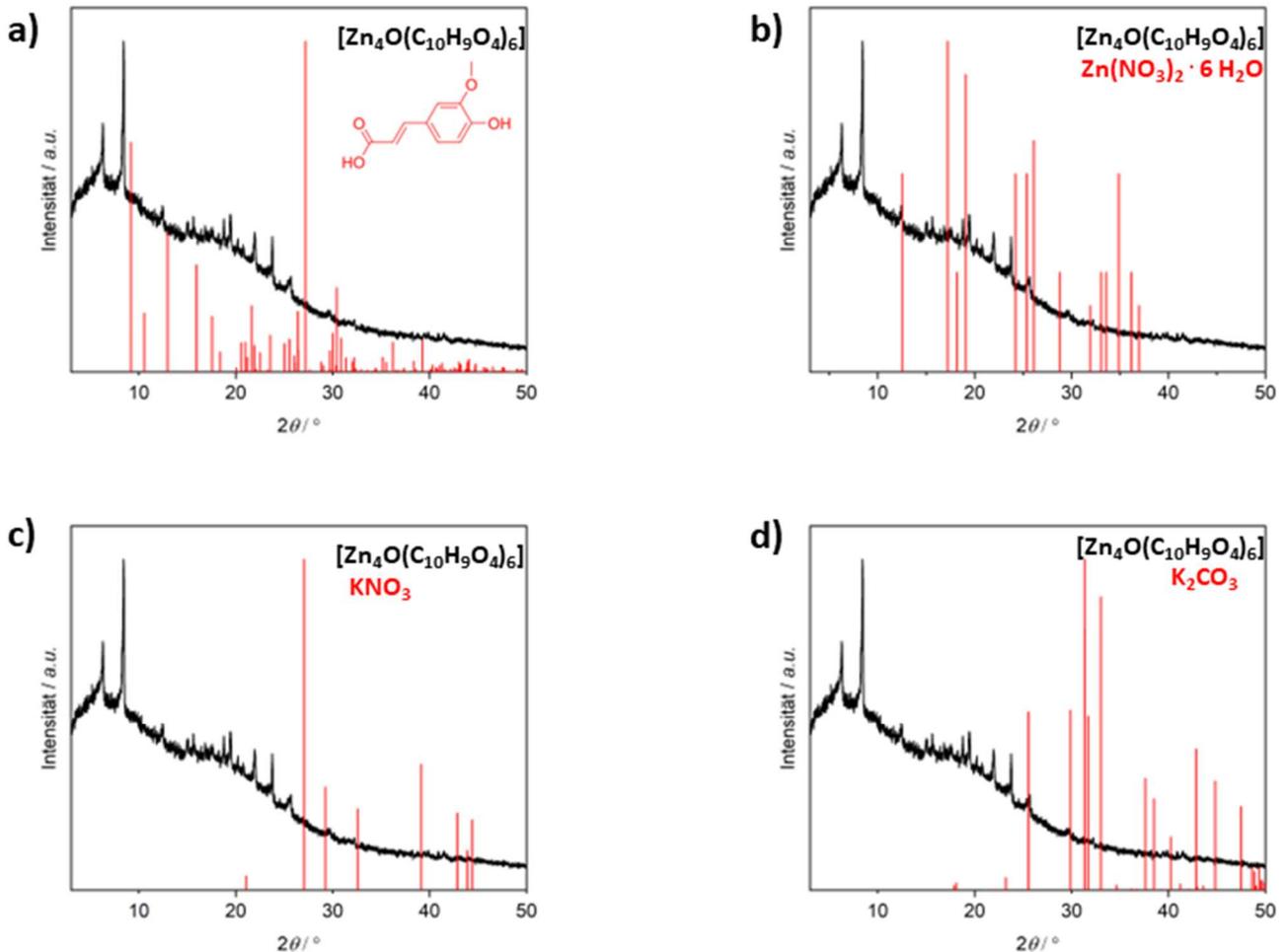
Darstellung der im Zuge der Dissertation entwickelten Syntheseroute zur Herstellung von ZnFa. Im ersten Schritt der *One-Pot*-Synthese wird Kaliumferulat (**3**) durch die Umsetzung von Ferulasäure mit Kaliumcarbonat hergestellt. Durch die Zugabe einer wässrigen Zinknitrat-Hexahydrat-Lösung zur Kaliumferulat-Lösung kommt es zur Bildung von ZnFa (**4**) unter der Bildung von Kaliumnitrat, Wasser und Salpetersäure als Nebenprodukte.

Die im Experimenterteil dargestellten Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass es wie beim Zinkbenzoat und Zinkacetat zur Bildung einer mehrkernigen Zink-Clusterstruktur  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_6]$  kommt.<sup>[209,210]</sup> Das in Abbildung 4.2 gezeigte IR-Spektrum des Komplexes bestätigt, dass die für antioxidative Wirkung wichtige phenolische Hydroxyl-Gruppe vorhanden ist. Darüber hinaus wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Produktes aufgenommen und möglichen kristallinen Edukt- und Nebenproduktverunreinigungen wie Ferulasäure, Zinknitrat-Hexahydrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) und Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) gegenübergestellt. In Abbildung 4.3 ist diese Gegenüberstellung gezeigt.



**Abbildung 4.2:**

IR-Spektrum des synthetisierten ZnFas, wobei die breite Bande bei einer Wellenzahl auf  $3403 \text{ cm}^{-1}$  auf das Vorhandensein der phenolischen Hydroxy-Gruppe hinweist, welche entscheidend für die radikalinhibierende Wirkung von Stabilisatoren ist.



**Abbildung 4.3:** Gegenüberstellung des Röntgenpulverdiffraktogramms von ZnFa (schwarz) gegen Diffraktogramme möglicher kristalliner Verunreinigungen (rot) wie Ferulasäure (a), oben links)<sup>[211]</sup>, Zinknitrat-Hexahydrat (b), oben rechts)<sup>[212]</sup>, Kaliumnitrat (c), unten links)<sup>[213]</sup> und gegen Kaliumcarbonat (d), unten rechts)<sup>[214]</sup>.

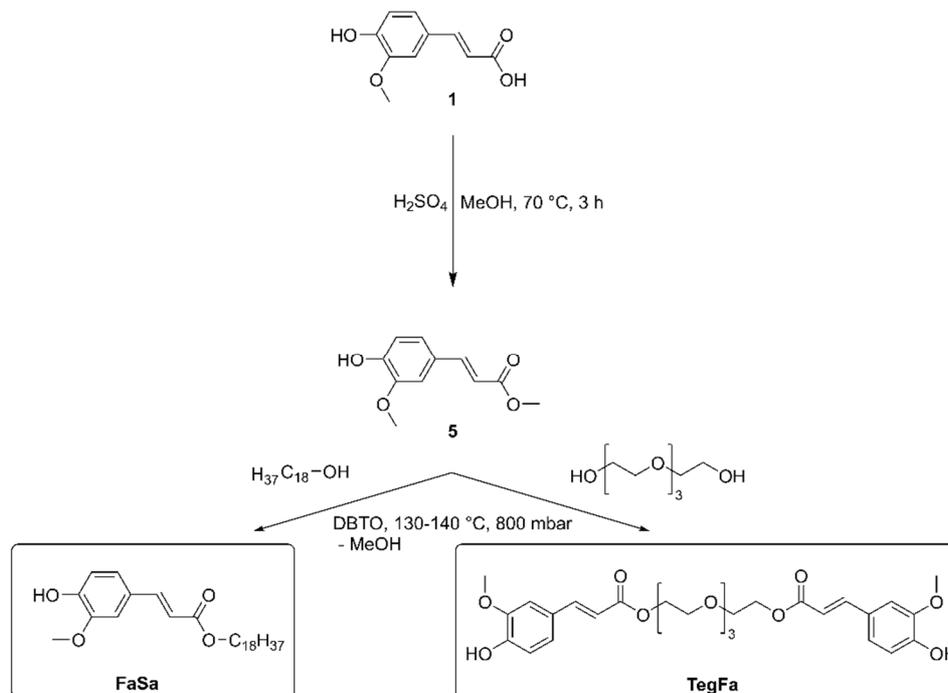
Die in Abbildung 4.3 dargestellte Gegenüberstellung des Röntgenpulverdiffraktogramms des ZnFas gegen die Diffraktogramme der möglichen kristallinen Edukte und Nebenprodukte zeigt, dass keine Überlagerung der Reflexe beobachtet werden kann. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass das synthetisierte Produkt frei von diesen kristallinen Verunreinigungen ist.

Im nächsten Abschnitt soll auf die Synthese der organischen Ferulate eingegangen werden, welche ebenfalls im Hinblick auf eine Anwendung als Kunststoffstabilisatoren von großem Interesse sind.

#### 4.1.2. Synthese der organischen Ferulate

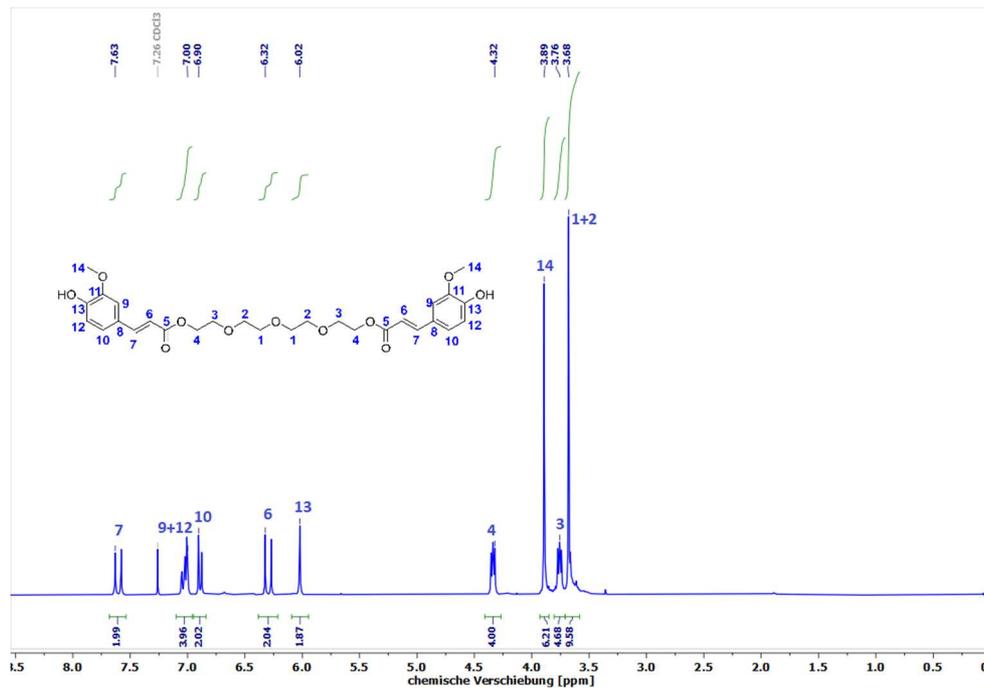
Neben den beschriebenen anorganischen Ferulaten wurden im Zuge dieser Arbeit auch verschiedene Ferulasäureester synthetisiert. Die verwendete Syntheseroute sieht dabei zunächst die Veresterung der Ferulasäure zu dem entsprechenden Methylester vor, welcher dann über eine Umesterungsreaktion unter der Verwendung von Dibutylzinnoxid (DBTO) als Katalysator mit dem jeweiligen Alkohol zum

anvisierten Produkt umgesetzt wird. Die Reaktion findet dabei im Hinblick auf die Prinzipien der *Green Chemistry* ohne Lösungsmittel in der Schmelze statt.<sup>[215]</sup> Durch das Anlegen eines Vakuums während der Umesterungsreaktion wird das gebildete Methanol aus der Reaktionsmischung entfernt und das Gleichgewicht so auf die Seite der Produkte verschoben.<sup>[216]</sup> Als eingesetzte Alkohole für die Darstellung der Ferulasäureester wird zum einen Stearylalkohol, welcher auf Basis verschiedener pflanzlicher Fette und Öle hergestellt werden kann,<sup>[217]</sup> und zum anderen Tetraethylglykol verwendet. Letzteres stellt ein Nebenprodukt der Synthese von Di- und Triethylglykol aus Ethylenoxid dar, wobei Ethylenoxid auch über Bio-Ethanol als Plattformchemikalie zugänglich ist.<sup>[218–220]</sup> Während über die Umesterung mit Stearylalkohol synthetisiertes Octadecylferulat (FaSa) literaturbekannt ist,<sup>[221–224]</sup> stellt Tetraethylglykoldiferulat (TegFa) eine bisher nicht veröffentlichte Struktur dar. In Schema 4.3 ist die Syntheseroute zur Herstellung der beiden Ester nochmals exponiert und in Abbildung 4.4 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von TegFa gezeigt.



**Schema 4.3:**

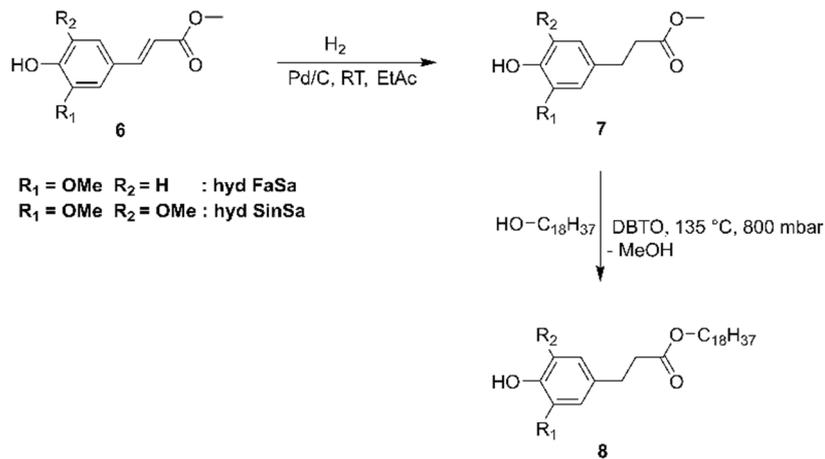
Darstellung der Syntheseroute zur Gewinnung der im Zuge dieser Arbeit als Kunststoffstabilisatoren untersuchten Ester der Ferulasäure. Im ersten Schritt wird über eine Veresterung Ferulasäuremethylester (**5**) synthetisiert, welcher anschließend im Zuge einer Umesterungsreaktion unter der Verwendung von DBTO als Umesterungskatalysator mit dem entsprechenden Alkohol zu Octadecylferulat (FaSa) oder Tetraethylglykoldiferulat (TegFa) umgesetzt wird.



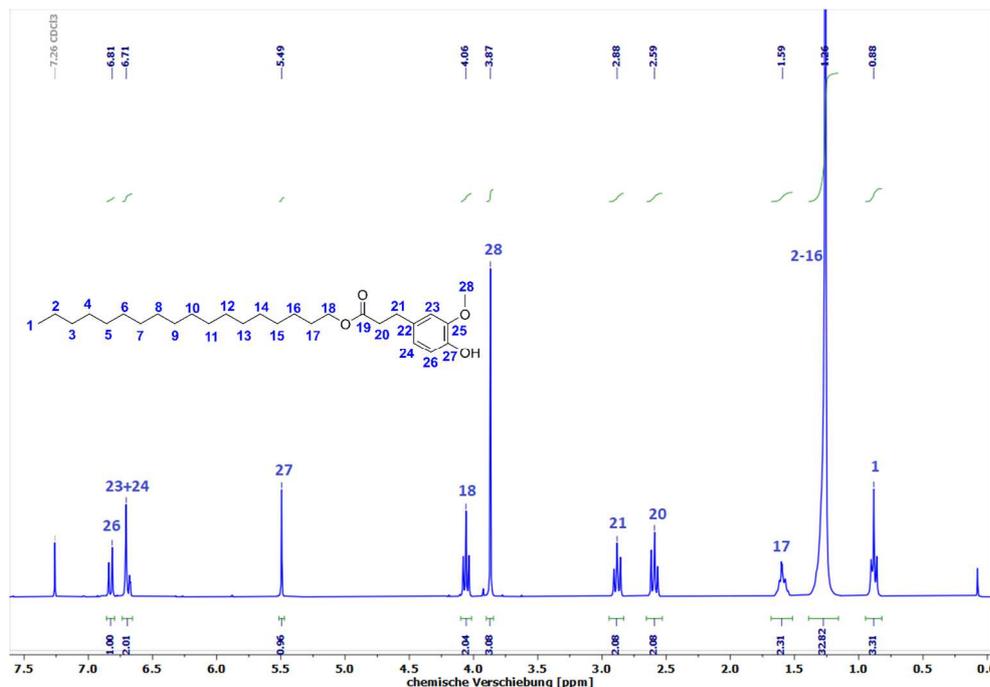
**Abbildung 4.4:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von TegFa, welches mittels einer Umesterungsreaktion aus Tetraethylglykol mit Ferulasäuremethylester hergestellt wird.

Der Reaktionsfortschritt der Umesterungsreaktion sowohl bei TegFa als auch bei FaSa kann über das Auftreten der Signale der Ester-Protonen oberhalb von 4,00 ppm und der Abnahme der Signalintensität der Methoxy-Protonen des eingesetzten Ferulasäuremethylesters bei 3,78 ppm verfolgt werden.

Um den Einfluss der Doppelbindung auf die prozessstabilisierenden Eigenschaften zu ermitteln, wurden neben Octadecylferulat auch das hydrierte Struktur analogon ohne Doppelbindung synthetisiert. Zur Darstellung wurde in Anlehnung an die Vorschrift von A. F. REANO *et al.* der Ferulasäuremethylester durch Verwendung von Palladium auf Aktivkohle als Hydrierungskatalysator unter Wasserstoffatmosphäre zum Methyl 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionat umgesetzt.<sup>[13]</sup> Anschließend wird der Methylester mit Stearylalkohol zu Octadecyl-3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionat-Ester umgeestert. Um neben dem Einfluss der Doppelbindung auch den Einfluss des Methoxy-Substitutionsgrades am Aromaten auf die schmelzestabilisierenden Eigenschaften zu examinieren, wird zusätzlich zu dem beschriebenen hydrierten Ferulasäure-Derivat das entsprechende hydrierte Analogon der Sinapinsäure synthetisiert. Sinapinsäure kommt in gebundener Form, nämlich als Cholinester, vor allem in Raps vor und macht dort annähernd 80 % der gesamten vorhandenen phenolischen Verbindungen aus.<sup>[225,226]</sup> Weiterhin wird für die weiteren Untersuchungen der im Zuge der Arbeiten von R. STEINBRECHER synthetisierte Sinapinsäureoctadecylester (SinSa) verwendet.<sup>[227]</sup> In Schema 4.4 ist die Syntheseroute für die Herstellung der hydrierten Struktur analoga der Ferula- und Sinapinsäure exponiert. In Abbildung 4.5 ist beispielhaft das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Octadecyl-3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionat-Esters dargelegt.



**Schema 4.4:** Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung der hydrierten Octadecylferulate (hyd FaSa) und -sinapinate (hyd SinSa). Im ersten Schritt wird Ferulasäure- bzw. Sinapinsäuremethylester (**6**) durch den Einsatz von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert (**7**). Anschließend wird (**7**) über eine Umesterungsreaktion mit dem Stearylalkohol zum Endprodukt (**8**) umgesetzt.

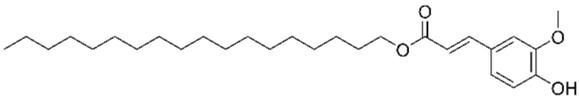
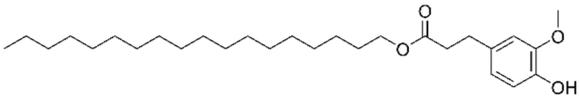
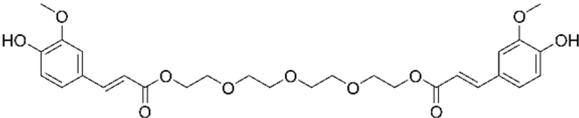
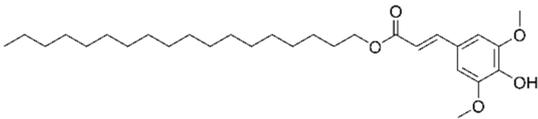
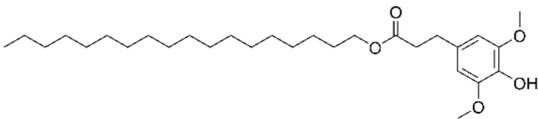


**Abbildung 4.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Octadecyl 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionat-Esters als hydriertes strukturelles Analogon zum Ferulasäureoctadecylester.

Die hier beschriebene Syntheseroute über die Herstellung eines Ferulasäuremethylesters und die anschließende Umesterung mit Stearylalkohol oder Tetraethylenglykol erlaubt die Herstellung mono- und bifunktionaler Ferulasäureester, welche durch ihre Struktur potenziell interessante Kunststoffstabilisatoren darstellen. Darüber hinaus kann die Syntheseroute, wie bereits von R. STEINBRECHER beschrieben,<sup>[227]</sup> auf die Sinapinsäure als Bio-Baustein übertragen werden und es lassen sich nach vorheriger Hydrierung der jeweiligen Methylester auch strukturelle Octadecylferulat und

-sinapinat-Analoga ohne Doppelbindung gewinnen. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die Strukturen und deren Bezeichnung gegeben.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die im Zuge der Dissertation mittels der in Schemata 4.3 und 4.4 synthetisierten Ester-Strukturen, wobei deren entsprechende Bezeichnung angegeben ist. Eine Ausnahme bildet das Octadecylsinapinat (SinSa), welches aus vorherigen Arbeiten stammt.<sup>[227]</sup>

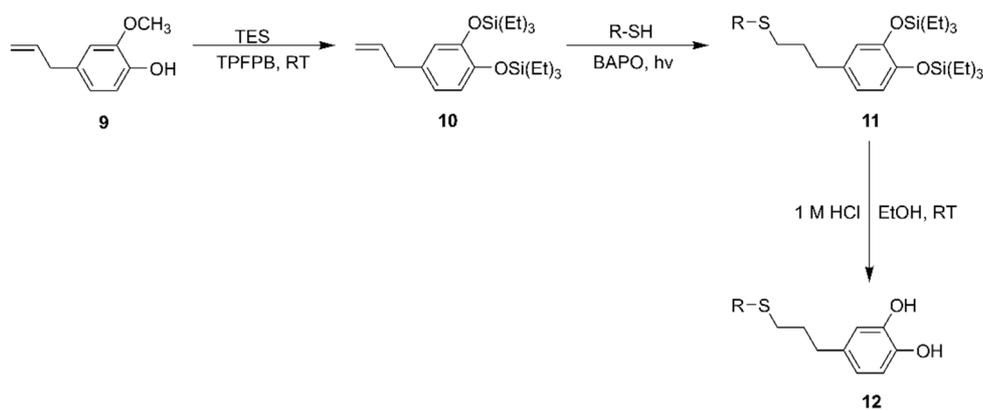
| Struktur  | Abkürzung |
|---|-----------|
|    | FaSa      |
|    | hyd FaSa  |
|    | TegFa     |
|   | SinSa     |
|  | hyd SinSa |

Im folgenden Unterkapitel soll die Synthese der niedermolekularen Catechol-Thioether erörtert werden, welche auf Basis des für diese Arbeit ausgewählten Bio-Bausteins Eugenol synthetisiert wurden.

#### 4.1.3. Synthese niedermolekularer Catechol-Thioether

Prinzipiell stellt die Catechol-Gruppe ein in der Natur häufig vorkommendes phenolisches Strukturmotiv dar,<sup>[228-231]</sup> wobei sich deren Derivate durch ihre zytoprotektive,<sup>[232]</sup> antibakterielle<sup>[233]</sup> und antitumorale<sup>[234,235]</sup> Wirkung auszeichnen. Catechol-Thioether, welche neben der phenolischen Catechol-Gruppe mit deren zwei *vicinal* zueinanderstehenden Hydroxyl-Gruppen am Aromaten noch eine Thioether-Funktionalität innerhalb des Moleküls besitzen, sind bisher primär hinsichtlich ihrer metallkomplexierenden Eigenschaften<sup>[236,237]</sup> und Anwendungen als Coating-Material<sup>[238,239]</sup> untersucht worden. Aufgrund der hohen antioxidativen und radikalinhibierenden Wirkung der Catechol-Gruppe<sup>[146,240]</sup> sowie der hydroperoxidzersetzenden Wirkung der Thioether-Gruppe<sup>[6]</sup> stellen Catechol-Thioether eine im Hinblick auf eine Anwendung als Antioxidans im Kunststoff hochinteressante Substanzklasse dar.

Die von H. WATANABE *et al.* beschriebene dreistufige Syntheseroute zur Herstellung von Catechol-Thioethern mit verschiedenen Alkyl-Kettenlängen<sup>[238]</sup> wurde im Zuge dieser Arbeit adaptiert und auf multifunktionelle Thiole übertragen. In der Folge können neben mono- auch bi- sowie tetrafunktionelle Strukturen mit verschiedenen *Spacern* zwischen den funktionellen Gruppen generiert werden. Entsprechend J. HEO *et al.* werden im ersten Schritt die Hydroxy- und Methoxy-Gruppen des Eugenols durch die Verwendung von Tris(pentafluorophenyl)boran (TPFPB) als Katalysator mit Triethylsilan (TES) geschützt.<sup>[241]</sup> Das Triethylsilyl-geschützte Eugenol wird anschließend im Zuge einer Thiol-en-Reaktion mit dem entsprechenden mono- oder multifunktionellen Thiol zu den anvisierten Thioethern umgesetzt. Die Entfernung der Triethylsilyl-Schutzgruppe erfolgt durch eine saure Aufarbeitung, sodass verschiedene mono-, di- und tetrafunktionelle Catechol-Thioether erhalten werden.<sup>[238]</sup> In Schema 4.5 ist die beschriebene Syntheseroute zur Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Strukturen mit deren Bezeichnungen illustriert. In Abbildung 4.6 ist beispielhaft das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Catechol-Thioethers, welcher mit Octadecylmercaptan als Thiol synthetisiert wurde, präsentiert.



**Schema 4.5:**

Darstellung der Synthese der niedermolekularen Catechol-Thioether in Anlehnung an die Vorschrift von H. WATANABE *et al.*<sup>[238]</sup> Zunächst werden die Hydroxy- und Methoxy-Funktionalitäten des Eugenols (9) unter der Verwendung von Tris(pentafluorophenyl)boran (TPFPB) als Katalysator mit Triethylsilan (TES) geschützt. Das geschützte Eugenol (10) wird im Zuge einer Thiol-en-Reaktion unter der Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 366 nm mit einem Thiol umgesetzt, wobei Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid (BAPO) als UV-Photoinitiator eingesetzt wird. Es folgt schließlich die Desilylierung des erhaltenen Thioethers (11) zu dem anvisierten Catechol-Thioether (12) durch saure Aufarbeitung in Ethanol (EtOH).



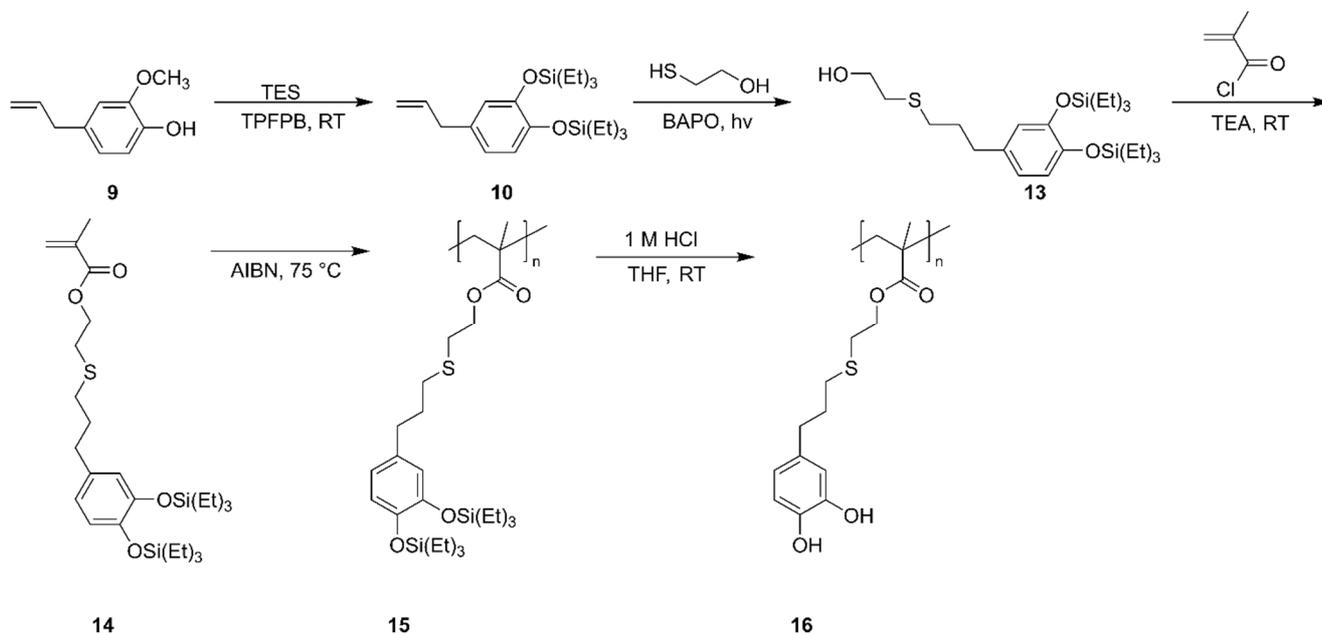
---

Im nächsten Abschnitt werden nun die Ergebnisse hinsichtlich der makromolekularen Catechol-Thioether geschildert, die ebenfalls auf Basis des biogenen Bausteins Eugenol synthetisiert werden konnten.

#### 4.1.4. Synthese makromolekularer Catechol-Thioether

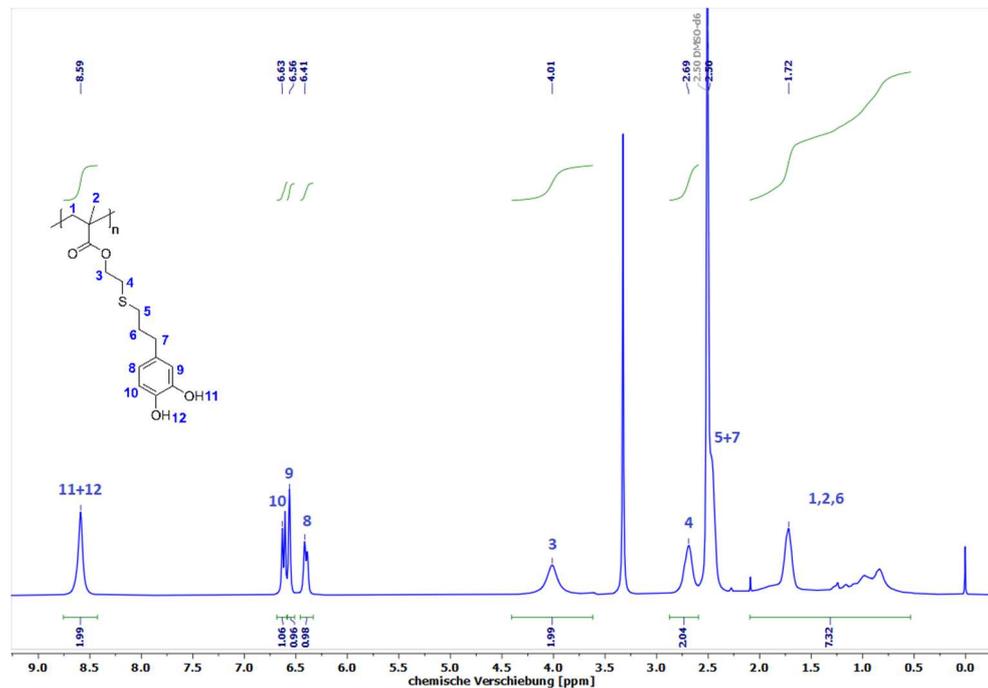
Die Synthese von Polymeren mit Catechol-Seitengruppen beschränkt sich bisher primär auf die Homo- und Copolymerisation von 3,4-Dimethoxystyrol mittels kontrolliert radikalischer oder anionischer Polymerisationstechniken. Die Entfernung der Methoxy-Gruppen des Poly(3,4-dimethoxystyrol)s erfolgt anschließend über die Zugabe von Bortribromid und nachfolgend einer sauren Aufarbeitung.<sup>[242,243]</sup> Polymere mit Catechol-Seitengruppen zeichnen sich neben ihren hervorragenden Adhäsionseigenschaften<sup>[242,243]</sup> auch vor allem durch ihre radikalinhibierende Wirkung aus.<sup>[146]</sup> B. K. AHN *et al.* beschreiben die Synthese von Polycatecholacrylaten und -methacrylaten, wobei für die Monomersynthese ebenfalls Eugenol als Ausgangsbaustein verwendet wurde. Die über eine freieradikalische Photopolymerisation hergestellten Polymere wurden vor allem im Hinblick auf ihre selbstheilenden Eigenschaften untersucht, wonach die Polymere ihre Ursprungsform nach einer vorherigen Schädigung infolge der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Catechol-Gruppen wieder gewinnen.<sup>[244]</sup> Die von B. K. AHN *et al.* beschriebenen makromolekularen Strukturen auf Eugenol-Basis besitzen allerdings neben der Catechol-Einheit keine Thioether-Seitengruppe, die durch ihre hydroperoxidzersetzende Eigenschaft für eine Anwendung als Kunststoffstabilisator überaus interessant ist. Daher wurde die von H. WATANABE *et al.* beschriebene Syntheseroute zur Herstellung eines photohärtbaren Methacrylats mit Catechol-Thioether-Funktionalitäten adaptiert und modifiziert, sodass anstatt eines hochvernetzten Produktes ein Polymer mit definierter Struktur und Catechol-Thioether-Seitenkettengruppen erhalten wird.<sup>[239]</sup> In Schema 4.6 ist die angepasste Syntheseroute zur Herstellung des linearen Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s illustriert. Wie bei der Synthese der niedermolekularen Catechol-Thioether-Derivate im vorherigen Kapitel werden die Hydroxy- und Methoxy-Gruppe des Eugenols durch den Einsatz von TFPFB mit Triethylsilan geschützt. Anschließend wird Triethylsilyl-geschütztes Eugenol mit 2-Mercaptoethanol über eine Thiol-en-Reaktion zu einer Thioether-Zwischenstufe umgesetzt, welche über eine freie Hydroxy-Funktionalität verfügt. Durch die Reaktion mit Methacryloylchlorid wird das von H. WATANABE *et al.* veröffentlichte 2-(3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat erhalten.<sup>[239]</sup> Im Gegensatz zu der von der Gruppe beschriebenen Vorgehensweise wird im nächsten Schritt allerdings nicht die Triethylsilyl-Schutzgruppe entfernt und das entschützte Methacrylat photoinduziert sowie oxidativ zu einer hochvernetzten Struktur polymerisiert.<sup>[239]</sup> Stattdessen wird das geschützte Methacrylat unter der Verwendung von Azobis(isobutyronitril) (AIBN) frei radikalisch zu einem definierten Polymer umgesetzt, sodass die radikalinhibierende Catechol-Seitenkettenfunktionalität im Zuge der

radikalischen Polymerisation nicht abreagiert und nach der sauren Desilylierung quantitativ erhalten werden kann. Dies zeigt auch das in Abbildung 4.7 präsentierte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat) (PMMEug)s durch das Signal der Wasserstoffatome der phenolischen Hydroxyl-Gruppen bei 8,59 ppm.



**Schema 4.6:**

Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung des Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s (**16**) als potentieller makromolekularer, bifunktionaler Kunststoffstabilisator in Anlehnung an die Vorschrift von H. WATANABE *et al.*<sup>[239]</sup> Im ersten Schritt werden die Hydroxy- und Methoxy-Gruppen des Eugenols (**9**) unter der Verwendung von Tris(pentafluorophenyl)boran (TFPPB) als Katalysator mit Triethylsilan (TES) geschützt. Das Triethylsilyl-geschützte Eugenol wird anschließend im Zuge einer Thiol-en-Reaktion mit 2-Mercaptoethanol umgesetzt, wobei erneut BAPO als Photokatalysator verwendet wird. Das resultierende Intermediat mit vorhandener Hydroxy-Gruppe (**13**) wird im Rahmen einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion mit Methacryloylchlorid zum 2-(3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat (**14**) umgesetzt, welches in der Folge mittels freier radikalischer Polymerisation mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) zum Triethylsilyl-geschützten Homopolymer (**15**) reagiert. Die Entfernung der Triethylsilyl-Schutzgruppen zum anvisierten Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat) (**16**) erfolgt durch eine saure Aufarbeitung.

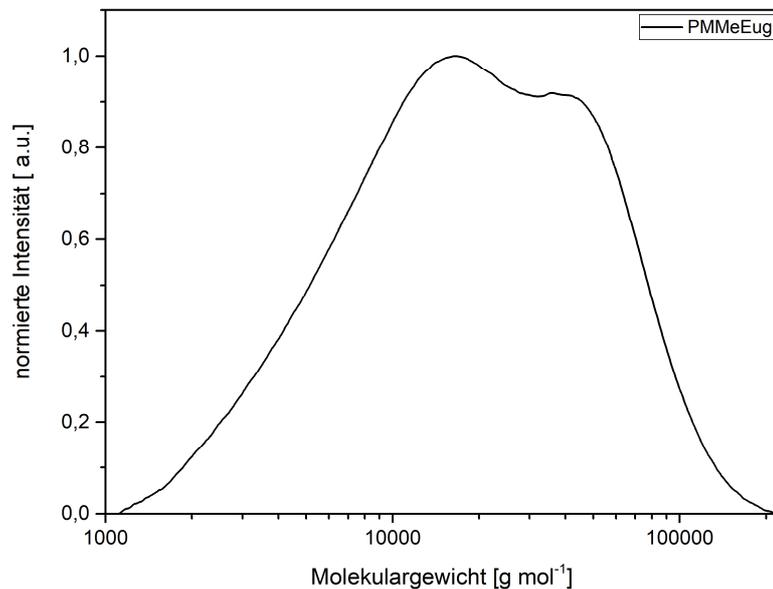


**Abbildung 4.7:** Darstellung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des mittels der in Schema 4.6 synthetisierten PMMEug-Homopolymers in  $\text{DMSO-}d_6$  als Lösungsmittel. Neben den Signalen des makromolekularen Produktes ist noch ein Wasser-Signal bei 3,33 ppm zu erkennen, welches auf das Lösungsmittel  $\text{DMSO-}d_6$  zurückzuführen ist.

Das in Abbildung 4.7 dargestellte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt darüber hinaus, dass auch die als sekundäres Antioxidans wirkende Thioether-Gruppe entsprechend den Signalen 4, 5 und 7 nach der radikalischen Polymerisation vorhanden ist. Dies entspricht auch den von K. TSUDA *et al.* publizierten Ergebnissen, wonach Sulfide weder als Initiator noch als Verzögerer in einer thermisch initiierten radikalischen Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat partizipieren.<sup>[245]</sup>

Eine im Hinblick auf die Anwendung als Stabilisator im Kunststoff entscheidende Eigenschaft ist das Molekulargewicht des Polymers. Wie bereits im Theorieteil beschrieben, nimmt das Molekulargewicht eines polymeren Antioxidans entscheidend Einfluss auf dessen Stabilisierungsperformance im Kunststoff.<sup>[105]</sup> Daher wurde zu einer groben Abschätzung des Molekulargewichts und der Dispersität des synthetisierten PMMEug auch eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Messung durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass das aus der GPC erhaltene Molekulargewicht insofern fehlerbehaftet ist, als dass sich das hydrodynamische Volumen des für die Messung verwendeten Polymethylmethacrylat-Standards von jenem des zu analysierenden PMMEug-Homopolymers unterscheidet. Hingegen wird der Dispersitätswert in der Regel nicht durch strukturelle Unterschiede und damit unterschiedliche hydrodynamische Volumina von Standard und Analyt beeinflusst, sodass dieser Wert nicht fehlerbehaftet ist. In Tabelle 4.3 sind die aus der GPC-Messung erhaltenen Werte für das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$ , das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  und Dispersität  $\mathcal{D}$

zusammengefasst. In Abbildung 4.8 ist die aus der GPC-Analyse ermittelte Molekulargewichtsverteilung des PMMEug nochmals aufgetragen.



**Abbildung 4.8:** Darstellung der aus GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilung des synthetisierten Homopolymers mit Catechol-Thioether-Seitenketten.

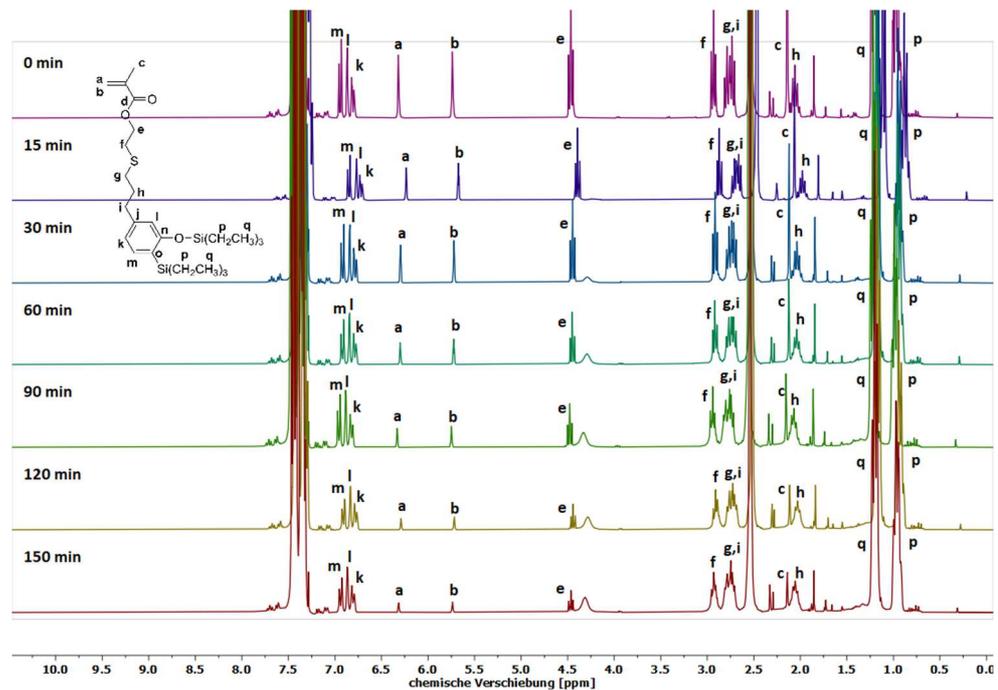
**Tabelle 4.3:** Übersicht über die aus der GPC-Messung erhaltenen Ergebnisse des PMMEug-Homopolymers.

| $M_n$ [g/mol] | $M_w$ [g/mol] | $\bar{D}$ |
|---------------|---------------|-----------|
| 11100         | 28300         | 2,54      |

Die in Abbildung 4.8 gezeigte Molekulargewichtsverteilung als auch die in Tabelle 4.3 zusammengefassten Ergebnisse bestätigen die Synthese des Polymers, wobei dieses entsprechend Abbildung 4.8 eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist. Zurückgeführt werden kann dies auf die bei der radikalischen Polymerisation auftretenden Nebenreaktionen der Rekombination und Disproportionierung, welche bei hohen Kettenlängen und Umsätzen auftreten.<sup>[246,247]</sup> Daher wird der Umsatz im Zuge der freien radikalischen Polymerisation mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht und ermittelt. Zunächst werden NMR-Spektren der Nullprobe, sowie nach 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min und 150 min Reaktionszeit aufgenommen. Über die Abnahme der Integrale der vinylischen Protonen des synthetisierten Methacrylat-Monomers während der Polymerisation kann der Umsatz zu dem jeweiligen Zeitpunkt der Probenentnahme bestimmt werden. Die Formel zur Umsatzbestimmung  $U$  lautet:

$$U = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \quad (4.1)$$

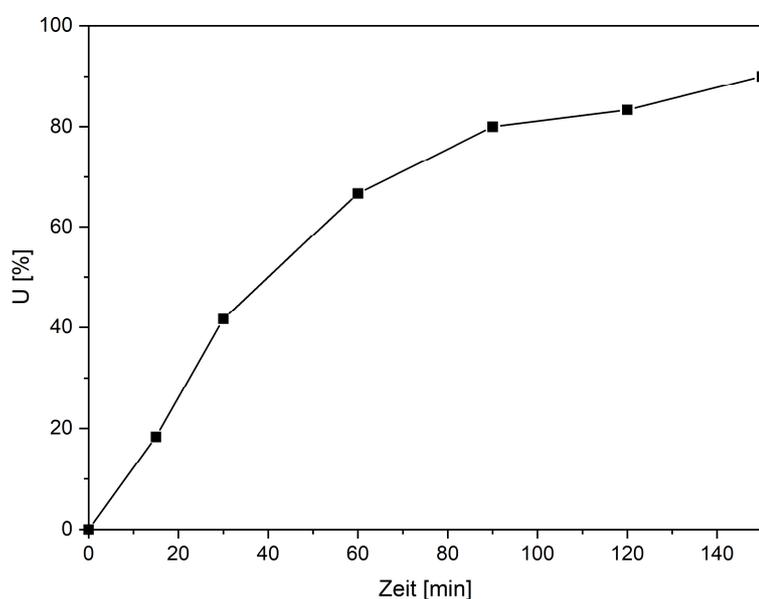
$I_0$  ist das Integral der Nullprobe der vinylischen Protonen des 2-(3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats und  $I_t$  ist das Integral der gleichen Protonen zu dem Zeitpunkt  $t$  der Probenentnahme. Als interner Standard wird das Methyl-Signal des Lösungsmittels Toluol bei 2,54 ppm verwendet. In Abbildung 4.9 sind die übereinandergelegten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, die zu verschiedenen Zeitpunkten der Polymerisation aufgenommen wurden, dargestellt. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren berechneten Umsätze und in Abbildung 4.10 ist die Reaktionszeit gegen den berechneten Umsatz aufgetragen.



**Abbildung 4.9:** Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der zu verschiedenen Zeitpunkten gezogenen Proben während der freien radikalischen Polymerisation des Bis-((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats. Die Spektren zeigen, dass die vinylischen Protonen des Methacrylats a und b zwischen 5,5-6,5 ppm im Zuge der Polymerisation abreagieren, woraus der Umsatz ermittelt werden kann.

**Tabelle 4.4:** Übersicht über die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Umsätze während der freien radikalischen Polymerisation des Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propylthio)ethylmethacrylats.

| Zeit [min] | $I_t$ | U [%] |
|------------|-------|-------|
| 0          | 0,60  | 0     |
| 15         | 0,49  | 18,33 |
| 30         | 0,35  | 41,67 |
| 60         | 0,20  | 66,67 |
| 90         | 0,12  | 80,00 |
| 120        | 0,10  | 83,33 |
| 150        | 0,06  | 90,00 |

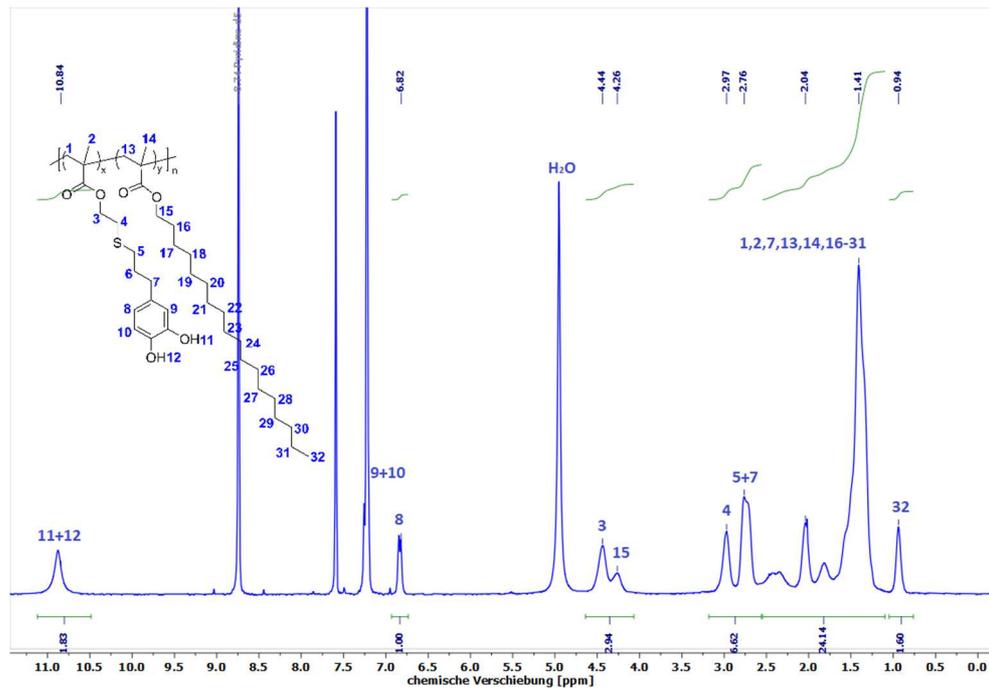


**Abbildung 4.10:** Auftragung des aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechneten Umsatzes U gegen die Reaktionsdauer.

Die in Tabelle 4.4 zusammengefassten Ergebnisse wie auch die in Abbildung 4.10 gezeigte Auftragung der Reaktionsdauer gegen den Umsatz zeigen, dass bereits nach 150 min das eingesetzte 2-(3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propylthio)ethylmethacrylat zu 90,00 % umgesetzt ist. Entsprechend kann die bimodale Molekulargewichtsverteilung auf den hohen Umsatz und die in der Folge stattfindenden Rekombinations- und Disproportionierungsreaktionen zurückgeführt werden.

Das synthetisierte PMMEug-Homopolymer weist infolge der Catechol-Seitenkettenfunktionalität eine hohe Polarität auf, was in einer geringen Verträglichkeit und damit verringerten stabilisierenden Performance in unpolaren Polymer-Matrizes wie in PP oder PE resultieren könnte.<sup>[6,12,21]</sup> Daher wurde das synthetisierte Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propylthio)ethylmethacrylat mit Stearylmethacrylat als Comonomer im Zuge einer freien radikalischen Polymerisation copolymerisiert, sodass durch die Stearylseitenkette der copolymerisierten Stearylmethacrylat-Einheiten die Polarität des resultierenden

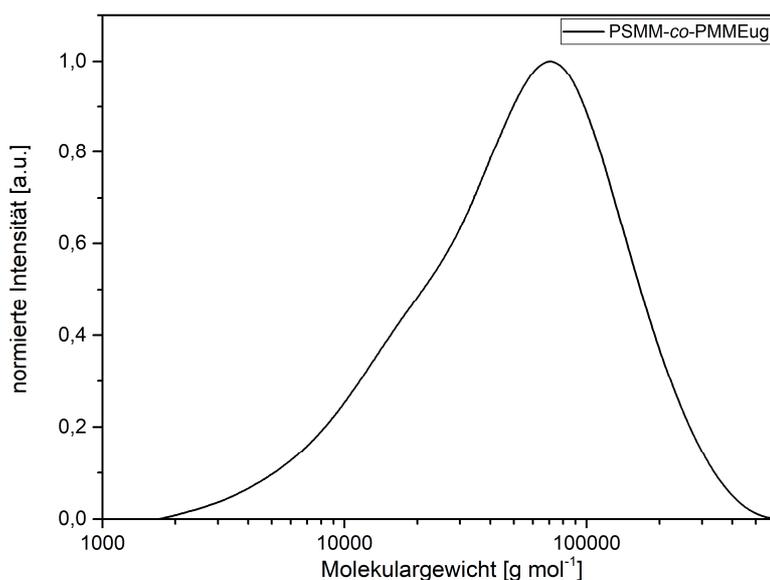
Polymers herabgesetzt und die Kompatibilität mit unpolaren Polymer-Matrizes verbessert werden könnte. In Abbildung 4.11 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes der Copolymerisation von Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat und Stearylmethacrylat (PSMM-co-PMMEug) nach der Desilylierung gezeigt. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der GPC-Messung des erhaltenen Produktes zusammengefasst und in Abbildung 4.12 ist die aus der GPC-Messung erhaltene Molekulargewichtsverteilung illustriert.



**Abbildung 4.11:** Darstellung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisierten Poly(stearylmethacrylat-co-2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s. Neben den Signalen des makromolekularen Produktes ist noch ein Wasser-Signal bei 5,00 ppm zu erkennen, welcher auf das Lösungsmittel Pyridin- $d_5$  zurückzuführen ist.

**Tabelle 4.5:** Übersicht über die aus der GPC-Messung erhaltenen Ergebnisse des PSMM-co-PMMEug-Copolymers.

| $M_n$ [g/mol] | $M_w$ [g/mol] | $\bar{D}$ |
|---------------|---------------|-----------|
| 29500         | 75300         | 2,56      |



**Abbildung 4.12:** Darstellung der aus GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilung des synthetisierten PSMM-co-PMMEug-Copolymers.

Das in der Abbildung 4.11 dargestellte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und die in Abbildung 4.12 gezeigte Molekulargewichtsverteilung bestätigen die erfolgreiche Synthese des statistischen Copolymers. In Bezug auf die in Tabelle 4.5 präsentierten GPC-Ergebnisse ist erneut zu berücksichtigen, dass die ermittelten Molekulargewichtswerte durch die unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina des vermessenen Copolymers und des verwendeten Polymethylmethacrylat-Standards verfälscht sind. Die Stoffmengenanteile  $x$  der beiden Monomere in dem synthetisierten Copolymer lassen sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mittels Gleichung 4.2 berechnen.

$$x_{\text{SMM}} = \frac{\frac{I_{\text{SMM}}}{N_{\text{SMM}}}}{\frac{I_{\text{SMM}}}{N_{\text{SMM}}} + \frac{I_{\text{MMEug}}}{N_{\text{MMEug}}}} \quad (4.2)$$

Dabei stellt  $I$  den Integralwert eines Protonensignals des zugehörigen Monomers in dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dar, während  $N$  die Anzahl der Protonen ist, auf die sich das Integral im Spektrum bezieht. In Tabelle 4.6 sind die auf Basis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums 4.11 berechneten Stoffmengenanteile an Stearylmethacrylat  $x_{\text{SMM}}$  und 2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat  $x_{\text{MMEug}}$  zusammengefasst, wobei für die Berechnung die Signale der Protonen 8 und 15 verwendet wurden.

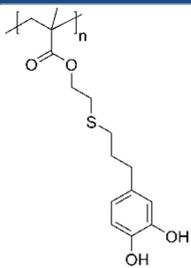
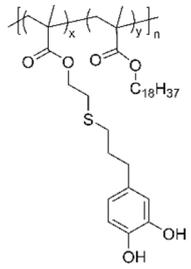
**Tabelle 4.6:** Übersicht über die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Copolymers berechneten Stoffmengenanteile.

| $I_{\text{SMM}}$ | $N_{\text{SMM}}$ | $I_{\text{MMEug}}$ | $N_{\text{MMEug}}$ | $x_{\text{SMM}}$ [%] | $x_{\text{MMEug}}$ [%] |
|------------------|------------------|--------------------|--------------------|----------------------|------------------------|
| 0,94             | 2                | 1,00               | 1                  | 31,97                | 68,03                  |

Die in Tabelle 4.6 präsentierten Ergebnisse machen deutlich, dass das hergestellte PSMM-co-PMMEug-Copolymer den vorher anvisierten Stoffmengenanteil an Stearylmethacrylat von 30 mol-% besitzt. So beträgt der aus dem Spektrum berechnete Anteil an Stearylmethacrylat 31,97 % und jener des 2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats entsprechend 68,03 %.

In Tabelle 4.7 sind nochmals die Strukturen der beiden synthetisierten Homo- und Copolymere mit Catechol-Thioether-Seitengruppenfunktionalitäten mit den entsprechenden Abkürzungen sowie den Ergebnissen aus der GPC-Messung zusammengefasst.

**Tabelle 4.7:** Übersicht über die Strukturen, verwendete Abkürzungen und Ergebnisse aus den GPC-Messungen für die synthetisierten Polymethacrylate mit Catechol-Thioether-Seitengruppenfunktionalitäten.

| Struktur  | Abkürzung      | $M_n$ [g/mol] | $\bar{D}$ |
|---|----------------|---------------|-----------|
|   | PMMEug         | 11100         | 2,54      |
|  | PSMM-co-PMMEug | 29500         | 2,56      |

Somit lässt sich festhalten, dass die in Anlehnung an H. WATANABE *et al.* entworfene Syntheseroute die Herstellung eines Polymethacrylat-Homo- und Copolymers mit Catechol-Thioether-Seitengruppenfunktionalitäten erlaubt.<sup>[239]</sup> Im nun folgenden Kapitel werden die aus der *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) bestimmten Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen der hergestellten Verbindungen präsentiert.

#### 4.2. Differential scanning calorimetry (DSC)

Die Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen als wichtige intrinsische thermische Eigenschaften der neuen Strukturen sind gerade im Hinblick auf die Kunststoffverarbeitung von Bedeutung. So erklären D. TÁTRAALJAI *et al.* anhand des Biostabilisators Quercetins, dass der Schmelzpunkt in Bezug auf eine effiziente Homogenisierung in das Polymer eine entscheidende Eigenschaft darstellt.<sup>[21]</sup> In Tabelle 4.8 sind die Schmelztemperaturen  $T_m$  und Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der synthetisierten Verbindungen

zusammengefasst. Das NaFa konnte aufgrund seiner geringen thermischen Stabilität nicht mittels DSC-Messung untersucht werden.

**Tabelle 4.8:** Überblick über die aus dem 1. Heizlauf der DSC-Messung bestimmten Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der synthetisierten Strukturen.

| Verbindung     | T <sub>g</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] |
|----------------|---------------------|---------------------|
| ZnFa           | /                   | /                   |
| FaSa           | /                   | 67                  |
| TegFa          | /                   | 20                  |
| hyd FaSa       | /                   | 61                  |
| hyd SinSa      | /                   | 49                  |
| OcdmEug        | /                   | 75                  |
| BdBtgEug       | /                   | 115                 |
| IsoSHEug       | /                   | 10                  |
| PeEug          | -2                  | /                   |
| PMMEug         | 45                  | /                   |
| PSMM-co-PMMEug | 25                  | /                   |

Die in Tabelle 4.8 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme des ZnFas, welches auch oberhalb von 260 °C keinen Schmelzpunkt in der DSC-Analyse aufweist, alle synthetisierten Strukturen im Zuge der Extrusion als Schmelze bzw. in einem zähflüssigen Zustand vorliegen. So liegen die T<sub>g</sub>- und T<sub>m</sub>-Werte aller Strukturen wesentlich unterhalb 200 °C, was entsprechend D. TÁTRAALJAI *et al.* zu einer effizienteren Homogenisierung im Kunststoff führt.<sup>[21]</sup>

Im nächsten Kapitel wird die mittels thermogravimetrischer Analyse ermittelte thermische Stabilität der synthetisierten Strukturen als eine für Kunststoffstabilisatoren grundlegende Eigenschaft diskutiert.

### 4.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Eine ausreichende thermische Stabilität stellt eine Grundvoraussetzung für den Einsatz der neuen Verbindungen als Stabilisatoren in Kunststoffen dar. So müssen die neu synthetisierten Strukturen im Hinblick auf die Einarbeitung in die Polymermatrix durch Extrusion oder die Herstellung von Zugprüfkörpern mittels Spritzguss Temperaturen oberhalb von 200 °C überstehen. Daher wird die thermische Stabilität der synthetisierten Verbindungen durch TGA-Messungen ermittelt. Im Zuge der Messungen wird die Masse der untersuchten Proben aufgezeichnet, während diese ein definiertes Temperaturprogramm unter einer definierten Atmosphäre durchlaufen. Im vorliegenden Fall werden die Proben in einem Temperaturbereich zwischen 35-600 °C mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> gemessen.

Die Proben werden sowohl unter Stickstoff- als auch unter synthetischer Luft und damit unter inerten sowie aeroben Bedingungen analysiert. Beim Durchlaufen des Temperaturprogramms degradiert die Probe im Verlauf der Messung, sodass die Probengesamtmasse durch die gasförmigen Degradationsprodukte oder die Evaporation des zu analysierenden Materials abnimmt. Aus der erhaltenen Messkurve können Informationen über den Beginn der thermischen Zersetzung oder den nach dem Durchlaufen des Temperaturprogramms vorhandenen Rückstand erhalten werden. Durch die Bildung der Ableitung der TGA-Kurve wird die Differentielle Thermogravimetrie (DTG)-Kurve erhalten, wobei aus den Extrema dieser Kurve die Temperatur des maximalen Massenverlusts bestimmt werden kann.<sup>[248]</sup> In Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 sind die Ergebnisse der TGA-Messungen unter Stickstoff- und synthetischer Luft-Atmosphäre für die hergestellten organischen und anorganischen Ferulasäurederivate gezeigt. In Tabelle 4.11 und Tabelle 4.12 sind die Resultate der TGA-Messungen für die niedermolekularen und polymeren Catechol-Thioether unter den verschiedenen Atmosphären zusammengefasst.  $T_{5\%}$  und  $T_{10\%}$  sind die Temperaturen, bei denen ein 5%iger bzw. 10%iger Massenverlust stattfinden.  $T_{max}$  ist die aus der DTG-Kurve bestimmte Temperatur des maximalen Massenverlusts. Zudem ist der nach dem Durchlaufen des Temperaturprogramms zurückbleibende prozentuale Rückstand angegeben. In den Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 sind die TGA-Kurven der unter Stickstoff-Atmosphäre gemessenen Ferulasäure- und Catechol-Thioether-Derivate illustriert.

**Tabelle 4.9:** Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten organischen und anorganischen Ferula- und Sinapinsäure-Derivate unter Stickstoff-Atmosphäre.

| Verbindung | $T_{5\%}$ [°C] | $T_{10\%}$ [°C] | $T_{max}$ [°C] | Rückstand [%] |
|------------|----------------|-----------------|----------------|---------------|
| NaFa       | 148            | 195             | 209            | 51,76         |
| ZnFa       | 319            | 327             | 330            | 59,05         |
| FaSa       | 302            | 317             | 364            | 3,39          |
| TegFa      | 340            | 354             | 396            | 27,34         |
| hyd FaSa   | 306            | 322             | 381            | 1,02          |
| hyd SinSa  | 298            | 316             | 371            | 4,02          |

**Tabelle 4.10:** Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten organischen und anorganischen Ferula- und Sinapinsäure-Derivate unter synthetischer Luft-Atmosphäre.

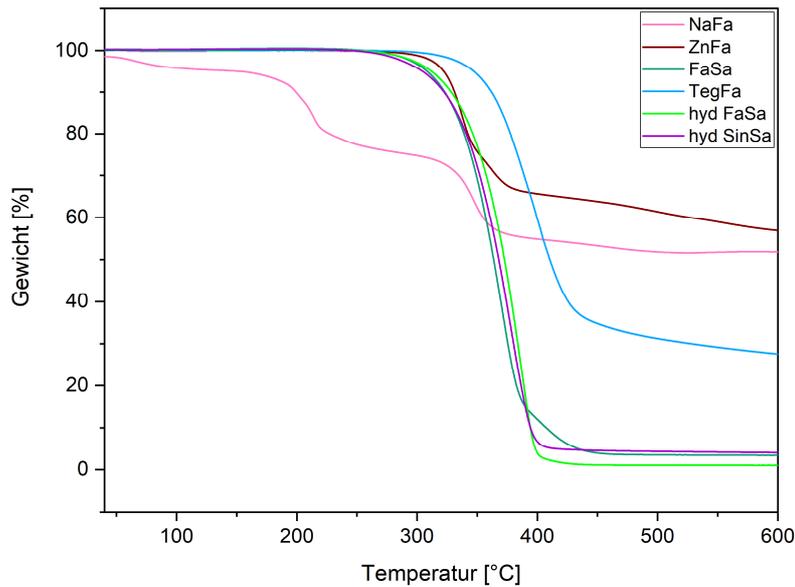
| Verbindung | T <sub>5%</sub> [°C] | T <sub>10%</sub> [°C] | T <sub>max</sub> [°C] | Rückstand [%] |
|------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| NaFa       | 86                   | 191                   | 209                   | 28,09         |
| ZnFa       | 316                  | 324                   | 333                   | 23,86         |
| FaSa       | 289                  | 312                   | 361                   | 1,47          |
| TegFa      | 327                  | 345                   | 382                   | 7,73          |
| hyd FaSa   | 292                  | 308                   | 358                   | 1,03          |
| hyd SinSa  | 291                  | 310                   | 362                   | 0,24          |

**Tabelle 4.11:** Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten niedermolekularen und makromolekularen Catechol-Thioether unter Stickstoff-Atmosphäre.

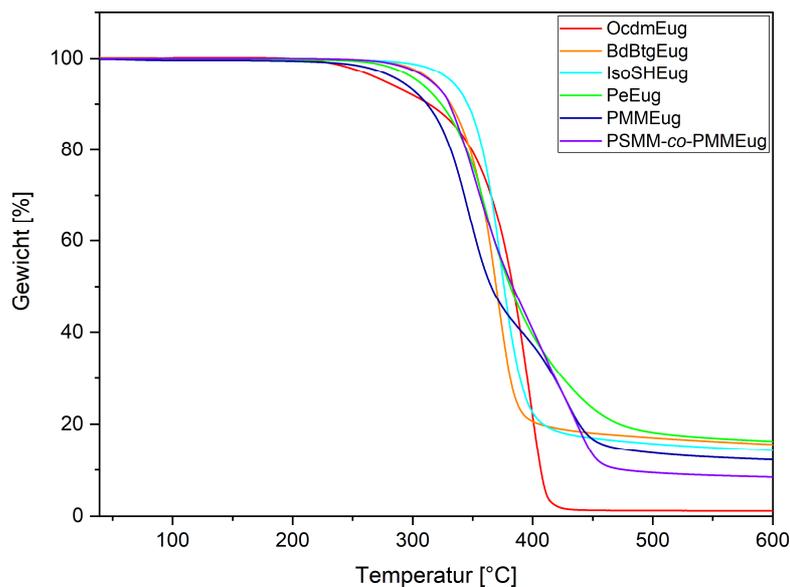
| Verbindung     | T <sub>5%</sub> [°C] | T <sub>10%</sub> [°C] | T <sub>max</sub> [°C] | Rückstand [%] |
|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| OcdmEug        | 271                  | 307                   | 392                   | 1,13          |
| BdBtgEug       | 310                  | 325                   | 364                   | 15,47         |
| IsoSHEug       | 326                  | 339                   | 368                   | 14,19         |
| PeEug          | 298                  | 318                   | 355                   | 16,18         |
| PMMEug         | 284                  | 305                   | 340                   | 12,15         |
| PSMM-co-PMMEug | 309                  | 324                   | 344                   | 8,41          |

**Tabelle 4.12:** Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten niedermolekularen und makromolekularen Catechol-Thioether unter synthetischer Luft-Atmosphäre.

| Verbindung     | T <sub>5%</sub> [°C] | T <sub>10%</sub> [°C] | T <sub>max</sub> [°C] | Rückstand [%] |
|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| OcdmEug        | 270                  | 294                   | 356                   | 0,61          |
| BdBtgEug       | 302                  | 317                   | 359                   | 5,30          |
| IsoSHEug       | 327                  | 340                   | 367                   | 11,02         |
| PeEug          | 280                  | 296                   | 323                   | 10,09         |
| PMMEug         | 284                  | 303                   | 349                   | 3,24          |
| PSMM-co-PMMEug | 301                  | 325                   | 333                   | 1,86          |



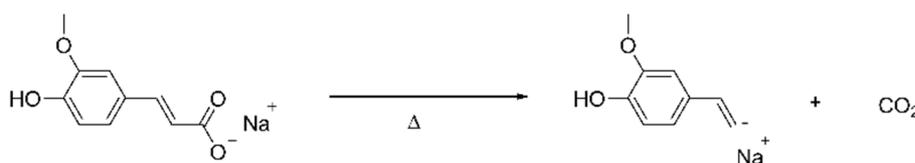
**Abbildung 4.13:** Darstellung der unter Stickstoff-Atmosphäre erhaltenen TGA-Kurven der verschiedenen organischen und anorganischen Ferulasäurederivate.



**Abbildung 4.14:** Darstellung der unter Stickstoff-Atmosphäre erhaltenen TGA-Kurven der verschiedenen nieder- sowie makromolekularen Catechol-Thioether.

Die in den Tabellen 4.9, 4.10, 4.11 und 4.12 zusammengefassten Ergebnisse der TGA-Messungen zeigen, dass mit Ausnahme des NaFas sowohl die synthetisierten Zimtsäure-Derivate als auch die hergestellten Catechol-Thioether eine ausreichend große thermische Stabilität aufweisen, um in Kunststoffe wie PP oder PLA eingearbeitet zu werden. So liegt  $T_{5\%}$  bei diesen Verbindungen unter Stickstoff- wie auch unter synthetischer Luft-Atmosphäre wesentlich oberhalb von 250 °C. Auch die aus der DTG-Kurve bestimmte Temperatur des maximalen Massenabbaus  $T_{max}$  liegt bis auf NaFa sowohl unter inerten als auch unter aeroben Bedingungen deutlich oberhalb 300 °C.

Um ein besseres Verständnis für die thermische Instabilität des NaFas zu erhalten, wurde eine Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS)-Messung durchgeführt. Die nach der Pyrolyse bei 220 °C unter Helium-Atmosphäre erhaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte des NaFas werden gaschromatographisch separiert und mittels Massenspektrometrie identifiziert. Das im Anhang beiliegende Chromatogramm wie auch die Massenspektren der einzelnen Zersetzungsprodukte lassen darauf schließen, dass der thermische Abbau des NaFas insbesondere durch eine Decarboxylierung der Carboxy-Gruppe erfolgt. So können aus der Messung neben Wasser, das im Zuge der Herstellung des NaFas entsteht, Kohlenstoffdioxid und 2-Methoxy-4-vinylphenol als gasförmige Abbauprodukte identifiziert werden. In Schema 4.7 ist diese Reaktion vereinfacht illustriert.



**Schema 4.7:** Darstellung der Decarboxylierungsreaktion des NaFas, welche entsprechend der Py-GC/MS ein möglicher thermischer Abbaumechanismus bei einer Temperatur von 220 °C ist und somit die thermische Instabilität der Verbindung oberhalb 200 °C erklärt.

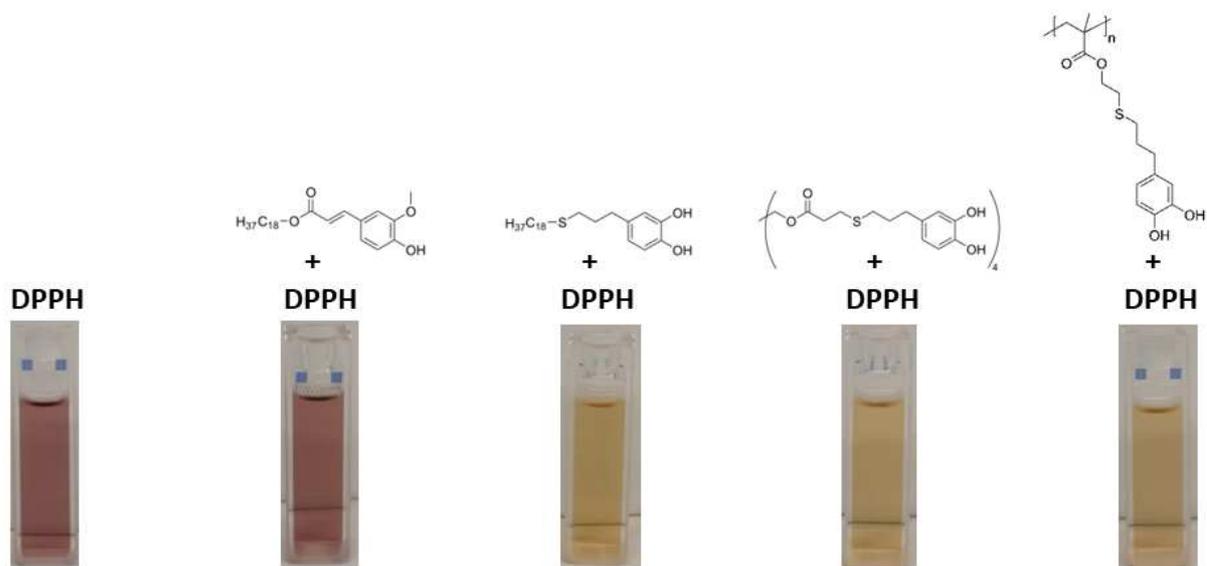
Die synthetisierten Strukturen weisen bis auf das NaFa eine hohe thermische Stabilität auf und können daher mittels Extrusion in den Kunststoff eingearbeitet werden. Neben der thermischen Stabilität stellen auch die radikalinhibierenden Eigenschaften und damit die antioxidative Wirkung der neuen Verbindungen ein im Hinblick auf die Verwendung als Kunststoffstabilisator wichtiges Attribut dar. Im folgenden Kapitel sollen daher die Ergebnisse der DPPH-Prüfung und die daraus erhaltenen Rückschlüsse auf Radikalfängereigenschaften der synthetisierten Strukturen präsentiert und diskutiert werden.

#### 4.4. Untersuchung der antiradikalischen Eigenschaften mittels DPPH-Prüfung

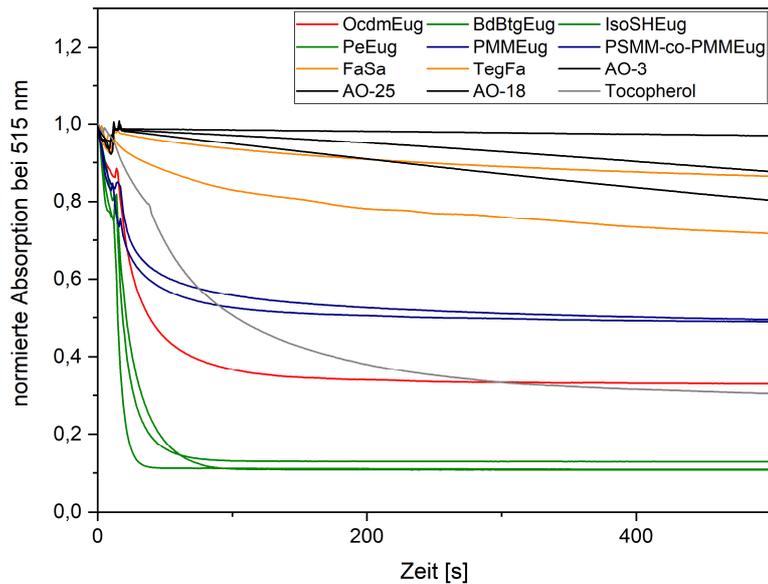
Um eine qualitative und quantitative Einschätzung der antiradikalischen Wirkung der synthetisierten Verbindungen zu erhalten, werden UV/VIS-Untersuchungen mit dem UV-aktiven DPPH-Radikal durchgeführt. Durch die Zugabe von antioxidativ wirksamen Verbindungen zur verwendeten DPPH-Lösung und dem entsprechenden Abreagieren des UV-aktiven Radikals kommt es zur Entfärbung der DPPH-Lösung, wobei dieser Vorgang mittels UV/VIS-Spektrometrie qualitativ und quantitativ erfasst werden kann.<sup>[145,147]</sup> Beispielhaft ist diese Entfärbung der ethanolischen DPPH-Lösung 2 min nach der Zugabe verschiedener Antioxidans-Lösungen in Abbildung 4.15 gezeigt. In Abbildung 4.16 sind die aus den UV/VIS-Messungen erhaltenen Entfärbungskurven bei einer Wellenlänge von 515 nm gezeigt, wobei bei dieser Wellenlänge ein Absorptionspeak des DPPH-Radikals liegt. Infolge der Zugabe von

Antioxidantien und der resultierenden Reduktion der DPPH-Radikalkonzentration nimmt dieser Absorptionspeak ab. Da bei allen Messungen das Volumen und die Konzentration an vorgelegter ethanolischer DPPH-Lösung ( $V_{\text{DPPH}}=2,97 \text{ mL}$ ;  $c_{\text{DPPH}}=91 \mu\text{M}$ ) sowie zugegebener ethanolischer Antioxidans-Lösung ( $V_{\text{AO}}=30 \mu\text{L}$ ;  $c_{\text{AO}}=2,5 \text{ mM}$ ) gleich sind, können die Radikalfänger-Eigenschaften der geprüften Verbindungen ermittelt und untereinander verglichen werden. Abbildung 4.17 illustriert die aus den Absorptionskurven berechnete Inhibierungseffizienz, die entsprechend K. ZHAN *et al.* und K. ZHENG *et al.* nach Gleichung 4.3 berechnet wird.<sup>[146,161]</sup> Dabei ist  $A_0$  die Anfangsabsorption der ethanolischen DPPH-Lösung bevor die ethanolische Lösung des jeweiligen Antioxidans zugegeben wird.  $A_t$  ist die Absorption der DPPH-Lösung  $t$  Minuten nach der Zugabe der ethanolischen Antioxidans-Lösung. In diesem Fall wird entsprechend der Publikation ein  $A_t$ -Wert nach 2 min verwendet.<sup>[146]</sup> Neben den synthetisierten Derivaten werden auch die kommerziell erhältlichen und als Kunststoffstabilisatoren genutzten AO-3, AO-18, AO-25 sowie das Tocopherol hinsichtlich ihrer radikalinhibierenden Eigenschaften geprüft. Die beiden anorganischen Ferulasäure-Derivate NaFa und ZnFa konnten infolge ihrer Unlöslichkeit in den für die DPPH-Methode in Frage kommenden Lösungsmitteln nicht vermessen werden.

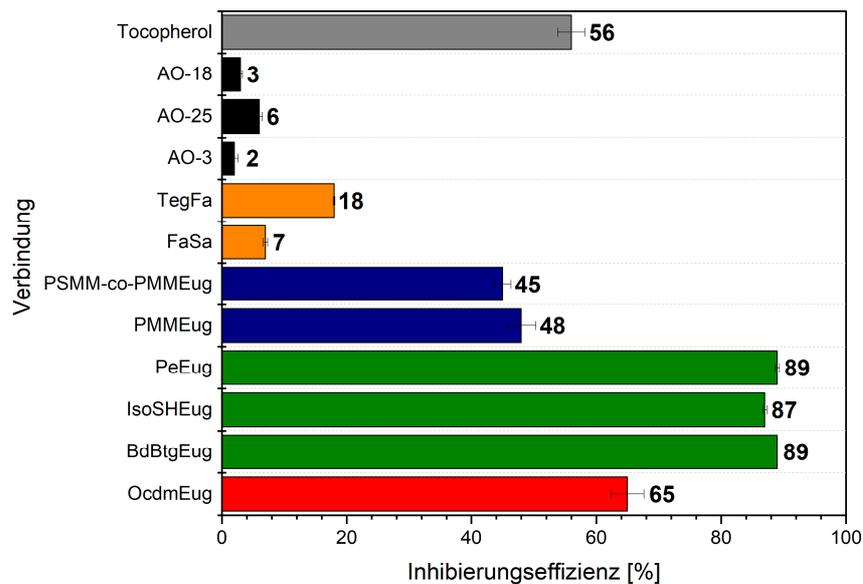
$$\text{Inhibierungseffizienz [\%]} = \left[ \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \cdot 100 \quad (4.3)$$



**Abbildung 4.15:** Darstellung der ethanologischen DPPH-Lösung ( $V_{\text{DPPH}}=2,97 \text{ mL}$ ;  $c_{\text{DPPH}}=91 \mu\text{M}$ ) vor (links) und 2 min nach der Zugabe der ethanolischen Lösung einiger der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Antioxidantien ( $V_{\text{AO}}=30 \mu\text{L}$ ;  $c_{\text{AO}}=2,5 \text{ mM}$ ).



**Abbildung 4.16:** Darstellung der normierten und gemittelten Entfärbungskinetik-Kurven nach der Zugabe der ethanolischen Antioxidans-Lösung ( $c_{AO} = 2,5 \text{ mM}$ ;  $V_{AO} = 30 \mu\text{L}$ ) zur DPPH-Lösung ( $V_{DPPH} = 2,97 \text{ mL}$ ;  $c_{DPPH} = 91 \mu\text{M}$ ).

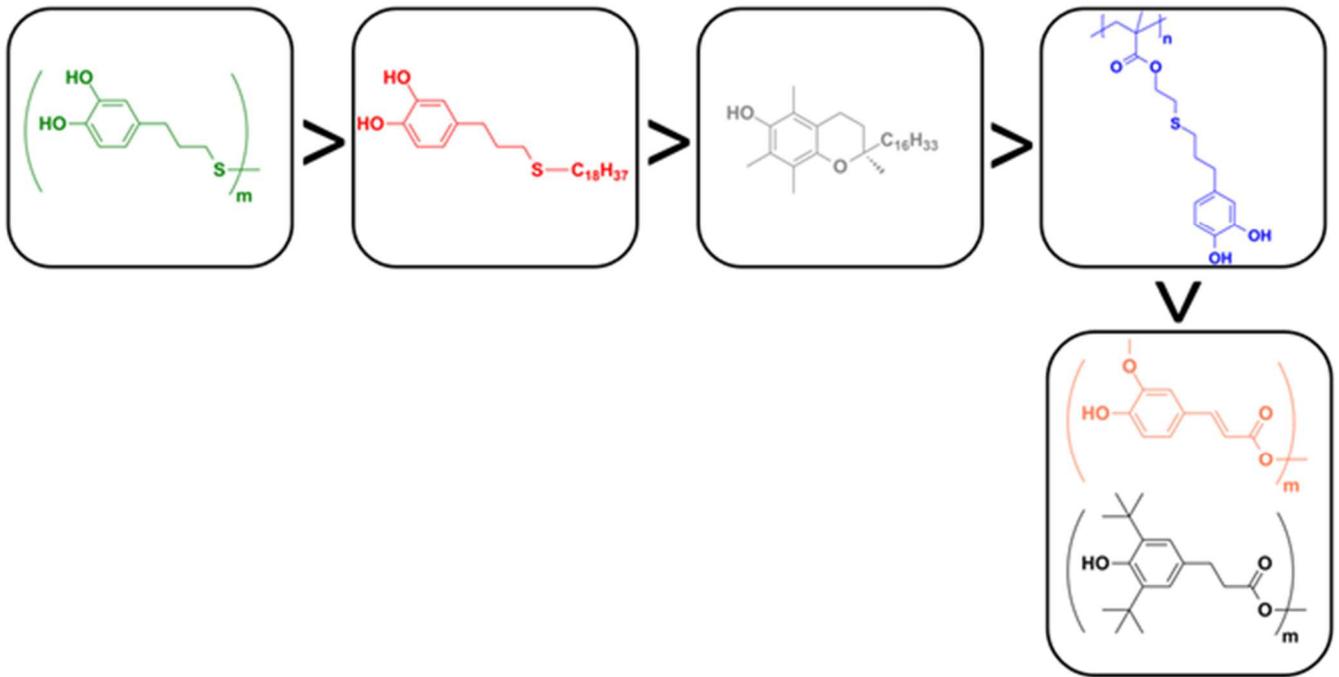


**Abbildung 4.17:** Darstellung der aus den UV/VIS-Kurven berechneten prozentualen Inhibierungseffizienz der verschiedenen synthetisierten Ferulasäure- und Catechol-Thioether-Derivate nach 2 min. Als Referenz wurde die Inhibierungseffizienz der kommerziell eingesetzten phenolischen Stabilisatoren AO-3, AO-18, AO-25 und Tocopherol nach 2 min ebenfalls bestimmt.

Die in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 gezeigten Entfärbungskinetik-Kurven und die daraus berechneten Inhibierungseffizienzen zeigen, dass sowohl die synthetisierten Strukturen als auch die als Referenz getesteten kommerziellen Kunststoffstabilisatoren alle als Radikalfänger entsprechend der DPPH-Methode wirken. So findet bei der Zugabe aller Verbindungen zur DPPH-Lösung eine im UV/VIS-Spektrometer messbare Abnahme der Absorption bei 515 nm statt und es kann folglich eine

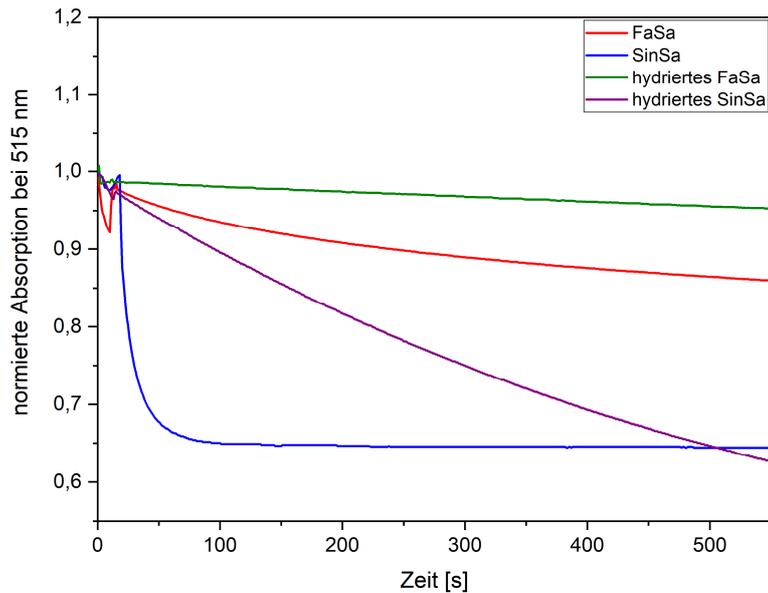
---

Inhibierungseffizienz berechnet werden. Allerdings ist auffällig, dass die kommerziell erhältlichen Metilox-Derivate AO-3, AO-18 und AO-25 die geringsten Inhibierungseffizienzen aufweisen. J. XIE und K. M. SCHAICH verweisen in ihrer Publikation darauf, dass die sterische Hinderung des analysierten phenolischen Antioxidans maßgeblich dessen Reaktivität für das DPPH-Radikal und damit letztendlich die Geschwindigkeit für den Wasserstofftransfer auf das Radikal bestimmt.<sup>[147]</sup> So wird das Stickstoff-Radikal des DPPH-Moleküls durch einen Reaktionskäfig geschützt, der durch die beiden orthogonal zueinander stehenden Phenyl-Ringe und den um 30 ° abgewinkelten Picryl-Ring mit seinen beiden Nitro-Gruppen ober- sowie unterhalb des Radikals gebildet wird.<sup>[249,250]</sup> Aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen am Aromaten des AO-3, AO-18 und AO-25 wird demnach der Transfer des Wasserstoff-Atoms auf das DPPH-Radikal erschwert und damit wesentlich verlangsamt. Dies erklärt die äußerst geringen Inhibierungseffizienzen nach 2 min. Die in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 dargestellten Ergebnisse der DPPH-Prüfung machen weiterhin deutlich, dass sowohl nieder- als auch die beiden makromolekularen Catechol-Thioether wesentlich stärkere radikalinhibierende Eigenschaften besitzen als die beiden Ferulasäureester FaSa und TegFa. Begründet werden kann dies damit, dass das im Zuge des Wasserstofftransfers auf das DPPH-Radikal gebildete Phenoxy-Radikal im Falle der Catechol-Gruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen mit der benachbarten Hydroxy-Gruppe zusätzlich stabilisiert werden kann,<sup>[240]</sup> was die Geschwindigkeit der Wasserstoffabstraktion und damit die Reaktivität der Catechol-Thioether für das DPPH-Radikal wesentlich erhöht. Unter den Catechol-Thioethern weisen die bi- und tetrafunktionellen Derivate BdBtgEug, IsoSHEug und PeEug die größte gemessene antiradikalische Wirksamkeit auf, was auf ihre gegenüber dem monofunktionellen OcdmEug größere Anzahl an phenolischen und damit antioxidativ wirksamen Einheiten zurückzuführen ist. Des Weiteren besitzen sowohl das Homo- als auch das Copolymer mit Catechol-Thioether-Funktionalitäten in der Seitenkette PMMEug und PSMM-co-PMMEug geringere Inhibierungseffizienzen als alle niedermolekularen Catechol-Thioether. Die geringeren antioxidativen Eigenschaften von phenolischen Polymeren gegenüber ihren niedermolekularen Gegenstücken wurde auch von K. ZHAN *et al.* beobachtet<sup>[146]</sup> und von der Gruppe mit der sterischen Hinderung durch die Seitenkettenfunktionalitäten benachbarter Monomer-Einheiten im Makromolekül begründet.<sup>[160]</sup> Letztendlich lässt sich der aus den DPPH-Messungen erhaltene Trend bezüglich der antioxidativen Wirksamkeit der analysierten Verbindungen in Schema 4.8 wie folgt darstellen.

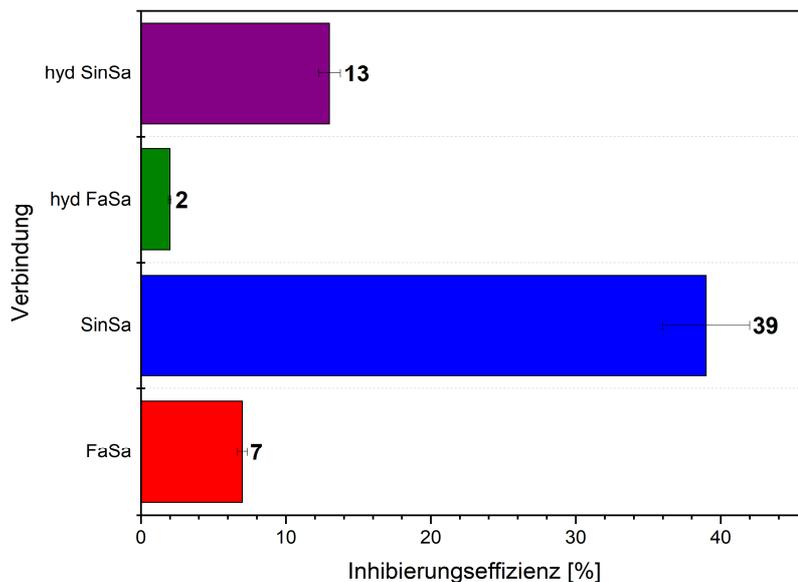


**Schema 4.8:** Einteilung der mittels der DPPH-Methode hinsichtlich ihrer antioxidativen Wirksamkeit untersuchten Strukturen. Die größten ermittelten radikalinhibierenden Eigenschaften besitzen die multifunktionellen Catechol-Thioether (grün, links) gefolgt von dem monofunktionellen Catechol-Thioether-Derivat (rot). Nach diesem zeigt das kommerziell erhältliche und als Kunststoffstabilisator bereits bekannte Tocopherol (grau) die stärksten Radikalfänger-Eigenschaften. Die polymeren Antioxidantien mit Catechol-Thioether-Seitenkettenfunktionalitäten (blau) weisen eine etwas geringere antioxidative Wirkung als das Tocopherol auf, übertreffen jedoch deutlich die kommerziellen Metilox- (schwarz) und synthetisierten Ferulasäureester-Derivate (orange).

Neben der prinzipiellen Untersuchung der antiradikalischen Wirkung der im Zuge der Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde die DPPH-Methode auch im Hinblick auf eine Optimierung des Moleküldesigns im Falle der Zimtsäurederivate verwendet. R. STEINBRECHER und A. F. REANO *et al.* beschreiben in ihren Arbeiten bereits, dass die Methoxy-Gruppe durch den +M-Effekt einen positiven Effekt auf die Radikalstabilität und damit antiradikalische Stabilität besitzt.<sup>[13,227,251,252]</sup> Allerdings weisen A. F. REANO *et al.* anhand von  $EC_{50}$ -Werten darauf hin, dass in Bezug auf ihre hergestellten Ferulasäure- und Sinapinsäurederivate ein höherer Methoxyierungsgrad und das Vorhandensein der Doppelbindung zu höheren  $EC_{50}$ -Werten und folglich schlechteren Radikalfängereigenschaften führen.<sup>[13]</sup> Um diese Aussage anhand der eigens synthetisierten Zimtsäureoctadecylester zu verifizieren, wurden sowohl der Ferulasäure- als auch der Sinapinsäureoctadecylester sowie die entsprechenden hydrierten Analoga ebenfalls mittels des beschriebenen DPPH-Prüfverfahrens examiniert. In Abbildung 4.18 sind die aus den Messungen erhaltenen Entfärbungskinetik-Kurven exponiert und in Abbildung 4.19 sind die berechneten Inhibierungseffizienzen als Balkendiagramm illustriert.



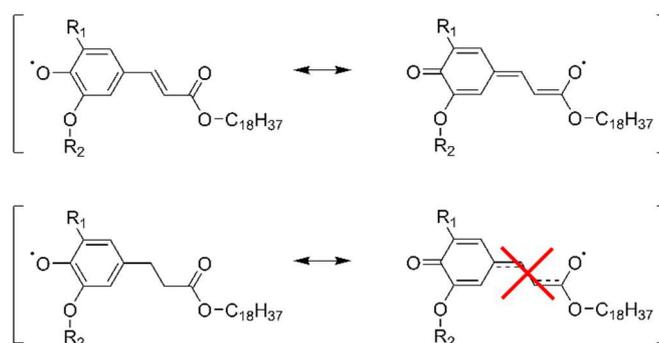
**Abbildung 4.18:** Darstellung der normierten und gemittelten Entfärbungskinetik-Kurven nach der Zugabe der ethanolschen Zimtsäureoctadecylester-Derivat-Lösung ( $c_{AO}=2,5$  mM;  $V_{AO}=30$   $\mu$ L) zur DPPH-Lösung ( $V_{DPPH} = 2,97$  mL;  $c_{DPPH} = 91$   $\mu$ M).



**Abbildung 4.19:** Darstellung der aus den UV/VIS-Kurven berechneten prozentualen Inhibierungseffizienz der verschiedenen synthetisierten Zimtsäureoctadecylester-Derivate nach 2 min.

Die in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 dargestellten Entfärbungskinetik-Kurven sowie Inhibierungseffizienzen bestätigen die von R. STEINBRECHER beschriebenen Beobachtungen, dass ein höherer Methoxylierungsgrad in *ortho*-Position am Aromaten zu einer höheren antiradikalischen Wirkung führt.<sup>[227]</sup> So weisen sowohl der Sinapinsäureoctadecylester (SinSa) als auch dessen hydriertes strukturelles Analogon (hyd SinSa) ohne Doppelbindung höhere Inhibierungseffizienzen als die Ferulasäurederivate auf, welche im Gegensatz zu den beiden Sinapinsäureester-Derivaten nur eine

Methoxy-Gruppe in *ortho*-Position besitzen. Weiterhin führt im Hinblick auf die berechneten Inhibierungseffizienzen die Entfernung der Doppelbindung zu einer wesentlichen Verringerung der antioxidativen Wirkung der Zimtsäure-Derivate. So nimmt der Wert der Inhibierungseffizienz durch das Entfernen der Doppelbindung sowohl bei dem Ferulasäure- als auch bei dem Sinapinsäureoctadecylester jeweils um knapp ein Drittel ab. Erklärt werden kann dies damit, dass das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem des nach H-Abstraktion gebildeten Phenoxy-Radikals im Falle der hydrierten Derivate wesentlich kleiner bzw. eingeschränkter ist, sodass die Abstraktion des Wasserstoff-Atoms im Falle der Zimtsäureoctadecylester mit vorhandener Doppelbindung durch die höhere Stabilität des resultierenden Phenoxy-Radikals wesentlich schneller erfolgt als bei den entsprechenden hydrierten Analoga. So ist aus der Literatur bekannt, dass die Stabilität eines Radikals durch vorhandene konjugierende Gruppen wesentlich erhöht werden kann, sodass auch die erforderliche Bindungsdissoziationsenergie zur Bildung des entsprechenden Radikals geringer ist.<sup>[253]</sup> In Schema 4.9 ist die Verringerung des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems des nach der H-Abstraktion gebildeten Phenoxy-Radikals als Folge der Hydrierung der Doppelbindung nochmals illustriert.



**Schema 4.9:**

Darstellung der Folgen der Entfernung der Doppelbindung auf das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem der nach der Abstraktion gebildeten Phenoxy-Radikale für die synthetisierten Zimtsäureester. Im Falle der nicht hydrierten Ferulasäure- und Sinapinsäureoctadecylester kann das Radikal auch über die Carbonylgruppe der Esterfunktionalität delocalisiert und damit zusätzlich stabilisiert werden (obere Reaktionsgleichung). Die Stabilisierung über das Carbonylsauerstoff-Atom der Estergruppe ist im Falle der hydrierten Derivate nicht möglich (untere Reaktionsgleichung), wodurch die Stabilität des hier gebildeten Phenoxy-Radikals wesentlich geringer sein sollte und dessen Bildung auch langsamer verläuft.

Allerdings muss im Hinblick auf die in Abbildung 4.18 gezeigten Entfärbungskinetik-Kurven festgehalten werden, dass im Falle der Sinapinsäureester-Derivate die Absorptionswerte im Falle des hydrierten Esters nach 500 s geringer sind als jene des Sinapinsäureoctadecylesters mit Doppelbindung. So ist auch zu erkennen, dass oberhalb von 500 s im Falle des hyd SinSa die Entfärbungskinetik-Kurve weiter abfällt und entsprechend weitere DPPH-Radikale hier gequench werden, wohingegen die Kurve des SinSas in Abbildung 4.18 ein Plateau erreicht hat und nicht weiter abfällt. Einen Erklärungsansatz liefern hier die von A. F. REANO *et al.* postulierten Regenerationsmechanismen der hydrierten Zimtsäureester mittels Dismutation unter Chinonmethid-Ausbildung, welche im Falle der Octadecylester mit Doppelbindung

---

nicht möglich sind.<sup>[13]</sup> Da die antiradikalisch wirksame phenolische Spezies so teilweise regeneriert wird, kommt es im Falle des hydrierten Sinapinsäureoctadecylester-Derivates zu einem langsamen, aber stetigen Abfall der DPPH-Entfärbungskinetik-Kurve über die gesamte Messdauer. Im Falle der Ferulasäureester-Derivate ist die antiradikalische Wirkung des hydrierten Derivates zu gering, sodass das Auftreten des Regenerationsmechanismus mit den gewählten Messparametern nicht detektiert wird. Die Ergebnisse der durchgeführten DPPH-Prüfung zeigen die hohe antiradikalische Wirksamkeit der Catechol-Thioether, welche die synthetisierten Ferula- und Sinapinsäurederivate hinsichtlich ihrer radikalinhibierenden Eigenschaften im Zuge dieser Methode wesentlich übertreffen. Im Hinblick auf die Optimierung des Moleküldesigns der Zimtsäurederivate für die Anwendung im Kunststoff als Stabilisator wird deutlich, dass ein hoher Methoxylierungsgrad in *ortho*-Position des Aromaten und der Erhalt der Doppelbindung zu einer möglichst hohen antiradikalischen Wirkung entsprechend der DPPH-Methode führen. Allerdings weisen bereits A. GREGOROVA *et al.* und A. F. REANO *et al.* bereits darauf hin, dass eine 1:1-Übertragbarkeit von DPPH-Ergebnissen auf die stabilisierende Wirkung der Verbindungen im Kunststoff aufgrund der wesentlich unterschiedlichen Versuchsbedingungen nicht möglich ist.<sup>[13,126]</sup> Daher soll im folgenden Abschnitt die verarbeitungs- und schmelzestabilisierende Wirkung der synthetisierten Strukturen im Kunststoff durch das Durchlaufen von Extrusionsschleifen im Mikroextruder untersucht werden.

#### **4.5. Untersuchung der prozessstabilisierenden Eigenschaften mittels Mikroextruder-Untersuchungen**

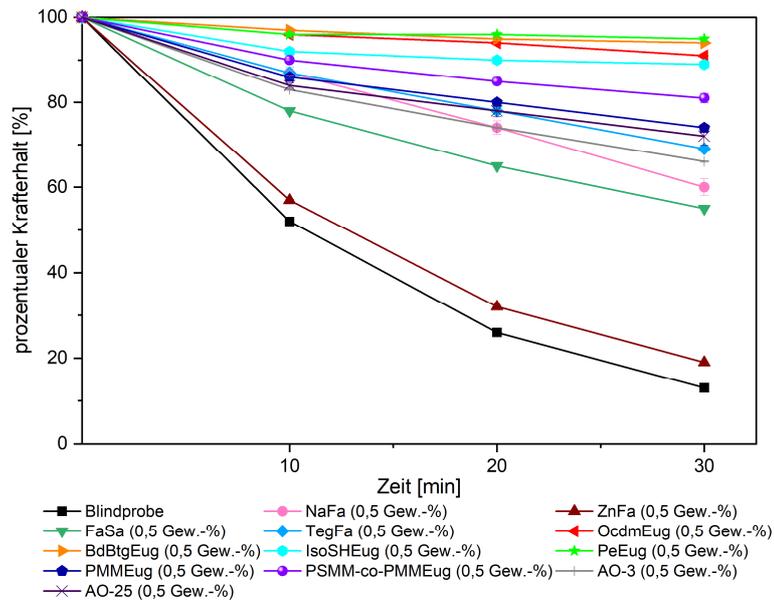
##### **4.5.1. Untersuchung der prozess- und schmelzestabilisierenden Wirkung in PP**

Um die stabilisierende Wirkung der neuen Strukturen im Kunststoff zu untersuchen, werden die hergestellten Verbindungen mit dem Standardkunststoff PP und dem Biokunststoff PLA 30 min bei 200 °C in einer Extrusionsschleife getestet. Dabei wird die Restkraft detektiert, die von der Schmelzeviskosität und damit dem Molekulargewicht des eingesetzten Polymers abhängt.<sup>[164–167]</sup> Aufgrund der während der Extrusion im kontinuierlichen Modus vorliegenden thermischen Belastung und dem daraus resultierenden thermo-oxidativen Abbau des Polymers wird durch die Reduktion des Molekulargewichts ein Abfall der Restkraft erfasst. Die thermo-oxidative Degradation des Polymers und die dementsprechende Verringerung der Restkraft kann durch den Zusatz von Antioxidantien verzögert werden. In Tabelle 4.13 sind die prozentualen Restkräfte der PP-Compounds, die mit 0,5 Gew.-% der hergestellten Stabilisatoren versetzt wurden, zusammengefasst. In Abbildung 4.20 sind die prozentualen Krafterhalte gegen die Extrusionsdauer aufgetragen. Im Zuge der Messungen wird auch das NaFa hinsichtlich seiner verarbeitungsstabilisierenden Wirkung untersucht, da das bereits unterhalb 200 °C durch Decarboxylierung entstehende und über Py-GC/MS-Messungen identifizierte Abbauprodukt 2-Methoxy-4-vinylphenol als phenolische Spezies ebenfalls einen Beitrag zur Verarbeitungsstabilisierung

liefern könnte. Neben den synthetisierten Verbindungen wurden als Referenz auch das AO-3 sowie das AO-25 hinsichtlich ihrer stabilisierenden Eigenschaften im Mikroextruder examiniert.

**Tabelle 4.13:** Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentuale Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,5 Gew.-% an Additiv zu dem PP gegeben und das Compound anschließend 30 min bei 200 °C und 200 rpm in einer Extrusionsschleife geführt wurde. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben.

| PP-Compound    | Prozentualer Krafterhalt nach 10 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 20 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 30 min [%] |
|----------------|--|--|--|
| Blindprobe     | 52±0,3                                   | 26±0,2                                   | 13±0,3                                   |
| NaFa           | 87±0,6                                   | 74±1,6                                   | 60±1,9                                   |
| ZnFa           | 57±0,2                                   | 32±0,2                                   | 19±0,1                                   |
| FaSa           | 78±0,3                                   | 65±0,1                                   | 55±0                                     |
| TegFa          | 87±1,4                                   | 78±0,9                                   | 69±0,4                                   |
| OcdmEug        | 96±0,0                                   | 94±0,3                                   | 91±0,1                                   |
| BdBtgEug       | 97±0,3                                   | 95±0,4                                   | 94±0,1                                   |
| IsoSHEug       | 92±0,3                                   | 90±0,7                                   | 89±0,8                                   |
| PeEug          | 96±0,2                                   | 96±0,5                                   | 95±0,4                                   |
| PMMEug         | 86±0,2                                   | 80±0,7                                   | 74±0,8                                   |
| PSMM-co-PMMEug | 90±0,4                                   | 85±0,6                                   | 81±1,1                                   |
| AO-3           | 83±0,2                                   | 74±0,2                                   | 66±0,2                                   |
| AO-25          | 84±0,5                                   | 78±1,4                                   | 72±2,1                                   |



**Abbildung 4.20:** Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalte nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PP-Compounds mit 0,5 Gew.-%.

Die in Tabelle 4.13 zusammengefassten und in Abbildung 4.20 illustrierten Ergebnisse der Mikroextruder-Untersuchungen zeigen, dass alle synthetisierten Strukturen einen prozess- und schmelzestabilisierenden Effekt in PP besitzen. Der Krafterhalt der PP-Blindprobe, der keine weiteren Additive zugesetzt werden, liegt nach 10 min bei 52 %, nach 20 min bei 26 % und nach 30 min bei 13 %. Hingegen ist der Krafterhalt bei der Zugabe der hergestellten Strukturen zu PP zu jedem Messzeitpunkt größer als bei der PP-Blindprobe. Vor allem die nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether zeigen eine hohe prozess- sowie schmelzestabilisierende Wirkung in PP, sodass nach dem Durchlaufen der 30-minütigen Extrusionsschleife Krafterhalte von 74-95 % vorliegen. Damit übertreffen sie auch die als Referenz eingearbeiteten kommerziellen Beispiele AO-3 und AO-25. In Bezug auf die beiden polymeren Stabilisatoren PMMEug und PSMM-co-PMMEug lässt sich die bessere stabilisierende Performance des Copolymers gegenüber dem Homopolymer auf dessen bessere Kompatibilität und entsprechend bessere Verträglichkeit mit der PP-Matrix durch die Stearyl-Seitenketten der Stearylmethacrylat-Einheiten zurückführen. Der insgesamt geringere Beitrag der beiden makromolekularen Verbindungen zur Schmelzestabilisierung kann mit der bereits von M. MINAGAWA erläuterten schlechteren Kompatibilität und Mobilität polymerer Stabilisatoren in der PP-Matrix erklärt werden.<sup>[105]</sup>

Unter den Ferulasäure-basierten Strukturen zeigt vor allem der Tetraethylglykoldiester TegFa die beste stabilisierende Wirkung in PP, wobei die Krafterhalte hier im Bereich der kommerziellen Beispiele liegen. Den geringsten Beitrag zu einer Schmelzestabilisierung des PPs leistet das ZnFa, wobei mögliche Ursachen das höhere Molekulargewicht gegenüber dem NaFa sowie der fehlende Schmelzpunkt dieser

---

Cluster-Verbindung sind, sodass es im Gegensatz zu den Ferulasäureestern und Catechol-Thioethern nicht zu einer Schmelze-Schmelze-Homogenisierung kommt, sondern das ZnFa als heterogener Feststoff in der PP-Schmelze während der Mikroextrusion vorliegt. So erklären auch N. C. BILLINGHAM *et al.*, dass die Löslichkeit eines Additives in der Polymermatrix und damit auch seine stabilisierende Wirkung durch einen möglichst geringen Schmelzpunkt und für die Polymermatrix kompatibilisierende Gruppen gesteigert wird.<sup>[254]</sup>

Im Falle des NaFa trägt neben dem Salz auch das durch Decarboxylierung entstehende Abbauprodukt 2-Methoxy-4-vinylphenol als phenolische Spezies zur Stabilisierung des PPs bei.

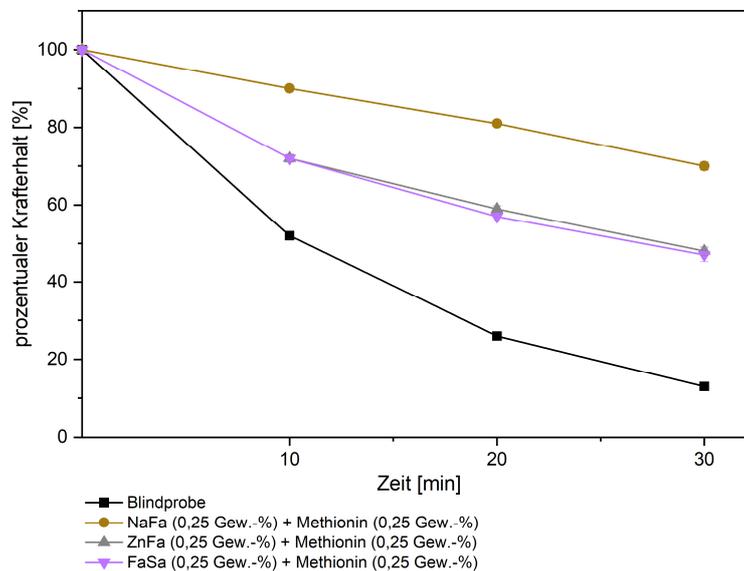
Der insgesamt deutlich geringere Beitrag der Ferulasäurederivate zur Schmelzestabilisierung des PPs gegenüber den Catechol-Thioethern lässt sich auch auf deren wesentlich geringere antiradikalische Wirkung zurückführen. So haben bereits die im vorherigen Abschnitt präsentierten Ergebnisse der DPPH-Prüfung die deutlich stärkere radikalinhibierende Wirkung der Catechol-Thioether gegenüber den beiden Ferulasäureestern verdeutlicht. Folglich stellt neben einem niedrigen Schmelzpunkt und kompatibilisierenden Gruppen für die Polymermatrix auch die Stärke der radikalinhibierenden Eigenschaften einen wesentlichen Faktor für eine hohe schmelze- und prozessstabilisierenden Wirkung dar.

Um die stabilisierende Performance der beiden anorganischen Ferulate und des Octadecylferulats FaSa zu steigern, wurden diese in Kombination mit der  $\alpha$ -Aminosäure Methionin eingesetzt. Methionin kann von den meisten Pflanzen, Bakterien und Pilzen aus Kohlenhydraten, organischen und anorganischen Stickstoff-Verbindungen sowie Schwefelquellen hergestellt werden.<sup>[255]</sup> Es ist vor allem durch seine hohe thermische Stabilität und Thioether-Funktionalität im Hinblick auf eine Anwendung als Co-Stabilisator für Kunststoffe interessant.<sup>[256]</sup> In Tabelle 4.14 sind die Ergebnisse der Mikroextruder-Untersuchungen für die Kombination der genannten Ferulasäurederivate mit Methionin in PP zusammengefasst. Dabei wurden je 0,25 Gew.-% der Verbindungen dem Kunststoff zugegeben und erneut die Krafterhalte nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min bestimmt. In Abbildung 4.21 ist die Auftragung der aus den Versuchen bestimmten prozentualen Krafterhalte gegen die Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die PP-Compounds mit den Methionin-Kombinationen gezeigt.

**Tabelle 4.14:**

Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentualen Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,25 Gew.-% des Ferulasäurederivats und 0,25 Gew.-% der Aminosäure Methionin zu PP gegeben wurden. Das Compound wurde anschließend 30 min bei 200 °C und 200 rpm in einer Extrusionsschleife geführt. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben.

| PP-Compound    | Prozentualer Krafterhalt nach 10 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 20 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 30 min [%] |
|----------------|--|--|--|
| Blindprobe     | 52±0,3                                   | 26±0,2                                   | 13±0,3                                   |
| NaFa+Methionin | 90±0,7                                   | 81±0,5                                   | 70±1,1                                   |
| ZnFa+Methionin | 72±1,0                                   | 59±0,9                                   | 48±1,2                                   |
| FaSa+Methionin | 72±0,9                                   | 57±1,2                                   | 47±1,7                                   |



**Abbildung 4.21:**

Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalte nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PP-Compounds mit 0,25 Gew.-% Methionin und 0,25 Gew.-% eines Ferulasäure-Derivats.

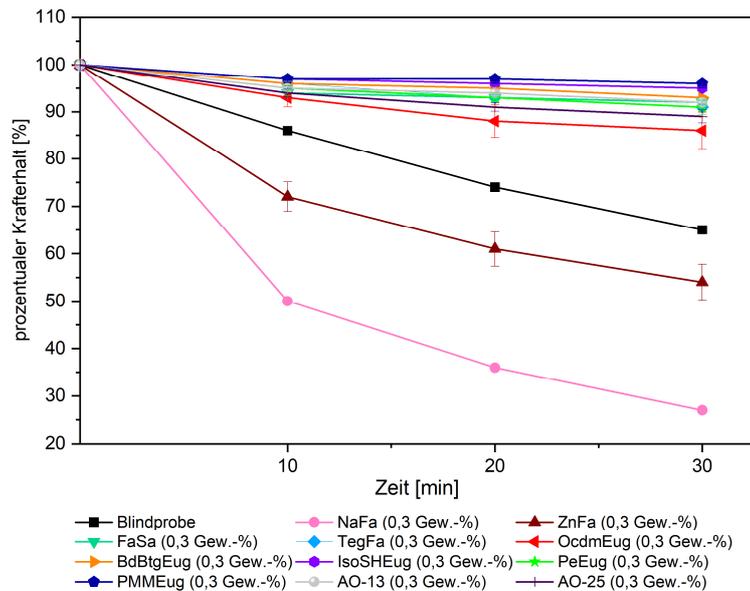
Die in Tabelle 4.14 präsentierten und in Abbildung 4.21 illustrierten Ergebnisse der Mikroextruder-Untersuchungen der Kombinationen der Ferulasäurederivate mit Methionin zeigen, dass vor allem die schmelzestabilisierende Wirkung der anorganischen Ferulate ZnFa und NaFa durch den Zusatz von Methionin nochmals wesentlich gesteigert wird. So liegen hier die Krafterhalte nach 10 min, 20 min und 30 min wesentlich höher als bei der alleinigen Zugabe des Ferulats. Hingegen lässt sich kein positiver synergistischer Effekt für das Octadecylferulat FaSa beobachten. So sind hier die Krafterhalte und damit der schmelzestabilisierende Effekt geringer als bei der Zugabe von 0,5 Gew.-% des FaSa zum PP.

#### 4.5.2. Untersuchung der prozess- und schmelzestabilisierenden Wirkung in PLA

Da neben den petrochemisch-basierten Standardkunststoffen wie PP und PE auch Biokunststoffe wie PLA eine gewisse Anfälligkeit für den thermo-oxidativen Abbau zeigen,<sup>[61,65]</sup> wurde auch hier die schmelze- und prozessstabilisierende Wirkung der synthetisierten Strukturen in dem Polyester geprüft. In Tabelle 4.15 sind die Mikroextruder-Ergebnisse für die PLA-Compounds, bei welchen 0,3 Gew.-% des Additivs zum PLA vor der Messung zugegeben wurden, dargestellt. Das Compound wurde bei 200 °C und 90 rpm 30 min in einer Extrusionsschleife geführt. In Abbildung 4.22 sind die aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten Krafterhalte gegen die Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min aufgetragen. Als Referenz wurden neben den synthetisierten Strukturen auch das AO-13 und AO-18 hinsichtlich ihrer schmelze- und prozessstabilisierenden Wirkung untersucht.

**Tabelle 4.15:** Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentualen Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,3 Gew.-% an Additiv zu dem PLA gegeben und das Compound anschließend 30 min bei 200 °C und 90 rpm in einer Extrusionsschleife geführt wurde. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben.

| PLA-Compound | Prozentualer Krafterhalt nach 10 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 20 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 30 min [%] |
|--------------|--|--|--|
| Blindprobe   | 86±0,3                                   | 74±0,5                                   | 65±0,3                                   |
| NaFa         | 50±0,6                                   | 36±0,5                                   | 27±0,3                                   |
| ZnFa         | 72±3,1                                   | 61±3,6                                   | 54±3,8                                   |
| FaSa         | 94±0,6                                   | 93±0,2                                   | 92±0,4                                   |
| TegFa        | 96±0,6                                   | 93±0,5                                   | 91±0,4                                   |
| OcdmEug      | 93±1,9                                   | 88±3,5                                   | 86±3,9                                   |
| BdBtgEug     | 96±0,4                                   | 95±0,2                                   | 93±0,4                                   |
| IsoSHEug     | 97±0,1                                   | 96±0,3                                   | 95±0,3                                   |
| PeEug        | 95±0,5                                   | 93±1,0                                   | 91±1,6                                   |
| PMMEug       | 97±0,1                                   | 97±0,2                                   | 96±0,0                                   |
| AO-13        | 95±0,2                                   | 94±0,1                                   | 92±0,2                                   |
| AO-25        | 94±0,9                                   | 91±0,9                                   | 89±1,4                                   |



**Abbildung 4.22:** Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalte nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PLA-Compounds mit 0,3 Gew.-% Stabilisator.

Die in Tabelle 4.15 zusammengefassten und in Abbildung 4.22 aufgetragenen Ergebnisse der Mikroextruder-Untersuchungen zeigen, dass alle synthetisierten Strukturen mit Ausnahme der anorganischen Ferulasäurederivate einen schmelzestabilisierenden Effekt im PLA aufweisen. So liegt der prozentuale Krafterhalt bei allen Compounds mit den hergestellten organischen Verbindungen höher als bei der PLA-Blindprobe. Einen besonders hohen prozessstabilisierenden Effekt zeigen dabei die besonders polaren multifunktionellen Catechol-Thioether BdBtgEug, IsoSHEug und PeEug sowie das Homopolymer mit Catechol-Thioether-Seitengruppenfunktionalitäten PMMEug. Diese übertreffen die beiden kommerziellen Beispiele AO-13 und AO-25 hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung. Im Fall der anorganischen Ferulate NaFa und ZnFa wird die beschleunigte Degradation des PLA eine Folge des basischen Charakters des Ferulat-Anions sein, wodurch der hydrolytische Abbau des PLAs beschleunigt wird.<sup>[257,258]</sup>

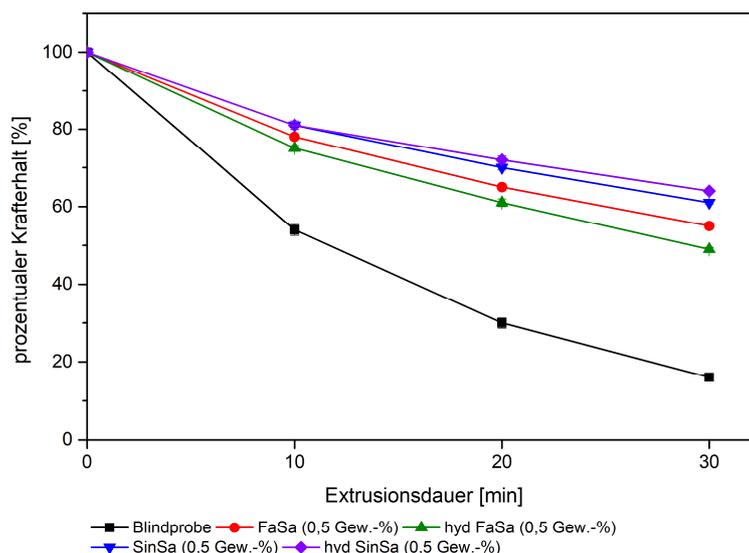
Somit lässt sich festhalten, dass erneut die synthetisierten nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether-Strukturen infolge ihrer höheren antiradikalischen Aktivität einen gegenüber den Ferulasäurederivaten größeren Beitrag zur Schmelzestabilisierung im PLA leisten. Um die Struktur der Zimtsäurederivate im Hinblick auf einen möglichst großen stabilisierenden Effekt im Kunststoff zu optimieren, wurden auch hier Mikroextruderuntersuchungen mit den verschiedenen Ferula- sowie Sinapinsäurederivaten durchgeführt. Diese werden im nächsten Unterkapitel dargestellt und diskutiert.

### 4.5.3. Einfluss des Moleküldesigns der Zimtsäurederivate auf prozess- und schmelzestabilisierende Eigenschaften

Die im vorherigen Kapitel präsentierten Ergebnisse der DPPH-Prüfung zeigten auf Basis der dabei ermittelten Inhibierungseffizienzen, dass eine hohe radikalinhibierende Wirkung durch einen hohen Methoxylierungsgrad in *ortho*-Position am Aromaten und das Vorhandensein der Doppelbindung erreicht wird. Im Folgenden wurden die verschiedenen Octadecylester hinsichtlich ihrer prozess- und schmelzestabilisierenden Wirkung in PP durch Mikroextruder-Untersuchungen geprüft. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst und in Abbildung 4.23 graphisch dargestellt, wobei die Compounds mit 0,5 Gew.-% des Zimtsäurederivats 30 min bei 200 rpm in der Extrusionsschleife geführt wurden.

**Tabelle 4.16:** Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentualen Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,5 Gew.-% an Ferulasäure- oder Sinapinsäureesterderivat zu PP gegeben und das Compound anschließend 30 min bei 200 °C und 200 rpm in einer Extrusionsschleife geführt wurde. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben.

| PP-Compound | Prozentualer Krafterhalt nach 10 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 20 min [%] | Prozentualer Krafterhalt nach 30 min [%] |
|-------------|--|--|--|
| Blindprobe  | 54±1,4                                   | 30±1,3                                   | 16±0,6                                   |
| FaSa        | 78±0,3                                   | 65±0,1                                   | 55±0                                     |
| hyd FaSa    | 75±0,7                                   | 61±1,0                                   | 49±0,5                                   |
| SinSa       | 81±0,5                                   | 70±0,6                                   | 61±0,3                                   |
| hyd SinSa   | 81±1,1                                   | 72±1,0                                   | 64±0,5                                   |



**Abbildung 4.23:** Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalte nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PP-Compounds mit 0,5 Gew.-% an einem Zimtsäurederivat.

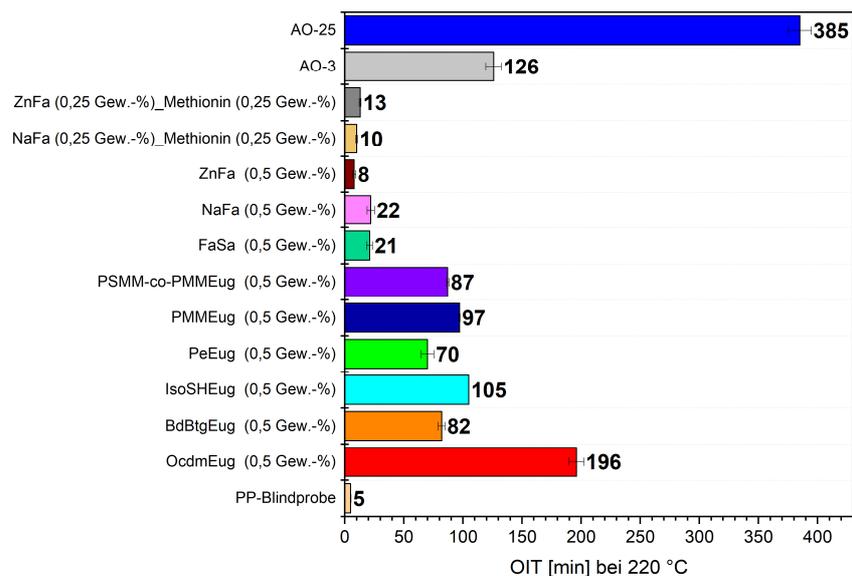
Die in Tabelle 4.16 dargelegten und in Abbildung 4.23 illustrierten Ergebnisse machen deutlich, dass ein möglichst großer Methoxylierungsgrad zu einer größeren stabilisierenden Wirkung der zugegebenen Struktur führt. So sind die Krafterhalte für alle Sinapinsäureoctadecylester-Derivate wesentlich größer als für die ebenfalls examinierten Ferulasäureoctadecylester-Derivate. Allerdings geben die in Tabelle 4.16 zusammengefassten Resultate nicht eindeutig wieder, ob das Vorhandensein der Doppelbindung auch die schmelzestabilisierenden Eigenschaften der Zimtsäure-Derivate verbessert. Im Falle der Ferulasäureoctadecylester-Derivate führt die Präsenz der Doppelbindung zu geringfügig höheren prozentualen Krafterhalten und damit einem höheren Beitrag zur Prozessstabilisierung des PPs. Allerdings weist das hydrierte Sinapinsäureoctadecylester-Derivat unwesentlich höhere Krafterhalte als der Sinapinsäureoctadecylester mit Doppelbindung auf. Ein Erklärungsansatz hierfür ist, dass die Zimtsäureester-Derivate mit Doppelbindung infolge des größeren delokalisierten  $\pi$ -Systems der nach der H-Abstraktion gebildeten Phenoxy-Radikale eine prinzipiell stärkere H-donierende Wirkung gegenüber ihren hydrierten Analoga besitzen. Jedoch können sich die phenolischen Strukturen mit vorhandener Doppelbindung, wie von A. F. REANO *et al.* beschrieben, nicht mittels Dismutation unter Ausbildung eines Chinonmethids regenerieren.<sup>[13]</sup> Das Auftreten und „Konkurrieren“ beider Effekte sorgt dafür, dass die prozessstabilisierenden Eigenschaften des jeweiligen Zimtsäurederivats und dessen hydrierten strukturellen Analogon in einem ähnlichen Bereich liegen und sich letztendlich nur unwesentlich unterscheiden.

Im folgenden Kapitel soll der mittels OIT-Messungen ermittelte Einfluss der synthetisierten Verbindungen auf die Oxidationsstabilität von PP ermittelt werden.

## 4.6. Einfluss der Strukturen auf die Oxidationsinduktionszeit

### 4.6.1. Bestimmung der Stabilisatoreffektivität vor der Alterung

Die Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) stellt eine Screening-Methode dar, um erste Informationen über die Stabilisator-Performance in Polyolefinen zu erhalten.<sup>[89,92,104]</sup> Die erhaltenen OIT-Ergebnisse geben Aufschluss über das Ausmaß und die Möglichkeit des zugesetzten phenolischen Stabilisators das Polymer vor der thermo-oxidativen Degradation in der Schmelze zu schützen.<sup>[259]</sup> In Abbildung 4.24 sind die OIT-Ergebnisse für die PP-Compounds bei 220 °C dargestellt. Die Konzentration an zugegebenem synthetisiertem Stabilisator beträgt 0,5 Gew.-%. Im Fall der anorganischen Ferulate wird zudem eine Kombination aus 0,25 Gew.-% der synthetisierten phenolischen Verbindung und 0,25 Gew.-% der Aminosäure Methionin betrachtet, da die Kombination mit Methionin bei den Mikroextruder-Untersuchungen in einer wesentlichen Steigerung der stabilisierenden Wirkung im Kunststoff resultiert. Als Referenz zu den synthetisierten Strukturen wurden auch die beiden kommerziellen Beispiele AO-3 und AO-25 als Referenz in PP eingearbeitet und mittels OIT analysiert.



**Abbildung 4.24:** Darstellung der OIT-Ergebnisse der in PP eingearbeiteten Verbindungen bei einer Temperatur von 220 °C.

Die in Abbildung 4.24 illustrierten OIT-Ergebnisse zeigen, dass prinzipiell alle synthetisierten Strukturen zu einer Erhöhung des OIT-Wertes gegenüber der PP-Blindprobe führen und damit die thermo-oxidative Stabilität des PPs erhöhen. Vor allem die Additivierung mit monofunktionellen Catechol-Thioether OcdmEug (rot in Abbildung 4.24) führt unter den synthetisierten Strukturen zu dem höchsten Anstieg des OIT-Wertes mit 196 min, welcher damit auch den OIT-Wert des PP-Compounds mit 0,5 Gew.-% des kommerziellen Beispiels AO-3 übertrifft. Die geringeren OIT-Werte im Falle der Proben mit den bi- und tetrafunktionellen Catechol-Thioethern BdBtgEug, IsoSHEug und PeEug können auf die geringere

---

Löslichkeit und Komptabilität dieser polaren Strukturen mit der unpolaren PP-Matrix zurückgeführt werden. So bestimmt die Kompatibilität und die Löslichkeit des Stabilisators wesentlich dessen Wirkung und Effektivität im Kunststoff.<sup>[6,12,18,260]</sup> Weiterhin ist auffällig, dass erneut die Ferulasäurederivate einen wesentlich geringeren Beitrag zur oxidativen Stabilität des PPs zeigen als die Catechol-Thioether-Derivate. Den geringsten OIT-Wert zeigt dabei das ZnFa, das allerdings im Zuge der Messung nicht aufschmilzt und daher heterogen in der PP-Schmelze vorliegt, sodass dessen Beitrag zur oxidativen Stabilität des PPs im Zuge dieser Messmethode nicht komplett erfasst wird. Den größten OIT-Wert besitzt das Compound mit 0,5 Gew.-% des kommerziell erhältlichen Stabilisators AO-25 mit 385 min.

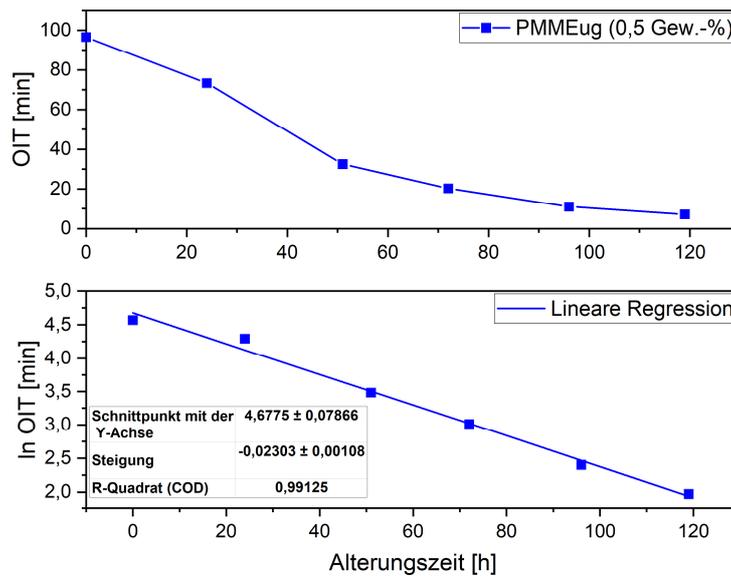
Die präsentierten OIT-Ergebnisse erlauben eine erste qualitative Aussage zur stabilisierenden Performance der synthetisierten Strukturen in PP. Jedoch weisen mehrere Autoren auf die fehlende Korrelation zwischen OIT-Ergebnissen und der Langzeitwärmestabilität des analysierten Materials hin,<sup>[28,173–175,261]</sup> sodass keine belastbaren Rückschlüsse auf das spätere Alterungsverhalten gezogen werden können. So werden OIT-Messungen typischerweise bei wesentlich höheren Temperaturen und in der Schmelze durchgeführt, wodurch sich die stattfindenden Alterungsprozesse sowie die Löslichkeiten und Kinetik der eingearbeiteten Stabilisatoren im Kunststoff wesentlich von einer real ablaufenden Alterung bei niedrigeren Temperaturen unterscheiden.<sup>[254,262]</sup> Unter anderem wird so auch der langzeitwärmestabilisierende Effekt von Thiosynergisten im Zuge der OIT-Messung nicht erfasst.<sup>[263]</sup> J. FISCHER *et al.* begründen dies damit, dass die Konzentration an Hydroperoxiden erst während der Alterung langsam ansteigt, sodass die Wirkung der als Hydroperoxidzersetzer fungierenden Thioether erst hier zum Tragen kommt.<sup>[89]</sup> Um folglich den langzeitwärmestabilisierenden Einfluss der bifunktionellen Catechol-Thioether mittels OIT-Messungen besser bestimmen und bewerten zu können, müssen Messungen der verschiedenen Compounds über die gesamte Dauer einer Ofenalterung bei 150 °C durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden Unterkapitel dargelegt.

#### 4.6.2. Bestimmung der Stabilisatorabbauraten während der Alterung

Über die logarithmische Auftragung der OIT-Werte gegen die Alterungsdauer  $t$  kann aus der Steigung der Regressionsgerade die Stabilisatorabbaurate  $f$  bestimmt werden. Je größer die Stabilisatorabbaurate, desto schneller wird der zugegebene Stabilisator verbraucht bzw. diffundiert aus dem zu stabilisierenden Material.<sup>[178–180]</sup> Folglich lässt dieser Wert wesentliche Rückschlüsse auf die antioxidative Effektivität des untersuchten Stabilisators im Hinblick auf Langzeitanwendungen zu. In Gleichung 4.4 ist der Zusammenhang zwischen der Alterungsdauer und dem OIT-Wert dargestellt. In Abbildung 4.25 ist die Alterungsdauer bei 150 °C gegen den OIT-Wert für das PP-Compound mit 0,5 Gew.-% PMMEug aufgetragen. In der gleichen Abbildung ist auch die logarithmische Auftragung exponiert, wobei aus der Steigung der resultierenden Regressionsgerade die Abbaurate  $f$  bestimmt wird. In der Tabelle 4.17 sind die aus den Regressionsgeraden ermittelten Abbauraten für die weiteren Catechol-Thioether-

Compounds sowie für die beiden Compounds mit den kommerziellen Beispielen AO-25 und AO-3 zusammengefasst. In Abbildung 10.5 bis Abbildung 10.11 des Anhanges sind die Regressionsgeraden für die anderen PP-Compounds exponiert,

$$\ln(OIT_t) = -ft + \ln(OIT_0) \quad (4.4)$$



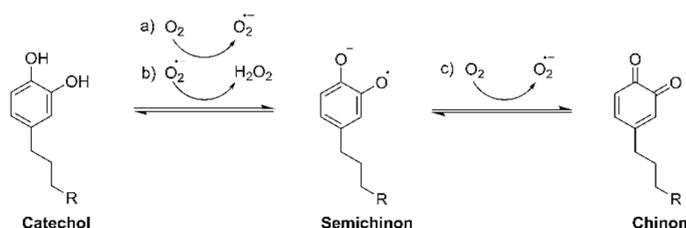
**Abbildung 4.25:** Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.-% PMMEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.

**Tabelle 4.17:** Überblick über die aus den Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung bestimmten Abbauraten  $f$  für die verschiedenen PP-Compounds, in welche 0,5 Gew.-% des jeweiligen Stabilisators eingearbeitet wurden.

| PP-Compound                 | Abbaurrate $f$ [ $h^{-1}$ ] | $R^2$   |
|-----------------------------|-----------------------------|---------|
| OcdmEug (0,5 Gew.-%)        | 0,02373                     | 0,99311 |
| BdBtgEug (0,5 Gew.-%)       | 0,02212                     | 0,88088 |
| IsoSHEug (0,5 Gew.-%)       | 0,02407                     | 0,96932 |
| PeEug (0,5 Gew.-%)          | 0,01914                     | 0,9575  |
| PMMEug (0,5 Gew.-%)         | 0,02303                     | 0,99125 |
| PSMM-co-PMMEug (0,5 Gew.-%) | 0,02442                     | 0,97201 |
| AO-3 (0,5 Gew.-%)           | 0,00232                     | 0,984   |
| AO-25 (0,5 Gew.-%)          | 0,00225                     | 0,99592 |

Die in Tabelle 4.17 zusammengefassten Abbauraten, die aus den Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragungen ermittelt wurden, zeigen wesentlich größere Werte für die PP-

Compounds mit den eingearbeiteten nieder- und makromolekularen Catechol-Thioethern als für die PP-Compounds mit den beiden untersuchten kommerziellen Beispielen AO-3 und AO-25. So liegen die Abbauraten für die PP-Compounds mit den synthetisierten Catechol-Thioethern zwischen  $0,01914$  und  $0,02442 \text{ h}^{-1}$  und sind damit fast um eine Zehnerpotenz größer als die Werte der Compounds mit den eingearbeiteten kommerziellen Beispielen AO-3 und AO-25. Entsprechend der bestimmten Abbauraten büßen die hergestellten Catechol-Thioether im Zuge der Alterung bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  wesentlich schneller ihren stabilisierenden Effekt als die beiden kommerziellen Beispiele ein. Ein Grund für die wesentlich größeren Abbauraten könnte die potenziell prooxidative Aktivität der Catechol-Einheit unter oxidierenden Bedingungen sein, sodass es zur Generierung von reaktiven Sauerstoffspezies im Zuge der Alterung kommt.<sup>[264–268]</sup> In Schema 4.10 ist der beschriebene Oxidationsmechanismus der Catechole illustriert.<sup>[265,269,270]</sup> Dabei reagiert die Catechol-Einheit im ersten Schritt mit vorhandenen Sauerstoff-Molekülen unter der Bildung von reaktiven Sauerstoff-Spezies und Wasserstoffperoxid zu einem reaktiven Semichinon, welches in der Folge zu einem Chinon weiterreagiert.



**Schema 4.10:** Darstellung des beschriebenen Oxidationsmechanismus von Catecholen. Dabei reagiert die Catechol-Gruppe unter der Bildung einer reaktiven Sauerstoff-Spezies (a) oder eines Hydroperoxids (b) zu einem Semichinon, das in der Folge selbst unter der Bildung einer reaktiven Sauerstoff-Spezies zu einem Chinon weiterreagieren kann.<sup>[265,269,270]</sup>

Weiterhin könnte die thermo-oxidative Vernetzungsreaktion der Catechol-Gruppe zu einer verstärkten Immobilisierung des Stabilisators in der Polymermatrix führen, was letztendlich in einer reduzierten Stabilisierungsrate im Kunststoff resultieren kann.<sup>[239,271–273]</sup> Tiefergreifende Untersuchungen über das Verhalten der Catechol-Thioether während der beschleunigten Alterung im Umluftofen werden in Abschnitt 4.8 behandelt. Im nächsten Abschnitt wird zunächst die langzeitwärmestabilisierende Wirkung der neuen Strukturen, welche über Ofenalterungsuntersuchungen unter periodischer Analyse der rheologischen und mechanischen Kennwerte examiniert wurde, beschrieben und diskutiert.

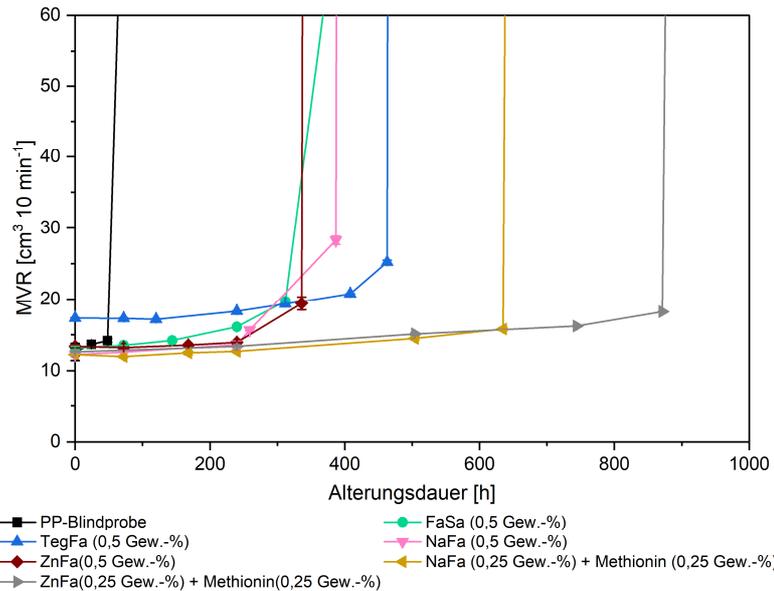
---

## 4.7. Untersuchung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung durch die Bestimmung rheologischer und mechanischer Kennwerte

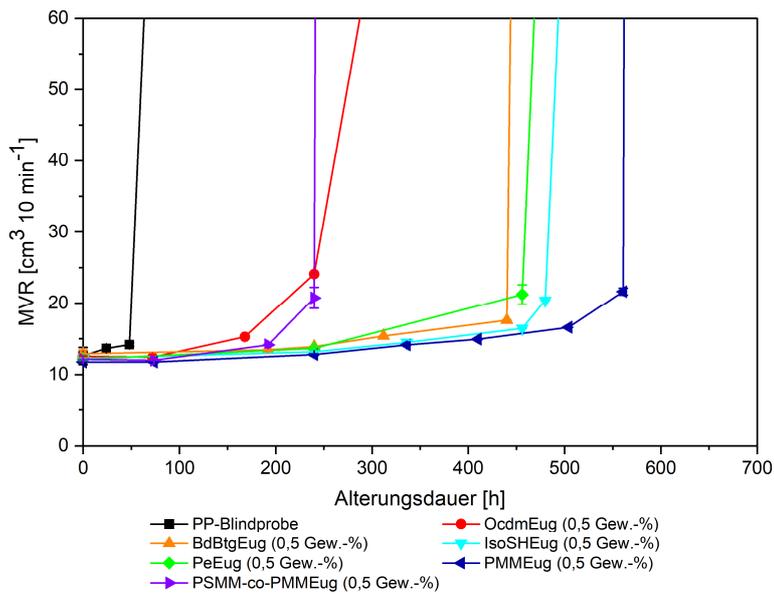
Ein einfacher Test für eine beschleunigte Ermittlung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung von Stabilisatoren stellen Ofenalterungen unter periodischer Betrachtung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften dar.<sup>[6,66]</sup> So lässt sich der im Zuge der Alterung stattfindende Kettenabbau durch die Bestimmung der Schmelzvolumenfließrate (MVR) detektieren. Durch die Korrelation der mittleren Molmasse mit den mechanischen Eigenschaften des Polymersubstrats kann durch die Bestimmung von mechanischen Materialkennwerten wie der Bruchdehnung das thermo-oxidative Degradationsverhalten des Matrixpolymers genau verfolgt und evaluiert werden.<sup>[6,66,67]</sup> Im folgenden Unterkapitel wird die Stabilisierungsperformance der neuen Strukturen anhand der im Ofen gealterten Granulate und den damit periodisch bestimmten Schmelzvolumenfließraten beschrieben und diskutiert.

### 4.7.1. Untersuchung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung anhand der Schmelzevolumenfließrate (MVR)

Die stabilisierende Wirkung der neuen Verbindungen lässt sich über den stattfindenden Ketten- und Molekulargewichtsabbau der zu stabilisierenden Polymermatrix bestimmen. Prinzipiell ergibt sich der MVR-Wert eines Polymers aus dem Molekulargewicht und dem Grad an vorherrschender Verzweigung bzw. Vernetzung. Infolge der oxidativen Degradation der PP-Polymerketten während der Ofenalterung und der resultierenden Abnahme des Molekulargewichts nimmt die Schmelzeviskosität ab. Die Abnahme der Schmelzeviskosität wiederum resultiert in höheren MVR-Werten, sodass der Fortschritt der Ofenalterung und die damit verbundene Degradation des PP-Matrixpolymers auf diese Weise verfolgt werden können.<sup>[66]</sup> In Abbildung 4.26 sind die MVR-Werte der bei 150 °C im Umluftofen gealterten PP-Compounds, in welche 0,5 Gew.-% der verschiedenen Ferulasäurederivate eingearbeitet wurden, gegen die Alterungsdauer aufgetragen. Weiterhin sind in dem gleichen Diagramm die Kombinationen von 0,25 Gew.-% der beiden anorganischen Ferulate mit 0,25 Gew.-% der  $\alpha$ -Aminosäure Methionin dargestellt, welche durch ihre vorhandene Thioether-Gruppe auch einen zusätzlichen Beitrag zu einer verbesserten Langzeitwärmestabilisierung des PP liefern könnte. In Abbildung 4.27 sind die MVR-Werte für die bei 150 °C gealterten PP-Compounds, in die 0,5 Gew.-% der nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether eingearbeitet wurden, gegen die Alterungsdauer aufgetragen. In Abbildung 10.12 des Anhangs sind weiterhin die Auftragungen der MVR-Werte für die PP-Compounds, in die 0,5 Gew.-% des kommerziellen Standards AO-25 eingearbeitet wurden, gezeigt.



**Abbildung 4.26:** MVR-Werte (2,16 kg/230 °C) der PP-Compounds, in welche die synthetisierten Ferulasäure-Derivate eingearbeitet wurden, während der Ofenalterung bei 150 °C.



**Abbildung 4.27:** MVR-Werte (2,16 kg/230 °C) der PP-Compounds, in welche die synthetisierten nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether eingearbeitet wurden, während der Ofenalterung bei 150 °C.

Die in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 gezeigten MVR-Ergebnisse zeigen, dass prinzipiell alle Strukturen und Kombinationen einen Beitrag zur Langzeitwärmestabilisierung des PP leisten. So steigt der MVR-Wert der grundstabilisierten PP-Blindprobe (schwarze Kurve in beiden Abbildungen) durch die stattfindenden thermo-oxidativen Degradationsprozesse und dem daraus resultierenden Kettenabbau bereits nach 48 h an, wohingegen der Anstieg der MVR-Werte im Falle der PP-Compounds mit 0,5 Gew.-% an synthetisierten Ferulasäure-Derivaten erst oberhalb von Alterungsdauern von 200 h erfolgt. In Bezug auf die in Abbildung 4.26 präsentierten Ergebnissen muss vor allem die Kombination

---

aus dem ZnFa und der Aminosäure Methionin hervorgehoben werden, welches die beste langzeitwärmestabilisierende Performance in PP aufweist. So findet hier eine wesentliche Kettenverkürzung und damit ein Anstieg des MVR-Wertes erst oberhalb von 800 h statt.

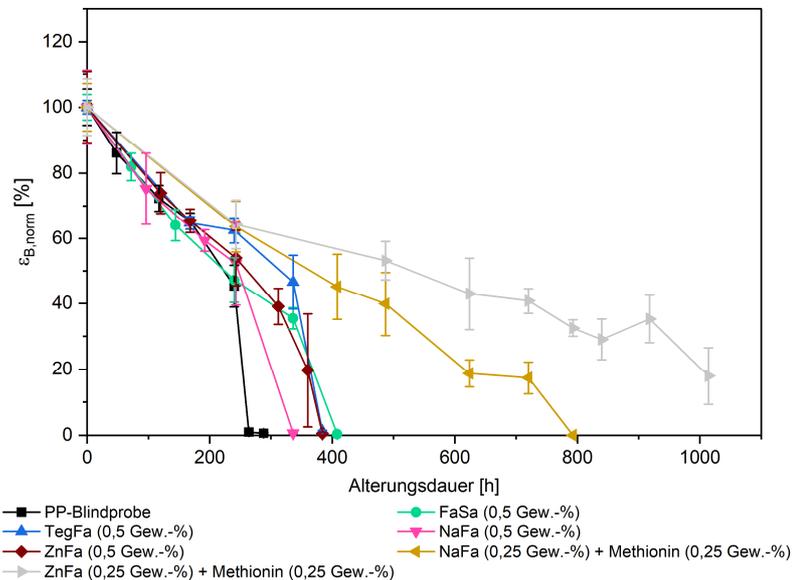
Auch die in Abbildung 4.27 exponierten MVR-Ergebnisse zeigen einen wesentlich langsameren Kettenabbau für die PP-Compounds, die 0,5 Gew.-% der jeweiligen nieder- oder makromolekularer Catechol-Thioether-Verbindungen enthalten. Das beste Stabilisierungsvermögen unter den synthetisierten Catechol-Thioether-Strukturen zeigt dabei das Homopolymer PMMEug, bei welchem ein wesentlicher Anstieg des MVR-Wertes erst bei einer Ofenalterungsdauer oberhalb von 500 h erfolgt. Unter den niedermolekularen Derivaten weist das Isosorbid-Derivat die beste langzeitwärmestabilisierende Wirkung auf. Den geringsten langzeitwärmestabilisierenden Effekt unter den Catechol-Thioethern zeigen das monofunktionelle OcdmEug und das Copolymer PSMM-co-PMMEug. Das OcdmEug besitzt mit 436,34 g/mol das geringste Molekulargewicht und die geringste Zahl an Catechol- und Thioether-Wirkeinheiten innerhalb des Moleküls, sodass das Molekül bereits während der Alterung aus dem Kunststoff migrieren könnte. Das Copolymer besitzt infolge seines zahlenmittleren Molekulargewichts von 29500 g/mol nur eine geringe Mobilität in der Polymermatrix, wodurch letztendlich auch die stabilisierende Wirkung deutlich herabgesetzt wird.<sup>[105]</sup>

Somit lässt sich festhalten, dass die im Zuge der Ofenalterung bei 150 °C bestimmten MVR-Werte der PP-Compounds zeigen, dass vor allem die Kombination aus ZnFa und Methionin den besten langzeitwärmestabilisierenden Effekt in PP besitzt. Unter den Catechol-Thioethern weist vor allem das PMMEug-Homopolymer gegenüber den anderen Derivaten den höchsten Beitrag zu einer Langzeitwärmestabilisierung auf, wobei gerade das moderate zahlenmittlere Molekulargewicht von 11100 g/mol ein Ausmigrieren des Stabilisators bei gleichzeitig ausreichender Mobilität in der Polymermatrix gewährleistet. Jedoch muss in diesem Zusammenhang ebenfalls offengelegt werden, dass die PP-Compounds mit den kommerziellen Beispielen AO-3 und AO-25 die größte langzeitwärmestabilisierende Wirkung aller untersuchten Stabilisatoren besitzen. Die in Abbildung 9.12 des Anhangs exponierten Ergebnisse zeigen, dass im Falle des Einsatzes des AO-3 erst oberhalb von 1000 h und im Falle der Additivierung mit AO-25 erst oberhalb von 1500 h Alterungsdauer bei 150 °C eine wesentliche Erhöhung des MVR-Wertes und damit ein Kettenabbau der PP-Matrix stattfindet.

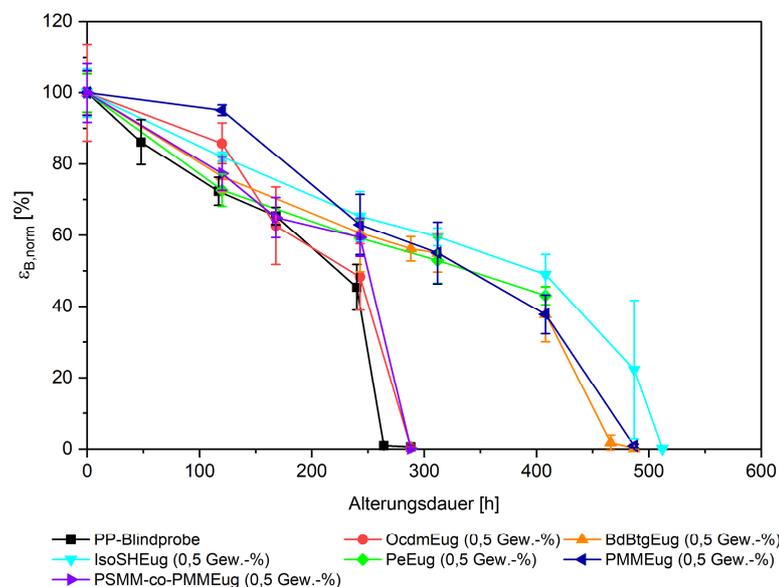
#### **4.7.2. Untersuchung der langzeitwärmestabilisierenden Wirkung anhand von Zugversuchen**

Die Kennwerte von Zugversuchen eignen sich aufgrund der Korrelation des Molekulargewichts zu den mechanischen Eigenschaften als Alterungskriterium für teilkristalline Kunststoffe wie PP.<sup>[28,274,275]</sup> In Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 sind die Bruchdehnungen der PP-Compounds, in welche die synthetisierten Verbindungen eingearbeitet wurden, gegen die Alterungsdauer während der

Ofenalterung bei 150 °C aufgetragen. In Abbildung 10.13 des Anhangs sind überdies die Ergebnisse der Zugstabprüfung der bei 150 °C gelagerten PP-Zugprüfkörper dargestellt, in die die beiden kommerziellen Standards AO-3 und AO-25 als Referenz eingearbeitet wurden.



**Abbildung 4.28:** Auftragung der aus Zugprüfungen bestimmten, normierten Bruchdehnung gegen die Alterungsdauer während einer Ofenalterung bei 150 °C. Es wurden PP-Zugprüfkörper untersucht, in welche verschiedene synthetisierte organische und anorganische Ferulate sowie deren Kombination mit der Aminosäure Methionin eingearbeitet wurden.



**Abbildung 4.29:** Auftragung der aus Zugprüfungen bestimmten, normierten Bruchdehnung gegen die Alterungsdauer während einer Ofenalterung bei 150 °C. Es wurden PP-Zugprüfkörper untersucht, in welche die verschiedenen synthetisierten nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether eingearbeitet wurden.

---

Die in Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 präsentierten Ergebnisse der Zugprüfung der bei 150 °C gealterten PP-Compounds, in welche die synthetisierten Stabilisatoren eingearbeitet wurden, entsprechen den MVR-Ergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt. Abbildung 4.28 zeigt, dass erneut die Kombination aus ZnFa und der Aminosäure Methionin den Verlust der mechanischen Eigenschaften infolge des thermo-oxidativen Abbaus des PP-Matrixpolymers am stärksten unter den untersuchten Stabilisatorsystemen unterbindet. So kann bei dem PP-Compound mit jeweils 0,25 Gew.-% am ZnFa und Methionin oberhalb einer Alterungsdauer von 1000 h ein Bruchdehnungswert ermittelt werden, der 20 % des Ausgangswertes der ungealterten PP-Probe entspricht. Hingegen wird im Falle des PPs mit 0,5 Gew.-% der anorganischen Ferulate und der Ferulasäureester bereits bei einer Alterungsdauer von 400 h ein totaler Verlust der mechanischen Eigenschaften beobachtet.

Im Falle der Zugprüfungsresultate der gealterten PP-Compounds, in welche die verschiedenen synthetisierten Catechol-Thioether eingearbeitet wurden, macht Abbildung 4.29 deutlich, dass erneut das Homopolymer PMMEug sowie das bifunktionelle Isosorbid-Derivat IsoSHEug den größten langzeitwärmestabilisierenden Effekt besitzen. Auch diese Resultate korrespondieren mit den MVR-Ergebnissen der bei 150 °C gealterten Granulate, bei welchen auch das PMMEug und das IsoSHEug den stärksten stabilisierenden Effekt in den PP-Granulaten zeigen. Allerdings muss in diesem Zusammenhang festgehalten werden, dass erneut der bifunktionelle kommerzielle Standard AO-25 unter allen untersuchten Antioxidantien den größten Beitrag zu einer Langzeitwärmestabilisierung des PPs leistet. Die im Anhang in Abbildung 10.13 dargelegten Ergebnisse zeigen, dass es erst oberhalb von 1400 h zu einem wesentlichen Abfall des Bruchdehnungswertes und damit dem Verlust der mechanischen Eigenschaften infolge der thermo-oxidativen Degradation der PP-Matrix kommt.

Da gerade die Gruppe der Catechol-Thioether erstmals hinsichtlich einer Anwendung als Stabilisator im Kunststoff geprüft wurde, sollen nun im folgenden Kapitel Untersuchungen in Bezug auf den stabilisierenden Mechanismus dieser Molekülgruppe und insbesondere ihres Verhaltens während der Ofenalterung diskutiert werden.

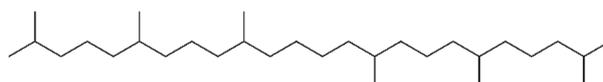
#### **4.8. Wirkungsweise und Mechanismusbetrachtung**

Die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether zeigen entsprechend der durchgeführten Mikroextruder-Untersuchungen einen hohen prozessstabilisierenden Effekt, weisen allerdings nur einen geringen Beitrag zur Langzeitwärmestabilisierung des PPs auf. Da diese Substanzklasse bis dato erstmals als Stabilisator im Kunststoff getestet wurde, wurden in der Folge verschiedene Ansätze geprüft, das mechanistische Verhalten dieser Strukturklasse während der beschleunigten Alterung im Ofen zu untersuchen. Auf diese Weise sollte ein besseres Verständnis für die Wirkungsweise dieser Substanzklasse gewonnen werden, sodass Rückschlüsse für das zukünftige synthetische Design weiterer biogener Antioxidantien gezogen werden. Im ersten Schritt wurden hier

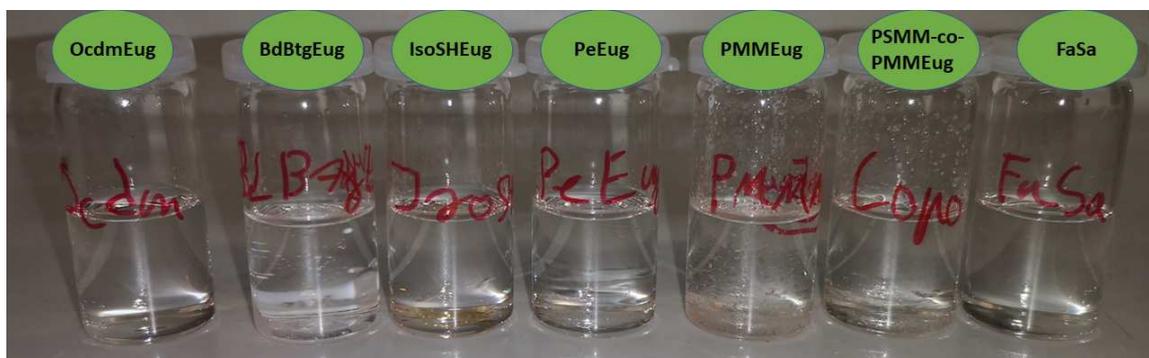
Alterungsuntersuchungen in der Modells substanz Squalan durchgeführt, wodurch die mechanistische Wirkungsweise und mögliche Reaktionspfade eluzidiert werden sollten.

#### 4.8.1. Untersuchung mechanistischer Details anhand der Modells substanz Squalan

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu PP ist das Squalan, ein acyclischer Triterpen-Kohlenwasserstoff, in der Literatur als typische Modells substanz zur Bewertung von Antioxidantien bekannt.<sup>[276-279]</sup> Um mechanistische Details zu beleuchten und mögliche Reaktionspfade während der Ofenalterung aufzuklären, wurden die synthetisierten Additive in Squalan dispergiert und unter Erwärmen Lösungsversuche unternommen. In Abbildung 4.30 ist die Struktur des Squalans nochmals dargestellt und in Abbildung 4.31 sind die Kompatibilisierungs- und Löslichkeitsversuche der synthetisierten Strukturen, die zu 0,5 Gew.-% in Squalan gegeben wurden, gezeigt.



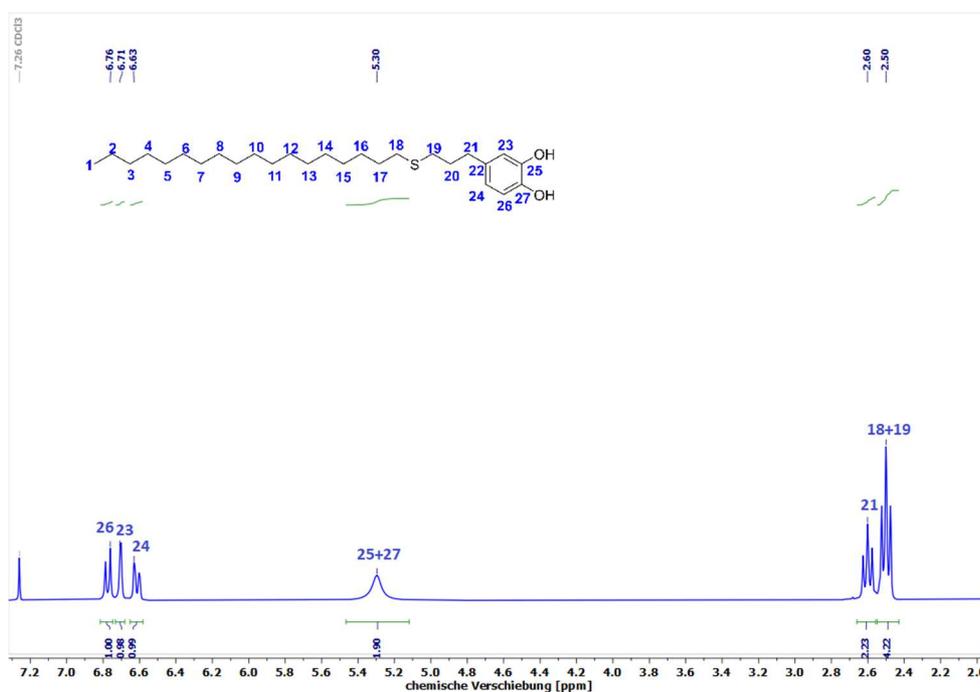
**Abbildung 4.30:** Darstellung der Struktur des Squalans, welches eine literaturbekannte, flüssige PP-Modells substanz darstellt.<sup>[276,277,279]</sup>



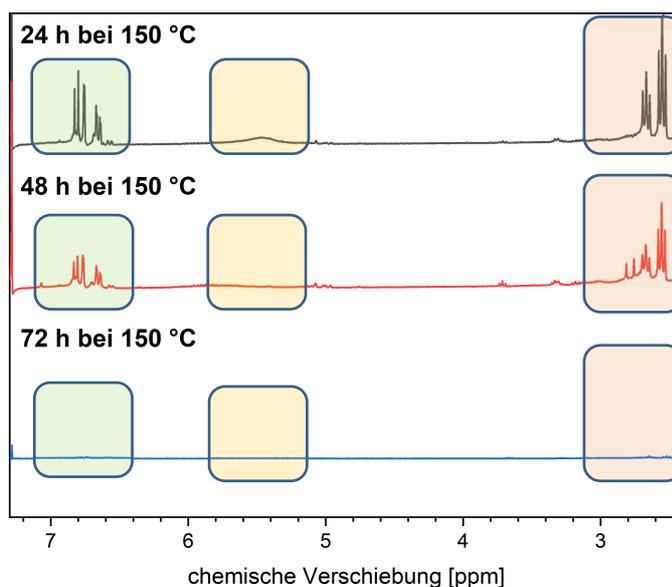
**Abbildung 4.31:** Aufnahme der Löslichkeitsversuche der verschiedenen Catechol-Thioether und des Octadecylferulats FaSa in der Modells substanz Squalan. Die Verbindungen wurden zu 0,5 Gew.-% zu Squalan gegeben und anschließend unter Rühren und Erwärmen Löslichkeitsversuche unternommen.

Die in Abbildung 4.31 exponierten Löslichkeitsversuche machen deutlich, dass unter den Catechol-Thioethern nur das Octadecylmercaptan-Derivat OcdmEug eine gute Löslichkeit im Squalan unter Erwärmen aufweist, da sich eine klare Lösung ergibt. Die multifunktionellen Catechol-Thioether BdBtgEug, IsoSHEug und PeEug wie auch das Homo- sowie das Copolymer mit Catechol-Thioether-Seitengruppenfunktionalitäten PMMEug und PSMM-co-PMMEug lassen sich auch unter längerem Erwärmen und Rühren nicht in der Modells substanz lösen. Begründet liegt dies in der größeren Anzahl an Catechol-Gruppen und der damit verbundenen wesentlich höheren Polarität der Strukturen, sodass diese sich nicht in dem unpolaren Squalan lösen.

Für die folgende Mechanismusexamination wurde der Schwerpunkt in der Folge auf die Catechol-Thioether gelegt, da diese Substanzklasse bis dato nicht hinsichtlich einer Anwendung als Kunststoffstabilisator geprüft wurde. Durch die Untersuchung mechanistischer Details während einer beschleunigten Alterung sollte ein tieferes Verständnis für den geringen Beitrag dieser bifunktionellen Strukturen zur Langzeitwärmestabilität gewonnen werden. Aufgrund seiner Löslichkeit in der PP-Modellsubstanz Squalan wurde das OcdmEug verwendet. Die Lösung aus Squalan und 0,5 Gew.-% OcdmEug wurde in der Folge im Umluftofen bei 150 °C gelagert und die dabei entstehenden Nebenprodukte in definierten Zeitabständen mit Aceton aus der Squalan-Phase extrahiert. In Abbildung 4.33 sind die relevanten Ausschnitte der aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der extrahierten Produkte nach Alterungsdauern von 24 h, 48 h und 72 h bei 150 °C dargestellt. In Abbildung 4.32 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des OcdmEugs ebenfalls nochmals als Vergleich exponiert.



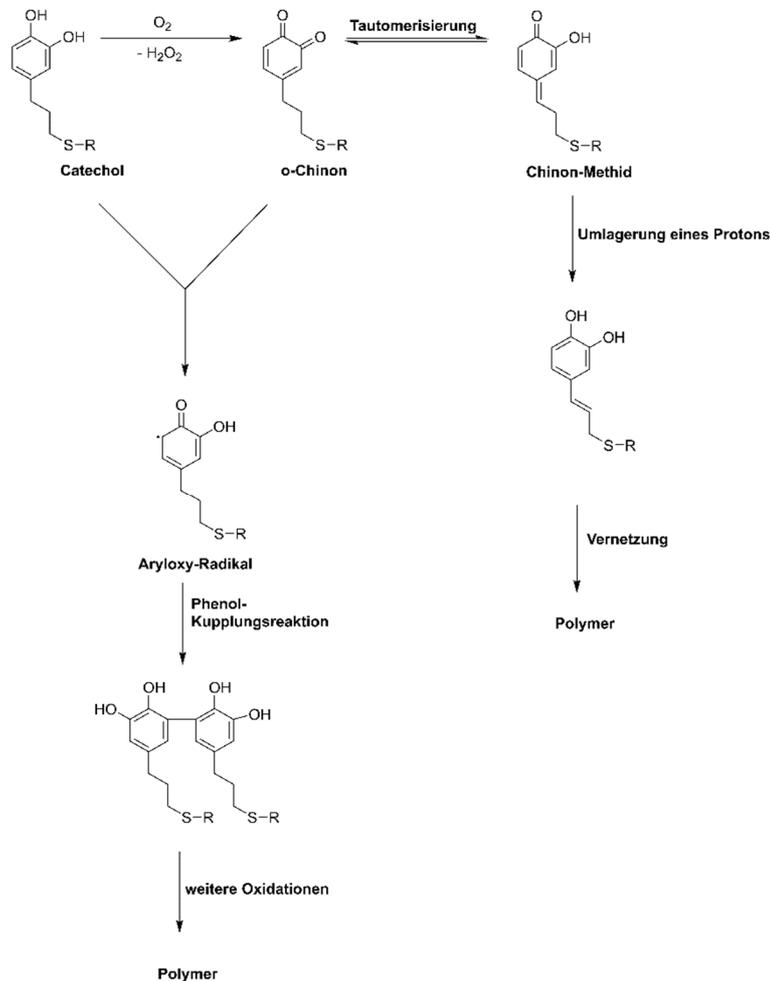
**Abbildung 4.32:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des OcdmEugs in einem Bereich zwischen 2,00-7,30 ppm.



**Abbildung 4.33:** Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der erhaltenen Abbauprodukte, die mit Aceton aus den im Umluftofen bei 150 °C gelagerten Squalan-Proben extrahiert werden konnten. Es wurden dabei Abbauprodukte nach Alterungsdauern von 24 h, 48 h und 72 h extrahiert.

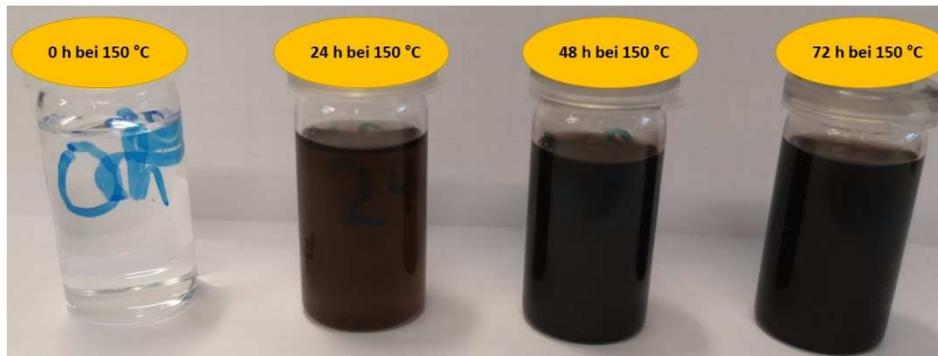
Aus dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des ungealterten OcdmEug-Moleküls in Abbildung 4.32 und den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der aus der Squalan-Phase extrahierten Nebenprodukte in Abbildung 4.33 können wesentliche Rückschlüsse auf die Abbaumechanismen gezogen werden. So zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 4.33, dass es im Zuge der Alterung zu einer Abnahme der Aromaten-Signale zwischen 6,60-6,80 ppm kommt, sodass diese nach 72 h nicht mehr detektierbar sind (grüner Kasten). Weiterhin ist bereits nach einer Alterungsdauer von 24 h eine wesentliche Verringerung des Hydroxy-Signals der Catechol-Gruppe bei 5,30 ppm erkennbar, welches nach 48 h im Spektrum nicht mehr erfasst werden kann (orangener Kasten). Ebenfalls lassen die Signale der Methylen-Protonen an der Thioether-Gruppe zwischen 2,50-2,60 ppm erkennen, dass auch an der Thioether-Gruppe entsprechende Reaktionen stattfinden, sodass diese ebenfalls nach 72 h nicht mehr im Spektrum detektierbar sind (roter Kasten). Dieses Abreagieren der funktionellen Gruppen ist mit den stattfindenden oxidativen Vernetzungsreaktionen der Catechol-Gruppen zu erklären. So ist aus der Literatur bekannt, dass Catechole unter oxidativen Bedingungen vernetzen.<sup>[269,272,273,280–283]</sup> Der publizierte Vernetzungsmechanismus ist in Schema 4.11 illustriert. Die Catechol-Gruppe reagiert dabei zunächst über ein Semichinon zum *ortho*-Chinon (*o*-Chinon). Dieses kann mit einer Catechol-Gruppe zu einem Aryloxy-Radikal reagieren, das im Folgenden über phenolische Kupplungsreaktionen und weitere Oxidationsreaktionen vernetzen kann. Allerdings kann sich das gebildete Chinon im Zuge einer Tautomerisierungsreaktion auch zu einem Chinon-Methid umlagern, welches durch eine weitere Umlagerungsreaktion eine Doppelbindung in der Alkyl-Seitenkette bildet. Über diese Doppelbindung können in der Folge weitere Vernetzungsreaktionen stattfinden.<sup>[272,284–286]</sup> In diesem Zusammenhang

weisen J. YANG *et al.* darauf hin, dass der Vernetzungsmechanismus bisher nicht bis ins letzte Detail aufgeklärt ist.<sup>[272]</sup>

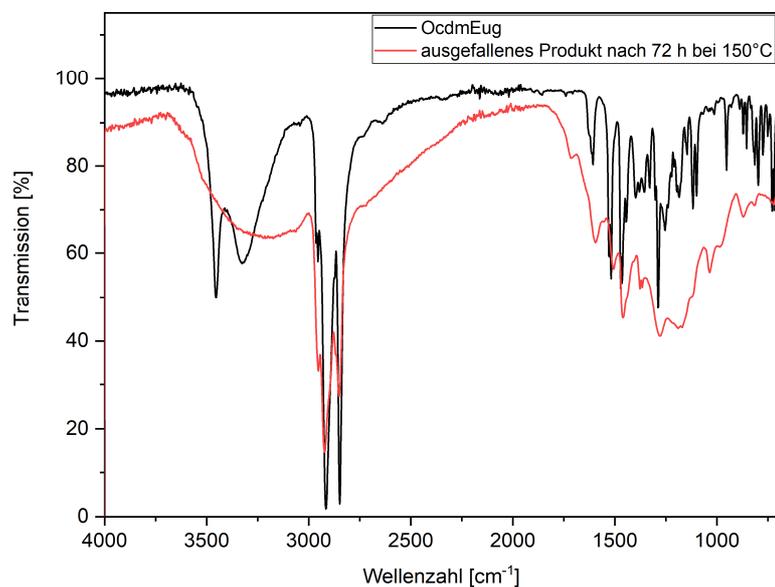


**Schema 4.11:** Darstellung des propagierten oxidativen Vernetzungsmechanismus der Catechol-Thioether in Anlehnung an die Literatur. Das Catechol reagiert im ersten Schritt zum Chinon, das in der Folge mit einem weiteren Catechol zu einem Aryloxy-Radikal reagieren kann. Die gebildeten Radikale können über Kupplungsreaktionen und weitere Oxidationsreaktionen zu einem vernetzten Polymer führen. Zudem kann das Chinon auch zu einem Chinon-Methid tautomerisieren, welches durch die Umlagerung eines Protons wiederum eine Doppelbindung in seiner Alkyl-Seitenkette ausbilden kann. Folglich können über diese Doppelbindung weitere Vernetzungsreaktionen erfolgen.<sup>[269,272,280–282,284–286]</sup>

Die stattfindenden Vernetzungsreaktionen erklären in der Folge auch das Ausfallen des rot-braunen Feststoffs nach einer Alterungsdauer von 24 h, wobei es sich um das Vernetzungsprodukt der oxidativen Polymerisation des OcdmEug handelt. In Abbildung 4.34 sind die 24 h, 48 h und 72 h gealterten Squalan-Proben, in welchen 0,5 Gew.-% OcdmEug gelöst wurde, exponiert. In Abbildung 4.35 ist das IR-Spektrum des im Squalan ausgefallenen Feststoffs nach einer Alterungsdauer von 72 h dem IR-Spektrum des OcdmEugs gegenübergestellt.



**Abbildung 4.34:** Aufnahme der bei 150 °C im Umluftofen gelagerten Squalan-Proben, in welchen 0,5 Gew.-% OcdmEug gelöst wurden, nach 24 h, 48 h und 72 h Alterungsdauer.



**Abbildung 4.35:** Gegenüberstellung des IR-Spektrums des OcdmEug (schwarze IR-Banden) gegen das Spektrum des rot-braunen Produktes (rote IR-Banden), welches im Squalan nach einer Alterungsdauer von 72 h bei 150 °C während der Lagerung im Umluftofen ausfällt.

Die in Abbildung 4.35 exponierte Gegenüberstellung der IR-Spektren zeigt, dass es im Zuge der Alterung der 0,5 Gew.-%igen OcdmEug-Lösung in Squalan zu der propagierten Vernetzungsreaktion kommt. So sind die Schwingungen der funktionellen Gruppen des OcdmEugs wie die CH<sub>3</sub>- sowie CH<sub>2</sub>-Gruppe der Stearyl-Gruppe zwischen 2850-2915 cm<sup>-1</sup> und die Aromaten-Schwingung bei 1472 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum des während der Alterung ausfallenden Produktes erkennbar. Weiterhin kann auch die phenolische Hydroxy-Bande zwischen 3300-3400 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden, sodass das ausfallende, rot-braune Produkt antioxidativ wirksame phenolische Einheiten aufweist. Allerdings zeigt das in Abbildung 4.35 dargestellte IR-Spektrum eine wesentliche Verbreiterung der Banden im Zuge der Alterung bei 150 °C. Entsprechend H. GÜNZLER und H.-U. GREMLICH zeichnen sich polymere Materialien durch starke und wenig strukturierte Banden aus,<sup>[287]</sup> sodass die IR-Spektren die Bildung des Vernetzungsproduktes mittels des in Schema 4.11 illustrierten Mechanismus bestätigen.

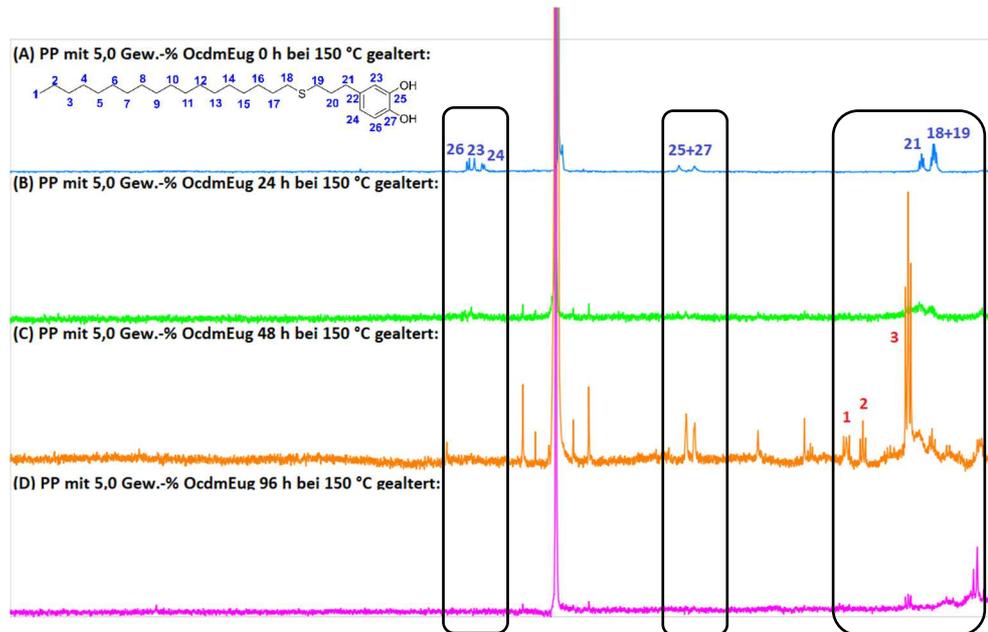
---

Festzuhalten ist, dass die Ergebnisse der Mechanismusuntersuchung in Squalan den in Abschnitt 4.6.2 beschriebenen Abbauraten, die aus den OIT-Messungen der bei 150 °C gealterten PP-Compounds bestimmt wurden, konsequent folgen. So liegen die ermittelten Abbauraten für die Compounds mit den Catechol-Thioethern um eine Zehnerpotenz größer als für die entsprechenden kommerziell erhältlichen Metilox-Derivate, wonach es also zu einem deutlich schnelleren Abreagieren der stabilisierenden Spezies kommt. Die aus dem Squalan zu verschiedenen Alterungszeitpunkten extrahierten und mittels <sup>1</sup>H-NMR- sowie IR-Spektroskopie analysierten Abbauprodukte zeigen, dass eine Vernetzungsreaktionen über die Catechol-Gruppe stattfindet, wodurch es zu einer vollkommenen Immobilisierung des Antioxidans kommt. Wie in Schema 4.11 beschrieben, ist die Reaktion des Catechols zum Chinon über ein Semichinon zudem mit der Freisetzung von Wasserstoffperoxid verbunden,<sup>[265,270]</sup> G. MOAD *et al.* zeigten, dass die Zugabe von Wasserstoffperoxid während der Extrusion in einer Reduzierung des Molekulargewichts des PPs durch die stattfindenden Kettenspaltungsreaktionen resultiert.<sup>[288]</sup> Das im Zuge der Vernetzungsreaktion der Catechol-Thioether gebildete Wasserstoffperoxid trägt demnach auch zu einem beschleunigten Molekulargewichtsabbau und damit einer verringerten Langzeitwärmestabilisierung des PPs bei.

Um die aus der PP-Modellschubstanz Squalan erhaltenen Rückschlüsse zu verifizieren, werden im folgenden Unterkapitel die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-Hochtemperatur-NMR-Ergebnisse der im Umluftofen gealterten PP-Compounds beschrieben.

#### **4.8.2. Untersuchung mechanistischer Details anhand von Hochtemperatur-NMR Messungen**

Um weitere mögliche Nebenprodukte zu identifizieren, zu welchen das OcdmEug im Zuge der beschleunigten Alterung im Umluftofen umgesetzt wird, und realistischere Alterungsbedingungen abzubilden, wurden PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcdmEug gealtert und anschließend mittels <sup>1</sup>H-Hochtemperatur-NMR-Messung untersucht. Geringere zugesetzte Gewichtsanteile von 0,5 Gew.-% waren im Spektrum nicht detektierbar, weshalb sich für eine größere Menge an zugesetztem Additiv entschieden wurde. Das Granulat wurde dabei im Vorfeld in Stickstoff-Atmosphäre bei 145 °C in Tetrachlorethan gelöst und anschließend bei 110 °C das Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.36 sind die relevanten Ausschnitte der aus den Messungen erhaltenen Spektren dargestellt. Es sind Ausschnitte der Spektren für die PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcdmEug, die 0 h, 24 h, 48 h und 96 h bei 150 °C im Umluftofen gelagert wurden, dargestellt. In Abbildung 10.14 des Anhangs sind zudem die aufgenommenen Spektren des als Polymer-Matrix verwendeten grundstabilisierten PPs, das 0 h und 48 h bei 150 °C im Umluftofen gelagert wurde, als Referenz hinterlegt.



**Abbildung 4.36:** Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -Hochtemperatur-NMR-Messungen der PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcDM Eug, welche 0 h (A), 24 h (B), 48 h (C) und 96 h (D) bei 150 °C im Umluftofen gelagert wurden.

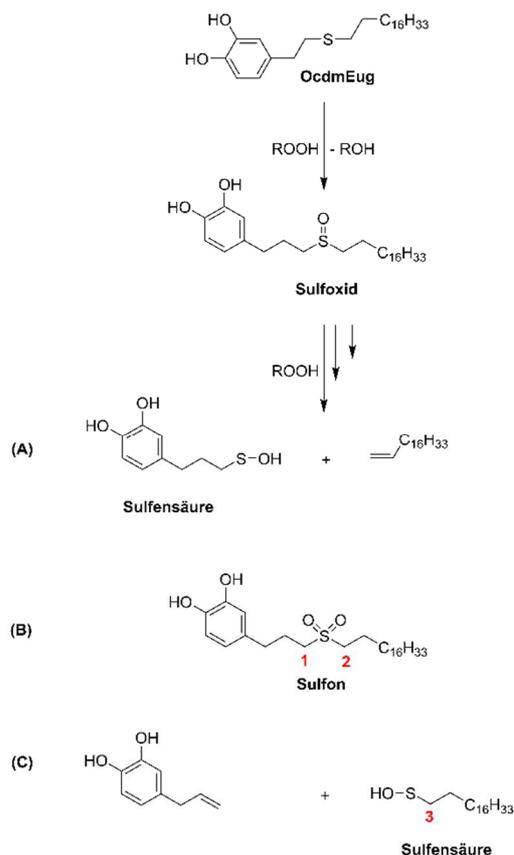
Die in Abbildung 4.36 gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren entsprechen den im vorherigen Abschnitt 4.8.1 beschriebenen Untersuchungen in der Modellsubstanz Squalan. So zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des ungealterten PP-Compound mit 5,0 Gew.-% OcDM Eug ((A) in Abbildung 4.36) zunächst, dass der Stabilisator während der Extrusion nicht degradiert und die Aromaten-(23,24,26) sowie die phenolischen Hydroxy-(25+27)-Signale eindeutig identifizierbar sind. Weiterhin sind auch die Signale der Protonen an der Thioether-Gruppe (18,19) nach der Extrusion noch eindeutig zu erkennen. Wie schon bei den Untersuchungen im Squalan kommt es im Zuge der beschleunigten Alterung zu einem Verschwinden der charakteristischen Signale des OcDM Eugs, wobei es erneut zur Bildung eines rot-braunen Feststoffs kommt, welcher nicht in Tetrachlorethan löslich ist. Abbildung 4.37 zeigt dieses im NMR-Röhrchen zurückbleibende Vernetzungsprodukt.



**Abbildung 4.37:** Aufnahme des Vernetzungsproduktes, welches beim Lösen des 96 h bei 150 °C gealterten PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcdmEug in Tetrachlorethan zurückbleibt.

Dezuzfolge kommt es zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Vernetzungsreaktion über die Catechol-Gruppe.<sup>[269,272,280–282,284–286]</sup>

Neben dem beschriebenen Verschwinden der Signale infolge der stattfindenden Vernetzungsreaktionen treten in dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 48 h bei 150 °C gealterten PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcdmEug (Spektrum (C) in Abbildung 4.36) zwei scharfe Triplets bei 3,14 ppm und 3,29 ppm mit hoher Intensität auf. Diese unterscheiden sich von den Signalen des für 48 h bei 150 °C gealterten, grundstabilisierten PPs in diesem Bereich. Diese Signale könnten auf die Bildung der Thioether-Abbauprodukte zurückzuführen sein. Wie bereits in Schema 4.11 illustriert, kommt es im Zuge der Vernetzungsreaktion über das o-Chinon zu einer zusätzlichen Freisetzung von Wasserstoffperoxid. Dies könnte zur Folge haben, dass bereits in dem frühen Stadium der Alterung die Thioether-Funktionalität des OcdmEugs zu den literaturbekannten Abbauprodukten wie einem Sulfon, einem Sulfoxid oder einer Sulfensäure reagiert.<sup>[6]</sup> In Schema 4.12 ist der postulierte Abbaumechanismus der Thioether-Funktion für das OcdmEug gezeigt.



**Schema 4.12:** Darstellung des möglichen Thioether-Abbaumechanismus des OcDMeugs in Anlehnung an die Literatur,<sup>[6]</sup> welcher im Zuge der Alterung der PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% Additiv stattfinden könnte. Infolge der Reaktion mit den während der Autoxidation generierten Hydroperoxiden wird die Thioether-Funktionalität des OcDMeugs zu einem Sulfoxid umgesetzt. Dieses Sulfoxid kann in der Folge mit weiteren Hydroperoxiden zu Sulfensäure oder einem Sulfon reagieren.

Die beiden scharfen Triplets bei 3,14 ppm und 3,29 ppm im Spektrum des nach 48 h bei 150 °C gealterten PP-Compound mit 5,0 Gew.-% OcDMeug (Spektrum (C) in Abbildung 4.36) könnten somit auf die Methylen-Protonen des Sulfons (Protonen 1 und 2 in Schema 4.12) zurückzuführen sein. Das im gleichen Spektrum bei 2,73 ppm auftretende Triplett mit hoher Intensität könnte zudem durch die potenzielle Bildung einer Sulfensäure-Gruppe während der thermo-oxidativen Alterung bedingt sein (Proton 3 in Schema 4.12). Allerdings treten beide Triplets bei 3,14 ppm und 3,29 ppm im Spektrum des nach 96 h bei 150 °C gealterten PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcDMeug nicht auf, wohingegen das Triplett bei 2,73 ppm weiterhin erkennbar ist.

Letztendlich lässt sich festhalten, dass die durchgeführten <sup>1</sup>H-Hochtemperatur-NMR-Messungen die Untersuchung zum Wirkmechanismus in der Modellspezies Squalan bestätigen. Die stattfindende Vernetzungsreaktion über die Catechol-Gruppe kann durch das Ausfallen des unlöslichen, rot-braunen Feststoffs bei gleichzeitigem Verschwinden der Aromaten- und Thioether-Signale auch im Rahmen dieser Analyse identifiziert werden. Weiterhin indizieren die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des gealterten PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcDMeug auftretende Signale mögliche Abbaureaktionen an der Thioether-

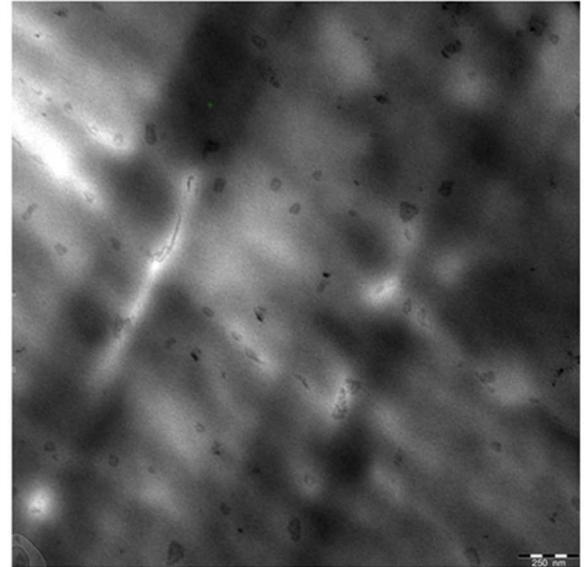
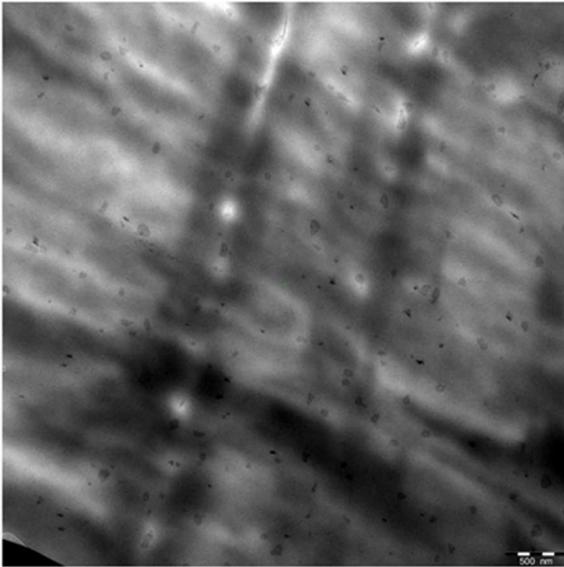
---

Gruppe, wobei die resultierenden Signale im Spektrum den in der Literatur beschriebenen Abbauprodukten wie Sulfonen oder der Sulfensäure entsprechen würden. Ein eindeutiger Nachweis dieser Abbauprodukte erweist sich trotz der Aufnahme von Spektren des verwendeten grundstabilisierten PPs als Referenz als äußerst schwierig. Der Grund hierfür liegt in der Überlagerung von Signalen der möglichen Abbauprodukte mit Signalen des PPs im Spektrum.

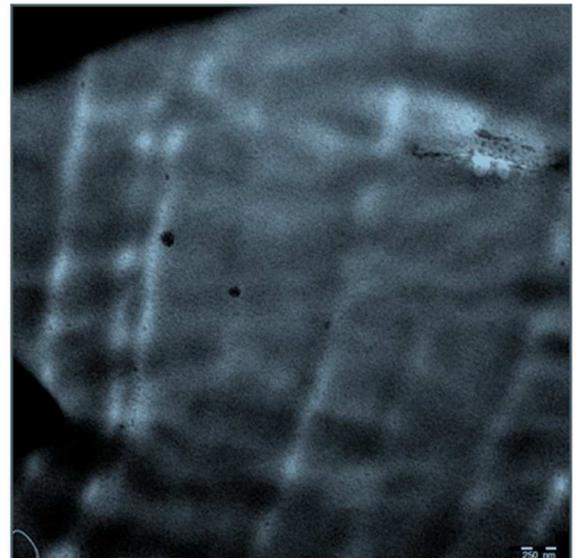
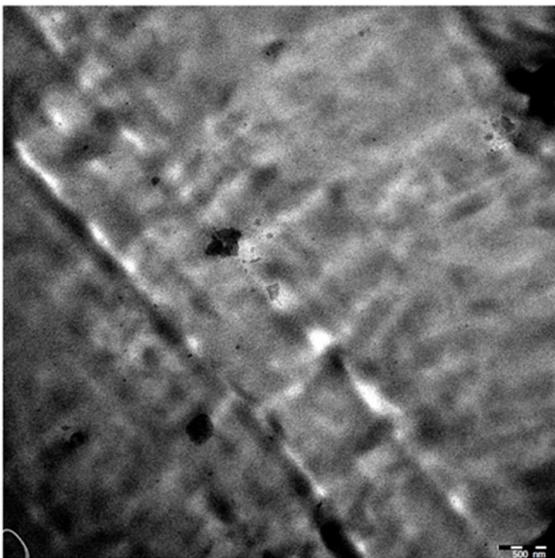
Im folgenden Kapitel soll auf die mittels Transelektronenmikroskopie ermittelte Verteilung und Morphologie der erstmals in PP als Stabilisatoren geprüften nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether eingegangen werden.

#### **4.9. Untersuchung der Morphologie der Catechol-Thioether in Polypropylen**

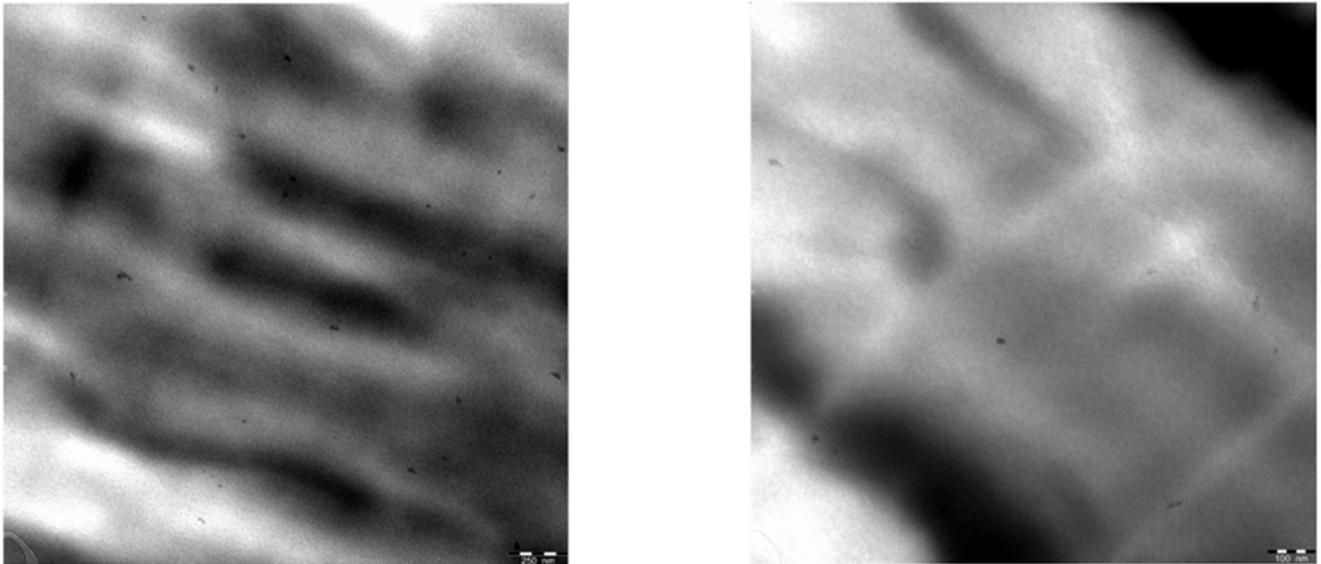
Neben der chemischen Funktionalität werden Performance und Effizienz eines Kunststoffstabilisators vor allem maßgeblich durch physikalische Faktoren wie Flüchtigkeit, Kompatibilität, Löslichkeit und Verteilung des Antioxidans im Matrixpolymer bestimmt.<sup>[12,289]</sup> Daher wurde die Morphologie der zu 0,5 Gew.-% in PP eingearbeiteten Catechol-Thioether mittels Transelektronenmikroskopie (TEM) anhand des OcdmEugs, IsoSHEugs und des PMMEugs examiniert. Die TEM-Aufnahmen erfolgten an Dünnschnitten mit 40 nm Probendicke. Aufgrund der geringen Additivkonzentration von 0,5 Gew.-% und der damit verbundenen geringen Konzentration an Atomen mit anderen Kernladungszahlen als Kohlenstoff, wurden die Dünnschnitte mit Rutheniumtetraoxid ( $\text{RuO}_4$ ) kontrastiert, um so die Additiv-Phasen besser sichtbar zu machen. Wie Osmiumtetraoxid, das bevorzugt mit Doppelbindungen reagiert,<sup>[290–292]</sup> handelt es sich bei Rutheniumtetraoxid um ein starkes Oxidationsmittel, welches unter Abscheidung mit vorhandenen leicht oxidierbaren Phasen reagiert. So wird es vor allem verwendet, um aromatische Gruppen von aliphatischen Einheiten zu unterscheiden und zu differenzieren.<sup>[293,294]</sup> Durch die lokale Oxidation der aromatischen Phase kommt es zur Ausfällung feiner, kolloidaler Rutheniumdioxid ( $\text{RuO}_2$ )-Partikel, die letztendlich das Anfärben und damit das Kontrastieren dieser Phasen durch die hohe Ordnungszahl des Rutheniums während der TEM-Aufnahme bedingen.<sup>[295]</sup> Die im Zuge dieser Arbeit gewählte Kontrastierungsdauer beträgt 3 min. Ein Anfärben der PP-Matrix erfolgt entsprechend den Arbeiten von J. S. TRENT *et al.* und H. SANO *et al.* erst bei deutlich längeren Kontrastierungsdauern zwischen zwei bis zehn Stunden.<sup>[296,297]</sup> In Abbildung 4.38, Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40 sind die TEM-Aufnahmen der PP-Dünnschnitte mit den verschiedenen Stabilisatoren exponiert.



**Abbildung 4.38:** Transelektronenmikroskop-Aufnahmen eines 40 nm dicken Dünnschnittes eines Zugstabs, in welchen 0,5 Gew.-% des monofunktionalen OcdmEug eingearbeitet wurden. Der Dünnschnitt wurde nach dem Schneiden 3 min lang mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) angefärbt. Die durchschnittliche Größe der dunklen Additivphasen beträgt  $72,75 \text{ nm} \pm 23,14 \text{ nm}$ .



**Abbildung 4.39:** Transelektronenmikroskop-Aufnahme eines 40 nm dicken Dünnschnittes eines Zugstabs, in welchen 0,5 Gew.-% des bifunktionalen IsoSHEug eingearbeitet wurden. Der Dünnschnitt wurde nach dem Schneiden 3 min lang mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) angefärbt. Die durchschnittliche Größe der dunklen Additivphasen beträgt  $90,86 \text{ nm} \pm 86,53 \text{ nm}$ .



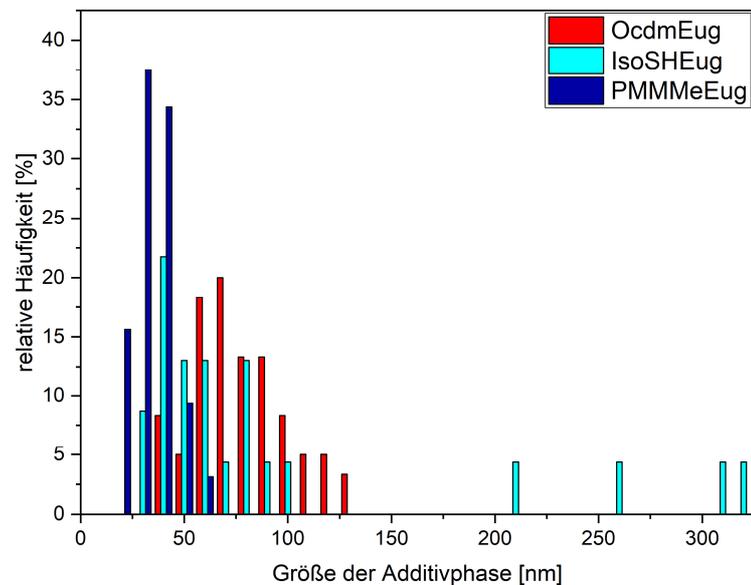
**Abbildung 4.40:** Transelektronenmikroskop-Aufnahme eines 40 nm dicken Dünnschnittes eines Zugstabs, in welchen 0,5 Gew.-% des polymeren Stabilisators PMMEug eingearbeitet wurden. Der Dünnschnitt wurde nach dem Schneiden 3 min lang mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) angefärbt. Die durchschnittliche Größe der dunklen Additivphasen beträgt  $29,61 \text{ nm} \pm 9,39 \text{ nm}$ .

Die TEM-Dünnschnitte der drei PP-Compounds mit 0,5 Gew.-% an verschiedenen Catechol-Thioethern weisen wesentliche Unterschiede auf. So liegt im Falle des Dünnschnittes in Abbildung 4.38, bei dem das niedermolekulare OcdmEug zugesetzt wurde, eine homogene Verteilung des Additivs in der Polymer-Matrix vor. Hingegen ist im Falle des Dünnschnitts des Compounds mit 0,5 Gew.-% an zugesetztem IsoSHEug in Abbildung 4.39 eine deutlich verstärkte Agglomerat-Bildung des Additivs zu beobachten. Dies spiegelt sich auch in der durchschnittlich größeren Additivphase, die  $90,86 \text{ nm}$  bei einer Standardabweichung von  $86,53 \text{ nm}$  beträgt, wider, wohingegen die OcdmEug-Phase mit einer durchschnittlichen Größe von  $72,75 \text{ nm}$  bei einer Standardabweichung von  $23,14 \text{ nm}$  kleiner und homogener hinsichtlich ihrer Größe sind. Entsprechend N.C. BILLINGHAM *et al.* sollte das monofunktionelle OcdmEug infolge seiner aliphatischen Stearyl-Gruppe und seinem gegenüber den anderen Stabilisatoren geringen Molekulargewicht von  $436,34 \text{ g/mol}$  die beste Löslichkeit und Kompatibilität mit PP aufweisen.<sup>[254]</sup> Eine ähnlich gute Mobilität in der PP-Phase wie das OcdmEug sollte das IsoSHEug durch das unwesentlich höhere Molekulargewicht von  $622,19 \text{ g/mol}$  besitzen, wobei seine Löslichkeit und Kompatibilität mit der unpolaren PP-Matrix durch seine wesentlich polarere Struktur deutlich schlechter sein sollte. In der Folge resultiert die schlechtere Kompatibilität bei gleichzeitig hoher Mobilität in einem verstärkten Agglomerieren des IsoSHEugs in der PP-Matrix.

Die in Abbildung 4.40 gezeigte TEM-Aufnahme des zu 0,5 Gew.-% eingearbeiteten Homopolymers PMMEug zeigt die kleinste Additivphasen-Größe aller eingearbeiteten Additive. So liegt hier die Größe der Stabilisator-Phase durchschnittlich bei  $26,61 \text{ nm}$  bei einer Standardabweichung von  $9,39 \text{ nm}$ . Die trotz der geringen Verträglichkeit mit der PP-Phase vorliegende geringe Partikelgröße kann vermutlich

auf das hohe Molekulargewicht des makromolekularen Stabilisators ( $M_n = 11100 \text{ g/mol}$ ) und die daraus vorliegende hohe Immobilität in der PP-Matrix zurückgeführt werden.<sup>[105]</sup>

Das morphologische Verhalten der verschiedenen Stabilisatoren und die Größe der ausgebildeten Antioxidansphasen lassen sich anhand der in Abbildung 4.41 dargestellten Größenverteilung der Additivphasen in der PP-Matrix illustrieren.



**Abbildung 4.41:** Darstellung der aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Größenverteilung der drei Stabilisatorphasen in einer Polypropylen-Matrix, wobei die drei Stabilisatoren jeweils zu 0,5 Gew.-% in das PP eingearbeitet wurden.

Die in Abbildung 4.41 exponierte Größenverteilung verdeutlicht nochmals die verstärkt stattfindende Agglomeratbildung im Falle des IsoSHEug (cyanfarbene Balken in Abbildung 4.41), sodass Antioxidansphasen mit Größen von oberhalb 150 nm hier auftreten. Auffällig ist zudem die breite Größenverteilung der IsoShEug-Phasen in dem PP-Matrix-Polymer, wobei die Antioxidansphase sich in einem Größenbereich zwischen 30-320 nm bewegt. Hingegen treten im Falle des OcdmEugs, das durch seine Stearyl-Funktionalität eine wesentlich bessere Kompatibilität mit der PP-Matrix aufweisen sollte, wesentlich engere Größenbereiche zwischen 40-130 nm (rote Balken in Abbildung 4.41). Dokumentiert wird dies zusätzlich durch die geringere Standardabweichung von 23,14 nm im Falle des OcdmEugs gegenüber einem Wert von 86,53 nm für das IsoSHEug. Das Homopolymer (blaue Balken in Abbildung 4.41) bildet infolge seines hohen Molekulargewichts von 11100 g/mol und der damit verbundenen hohen Immobilität in der PP-Matrix keine Phasen oberhalb von 70 nm aus.

Es lässt sich folglich festhalten, dass die anhand von 40 nm dicken Dünnschnitten angefertigten TEM-Aufnahmen wesentliche Unterschiede hinsichtlich der Größe und Verteilung der verschiedenen synthetisierten Stabilisatoren in der PP-Matrix zeigen. Die Aufnahmen des Dünnschnittes aus einem PP-Zugstab mit 0,5 Gew.-% OcdmEug zeigen, dass das geringere Molekulargewicht und die damit

---

verbundene Mobilität sowie die gute Kompatibilität durch die Stearyl-Seitenkette zu einer homogenen Verteilung des Stabilisators in der PP-Matrix führt. Eine wesentlich geringere Kompatibilität durch eine polarere Struktur wie im Falle des IsoSHEugs führt zu einer verstärkten Agglomerationstendenz und entsprechend schlechteren Verteilung im Matrixpolymer. Eine polymere Struktur und die damit verbundene hohe Immobilität resultieren letztendlich in sehr kleinen Stabilisatorphasen wie im Falle des PMMEug.

---

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Knappheit an fossilen Rohstoffen, den Migrations- sowie *Leaching*-Tendenzen vieler kommerzieller Kunststoffstabilisatoren und der daraus resultierenden Kontamination der Umwelt mit diesen Substanzen, war es Ziel dieser Arbeit, neue Antioxidantien auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln und deren Wirkung im Kunststoff zu evaluieren. Als biogene Bausteine für die zu entwickelnden Stabilisatoren wurden die Ferulasäure, eine *p*-Hydroxycimtsäure, welche aus verschiedenen landwirtschaftlichen Nebenprodukten extrahiert werden kann, und das Eugenol, das aus ätherischen Ölen gewonnen wird, ausgewählt. Beide Verbindungen zeichnen sich neben ihrem kostengünstigen Preis und ihrem natürlichen Ursprung vor allem durch ihre zahlreichen Derivatisierungsmöglichkeiten infolge der vorhandenen Carboxy-, Allyl- sowie Methoxy-Gruppen aus, die eine synthetische Adaption an den Kunststoff erlauben.

In der Folge wurde neben dem bereits publizierten Natriumferulat (NaFa) über eine entwickelte *One-Pot*-Syntheseroute das Zinkferulat (ZnFa) hergestellt und mittels Infrarot (IR)-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Weiterhin wurden über eine entworfene Syntheseroute mono- und bifunktionelle Ferulasäureester synthetisiert. Dabei wurde über eine im Hinblick auf die Prinzipien von *Green Chemistry* konstruierte Umesterungsrouten das Tetraethylenglycoldiferulat und das Octadecylferulat hergestellt. Im Hinblick auf die Untersuchung des Einflusses der Methoxy-Gruppe und Doppelbindung auf die verarbeitungsstabilisierenden Eigenschaften wurde diese Syntheseroute zudem auf die entsprechenden hydrierten Ferulasäure- und Sinapinsäureester-Derivate übertragen, sodass strukturelle Analoga ohne Doppelbindung generiert wurden.

Neben den beschriebenen anorganischen und organischen Ferulasäurederivaten wurden mono-, bi- und tetrafunktionelle Catechol-Thioether auf Basis von Eugenol synthetisiert. Darüber hinaus waren definierte polymere Strukturen mit Catechol-Thioether-Seitenkettenfunktionalitäten mittels freier radikalischer Polymerisation zugänglich. Diese ließen sich zudem mit Stearylmethacrylat als potentieller inhärenter Kompatibilisator copolymerisieren. Wie auch die organischen Ferulate wurden die mono-, bi- und tetrafunktionellen Catechol-Thioether über die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektroskopie sowie IR-Spektroskopie untersucht. Die hergestellten Homo- und Copolymere wurden neben der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie auch über die Gelpermeationschromatographie (GPC) hinsichtlich ihres Molekulargewichts charakterisiert.

Die Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) demonstrierten, dass mit Ausnahme des NaFa, alle synthetisierten Strukturen oberhalb von 250 °C stabil sind und damit mittels Extrusion in den Kunststoff eingearbeitet werden können. Mittels Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS) konnte im Falle des NaFas die Decarboxylierungsreaktion vor 200 °C nachgewiesen werden. Zudem zeigten die Ergebnisse der *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)-Analyse, dass mit Ausnahme

---

des ZnFas alle hergestellten Strukturen im zähflüssigen Zustand bzw. als Schmelze während der Extrusion vorliegen, was gerade im Hinblick auf eine effiziente Homogenisierung der Stabilisatoren in die Polymermatrix von Bedeutung ist.

Die Bestimmung der antiradikalischen Wirksamkeit der neuen Strukturen erfolgte anhand von UV/VIS-Untersuchungen mit dem UV-aktiven 2,2-Diphenyl-1-pikryl-hydrazyl (DPPH)-Radikal. Die erhaltenen Entfärbungskurven und die daraus bestimmten antiradikalischen Effizienzen demonstrierten, dass die Catechol-Thioether eine wesentlich höhere Radikalfängeraktivität als die ebenfalls synthetisierten Ferulasäureester oder die kommerziellen Metilox-Derivate besitzen. Begründet liegt dies in der zusätzlichen Stabilisierung des gebildeten Phenoxy-Radikals durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den benachbarten Hydroxy-Gruppen. In Bezug auf die Optimierung des Moleküldesigns der Zimtsäurederivate zeigte sich, dass sowohl ein hoher Methoxylierungsgrad in *ortho*-Position des Aromaten als auch das Vorhandensein der Doppelbindung zu einer Maximierung der antiradikalischen Aktivität entsprechend der DPPH-Prüfung führen.

Die durchgeführten Mikroextruderuntersuchungen verdeutlichten die hervorragende prozess- und schmelzestabilisierende Wirkung der nieder- sowie makromolekularen Catechol-Thioether in Polypropylen (PP) und Polymilchsäure (PLA). Zudem konnte die stabilisierende Performance der anorganischen Ferulate durch den Zusatz der schwefelhaltigen Aminosäure Methionin ebenfalls deutlich gesteigert werden. Den Ergebnissen der DPPH-Prüfung entsprechend führt eine Erhöhung des Methoxylierungsgrades im Falle der Zimtsäureester zu einer verbesserten Prozessstabilisierung. Allerdings resultiert die Entfernung der Doppelbindung im Falle der Sinapinsäureoctadecylester in einer geringfügig verbesserten schmelzestabilisierenden Wirkung, während es im Falle der Ferulasäureesterderivate zu einer unwesentlichen Verringerung der prozessstabilisierenden Performance führt. Dieses ambivalente Verhalten kann einerseits mit der verstärkten H-donierenden Wirkung durch das größere delokalisierte  $\pi$ -System bei Vorhandensein der Doppelbindung erklärt werden. Andererseits erlaubt die Entfernung der Doppelbindung das Stattfinden eines Regenerationsmechanismus unter Rückgewinnung der ursprünglichen phenolischen Struktur, sodass letztendlich zwei Effekte im Zuge der Messung konkurrieren.

Der Beitrag der Catechol-Thioether-Strukturen zur oxidativen Stabilität des PPs wurde durch die durchgeführten Oxidationsinduktionszeit (OIT)-Messungen dokumentiert. Die durch OIT-Messungen während der beschleunigten Alterung im Umluftofen bei 150 °C bestimmten Abbauraten zeigen einen geringen Beitrag der Strukturen zur Langzeitwärmestabilisierung des PPs. Dies korrespondierte auch mit den Ergebnissen der rheologischen und mechanischen Messungen der im Umluftofen gelagerten Granulate und Zugstäbe. Diese zeigten die Degradation der PP-Compounds mit 0,5 Gew.-% an Catechol-Thioethern bereits vor Alterungsdauern von 600 h. Den größten Beitrag zur langzeitwärmestabilisierenden Performance des PPs liefert die Kombination aus ZnFa und Methionin,

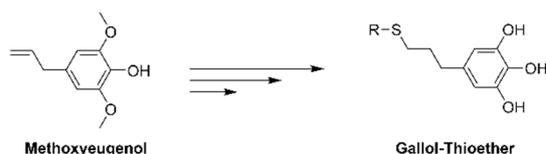
---

sodass es bei diesem Compound erst bei Alterungsdauern oberhalb von 800 h zu einer Degradation des Materials kommt.

Die zur Aufklärung der mechanistischen Details in Squalan als Modells substanz und im PP mittels Hochtemperatur-NMR-Messung durchgeführten Untersuchungen dokumentierten die oxidative Vernetzungsreaktion der Catechole als eine während der beschleunigten Alterung auftretenden Reaktion. Mit diesem Prozess ist auch die Freisetzung von Wasserstoffperoxid verbunden, welche in der Folge zu einer beschleunigten Degradation des Polypropylens führt. Weiterhin resultiert die Vernetzungsreaktion auch in einer verstärkten Immobilisierung des Stabilisators im Kunststoff, was zu einer verringerten Stabilisierungsrate führt.

Schließlich wurde die Verteilung und Kompatibilität der neuen Strukturen auf Catechol-Thioether-Basis als ein im Hinblick auf die Effizienz eines Stabilisators entscheidende Eigenschaft mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die anhand von Dünnschnitten angefertigten Aufnahmen zeigten eine homogene Verteilung des Catechol-Thioether-Derivats, welches über eine aliphatische Stearyl-Seitenkette verfügt, in der PP-Matrix. Hingegen demonstrierten die Aufnahmen der Dünnschnitte mit zugesetzten, wesentlich polarerer Isosorbid-Strukturen eine verstärkte Agglomerationstendenz. Der polymere Stabilisator mit Catechol-Thioether-Seitenkettenfunktionalitäten wies ebenfalls eine homogene Verteilung im angefertigten Dünnschnitt auf. Jedoch zeigte dieser infolge seines hohen Molekulargewichts und der damit verbundenen hohen Immobilität die geringste Größe aller untersuchten Stabilisatorphasen.

Somit ist es im Zuge dieser Arbeit gelungen, neue Stabilisatoren auf Basis der biogenen Bausteine Ferulasäure sowie Eugenol zu entwickeln und ihre Wirkung im Kunststoff zu evaluieren. Während die nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether hervorragende Schmelze- und Prozessstabilisatoren für PP und PLA darstellen, weist die biogene Stabilisatorkombination aus dem synthetisierten ZnFa und der schwefelhaltigen Aminosäure Methionin eine gute langzeitwärmestabilisierende Wirkung im PP auf. Ein tieferes Verständnis für das mechanistische und morphologische Verhalten der bis dato erstmals als Stabilisatoren im Kunststoff geprüften Catechol-Thioether konnte mittels der Modells substanz Squalan, Hochtemperatur-NMR-Messungen und TEM-Aufnahmen an Dünnschnitten gewonnen werden. Im Hinblick auf die zukünftigen Arbeiten könnte die verwendete Syntheseroute auf den Bio-Baustein Methoxyeugenol transferiert werden, um anstatt Catechol- Gallol-Thioether zu synthetisieren. In Schema 5.1 ist der biogene Baustein und das mögliche Endprodukt schematisch illustriert.



**Schema 5.1:** Schematische Darstellung einer möglichen Umsetzung des Methoxyeugenols zu einem Gallol-Thioether über die im Zuge dieser Arbeit verwendete Syntheseroute.

Die nochmals wesentlich höhere antiradikalische Leistungsfähigkeit der Gallol-Gruppe<sup>[146]</sup> könnte bei entsprechender synthetischer Adaption für den Einsatz im Kunststoff zu einer nochmals verbesserten prozessstabilisierenden Wirkung der Substanzen beitragen.

Hinsichtlich der Entwicklung biogener Stabilisatorsysteme mit einem Beitrag zur Langzeitwärmestabilisierung der Kunststoffe wäre es zum einen von Interesse, weitere schwefelhaltige Aminosäuren wie Cystin oder Cystein allein sowie in Kombination mit ZnFa auf ihre stabilisierende Wirkung hin zu prüfen. Zum anderen könnte die langzeitwärmestabilisierende Wirkung durch die Verwendung von polymeren Aminosäuren wie Polymethionin, welche durch ihr höheres Molekulargewicht nochmals eine verringerte *Leaching*- sowie Migrationstendenz aufweisen, zusätzlich gesteigert werden.

Es lässt sich somit festhalten, dass mit den im Zuge dieser Arbeit entwickelten Stabilisatorsystemen weitere entscheidende Schritte für die Entwicklung neuer, biogener Alternativen zu den bisher primär petrochemisch-basierten Kunststoffstabilisatoren unternommen wurden. Auf Basis dieser Strukturen sowie den in diesem Zusammenhang gewonnen Erkenntnissen kann zukünftig eine nachhaltige Stabilisatorplattform aufgebaut und damit die Nachhaltigkeitstransformation der Kunststoffindustrie weiter vorangetrieben werden.

---

## 6. Experimentalteil

---

### 6.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle verwendeten Chemikalien wurden von VWR, TCI, BASF, Carl Roth, Acros, Sigma-Aldrich, Apollo Scientific oder Fisher Scientific bezogen. Die Bleicherde TONSIL<sup>®</sup> OPTIMUM 210 FF wurde von CLARIANT erhalten.

### 6.2. Analytische Charakterisierungsmethoden

Zur Analyse der hergestellten Strukturen, deren Eigenschaften und zur Untersuchung sowie Evaluierung der stabilisierenden Wirkung wurden verschiedene analytische Charakterisierungsmethoden verwendet.

#### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahme von NMR-Spektren der synthetisierten Strukturen erfolgte bei 298 K auf einem NANOBAY 300 Spektrometer (<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, <sup>13</sup>C-NMR 75 MHz) von BRUKER. Zum Referenzieren der chemischen Verschiebungen (in ppm) wurden die genutzten Lösemittel CDCl<sub>3</sub>, Pyridin-*d*<sub>5</sub> und DMSO-*d*<sub>6</sub> verwendet.

Die Untersuchung der Polymergranulate erfolgte mittels eines VARIAN MERCURY-VX 400 von OXFORD/VARIAN bei 400 MHz und 110 °C in Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>. Das Granulat wurde dabei im Vorfeld in Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> bei 140 °C unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst.

Ausgewertet wurden die aufgenommenen Spektren mit dem Programm Mestrenova 14.1.0.

#### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Bei den GPC-Messungen diente DMF/LiCl (1 mg mL<sup>-1</sup>) als mobile Phase (Flussrate 1 mL min<sup>-1</sup>). Die im Zuge der Messung hergestellten Proben besaßen eine Polymerkonzentration zwischen 2,0-5,0 mg/mL. Als Säule wurde ein GRAM-Säulenset (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000) von PSS (Polymer Standard Service, Mainz) verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mittels eines Polymethylmethacrylat-Standards von PSS. Als Detektor diente der Brechungsindexdetektor (1260 RID G1362A von AGILENT TECHNOLOGIES) bei 50 °C. Zur Datenerfassung und Auswertung der Messungen wurde PSS WinGPC Uni Chrom<sup>®</sup> 8.2 eingesetzt.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der synthetisierten Materialien wurden DSC-Messungen durchgeführt. Im Zuge der Messungen wurde das Gerät DSC822<sup>e</sup> der Firma METTLER TOLEDO genutzt. Dabei wurde mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoff gearbeitet. Die Messung erfolgte jeweils in einem Aluminiumtiegel, wobei die Probenmenge 5-10 mg betrug. Die Auswertung der

---

erhaltenen DSC-Kurven erfolgte mittels der STARe Software 14.00 unter Verwendung des ersten Heizlaufs.

### **Thermogravimetrie**

Im Zuge der TGA-Untersuchungen wurde das Gerät TGA-DSC 1 der Firma METTLER TOLEDO verwendet. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 35 °C und 600 °C, wobei die Heizrate 10 K min<sup>-1</sup> betrug. Die Messungen wurden sowohl unter Stickstoff- sowie unter synthetischer Luft Atmosphäre durchgeführt. Die Auswertung der Thermogramme erfolgte mittels STARe Software 14.00.

### **Oxidationsinduktionszeit**

Entsprechend DIN EN ISO 11357-6:2013 erfolgte die Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit (*Oxidation Induction Time*, OIT) unter isothermen Bedingungen auf einer TGA-DSC 1 der Firma METTLER TOLEDO. [298] Nach der Einwaage von ~20 mg des Kunststoffgranulats in einen 100 µL Aluminium-Tiegel ohne Deckel wird die Probe unter einem Stickstoffstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> bei einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> aufgeschmolzen und equilibriert. Nach Ende der Aufheizphase wird die Atmosphäre auf synthetische Luft (50 mL min<sup>-1</sup>) umgestellt. Der OIT-Wert ergibt sich aus dem Onset des Oxidationsbeginns und wird unter Verwendung des Programms STARe Software 14.00 ermittelt. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt.

### **Transmissionselektronenmikroskop (TEM)**

Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem ZEISS EM 10 Elektronenmikroskop bei 60 kV durchgeführt. Die gezeigten Bilder wurden mit einer CCD-Kamera von TRS (Tröndle) aufgenommen. Die Kamerasteuerung erfolgte mithilfe der ImageSP-Software von TRS computergestützt. Für die Analyse der Polymorphologien wurden die zu untersuchenden 40 nm dünnen Polymerfilme mit Hilfe eines LEICA Ultracut UCT Ultramikrotoms bei Temperaturen von bis zu -70 °C aus einem Zugstab geschnitten und in der Folge mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) 3 min kontrastiert.

### **UV/VIS-Spektroskopie**

Zur spektroskopischen Untersuchung der antiradikalischen Wirksamkeit der im Zuge der Arbeit verwendeten Substanzen mittels des UV-aktiven 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl-Radikals wurde ein 2600i-Spektralphotometer von SHIMADZU verwendet. Die verwendeten Quarzküvetten wurden von HELMA ANALYTICS geliefert.

---

### **Schmelz-Volumenfließrate (MVR)**

Die Schmelze-Volumenfließrate (*Melt-Volume-Rate*, MVR) wurde mittels eines Schmelzindex-Prüfgeräts vom Typ MI-2 der Firma GÖTTFERT bestimmt. Entsprechend DIN EN ISO 1133-1 für Polypropylen erfolgte die Durchführung der Messung mit einer Prüflast von 2,16 kg bei 230 °C,<sup>[185]</sup> wobei eine Düse  $L/D = 8 \text{ mm}/2,095 \text{ mm}$  verwendet wurde. Für jede Messung wurden 5 g an Kunststoffgranulat als Probenmenge eingesetzt. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt.

### **Bruchmechanik (Bruchdehnung)**

Mechanik-Prüfungen an den hergestellten Zugprüfkörpern wurden mit einer zwickiLine Z2.5 Materialprüfmaschine des Herstellers ZWICK-ROELL durchgeführt. Nach dem Einspannen des Probekörpers in die pneumatischen Spannbacken wurde eine Vorkraft von 0,5 N angelegt und die Probe schließlich vermessen. Die zur Ermittlung der Bruchspannung eingestellte Prüfgeschwindigkeit betrug  $20 \text{ mm min}^{-1}$ . Es wurden für jeden mechanischen Test mindestens 3 Probekörper vermessen.

### **Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS)-Messung**

Für die Messung wurde ein Pyrolysator der Firma FRONTIER LAB verwendet. Die Pyrolyse-Zeit betrug 5 min bei einer Temperatur von 220 °C, wobei Helium-Atmosphäre (99,999 %) vorlag. Der Autosampler AS-1020E sowie die Cryotrap MJT-1030Ex stammen ebenfalls von der Firma FRONTIER LAB. Als Gaschromatographie-Massenspektrometer-System wurde das GCMS-QP2010 Plus der Firma SHIMADZU verwendet. Die verwendete Säule Ultra-Alloy 5 wurde von der Firma FRONTIER LAB geliefert. Als Auswertungssoftware wurde GCMSsolution (Version 2.70) genutzt.

### **Röntgenpulverdiffraktometrie-Messung**

Die Messung der pulverförmigen Probe, die auf Klebefilm präpariert wurde, erfolgte mittels eines Transmissionsdiffraktometers (Firma STOE & CIE, Darmstadt, Typ Stadi P). Als Strahlung wurde Kupfer- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet, die eine Wellenlänge von 154,056 pm aufweist. Ein Germanium(111)-Kristall diente als Monochromator. Ein ortsempfindlicher Detektor mit Zähl Elektronik wurde eingesetzt (Firma DECTRIS, Typ Mythen 1K). Das Programm WinXPow diente der Steuerung und Auswertung.

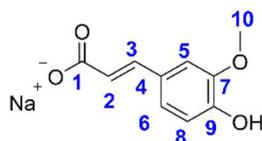
## **6.3. Vorbereitung der Reagenzien**

Azobis(isobutyronitril) wurde vor Verwendung in Methanol umkristallisiert. Stearylmethacrylat wurde vor der Verwendung in Tetrahydrofuran gelöst und über eine Chromatographiesäule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben, um den Inhibitor zu entfernen.

## 6.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 6.4.1. Synthese des Natriumferulats

Die Synthese des NaFas erfolgt entsprechend der Vorschrift von E. G. FERRER *et al.* mit leichten Modifikationen der Syntheseroute.<sup>[205]</sup>



In einem 500 mL-Dreihalskolben werden 12,06 g (1,00 Äq., 62,10 mmol) Ferulasäure unter leichtem Erwärmen in 115 mL Methanol in Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Anschließend wird im Stickstoff-Gegenstrom eine methanolische Natriumhydroxid-Lösung (2,63 g Natriumhydroxid in 50 mL Methanol) zur gelben Ferulasäure-Lösung gegeben. Dabei intensiviert sich die gelbe Farbe der Lösung. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur auf 40 °C erhöht und die Lösung über Nacht gerührt. Am folgenden Tag wird die gelbe Lösung in 1,5 L Aceton gegeben und der ausfallende gelbe Niederschlag 15 min im Fällungsmittel gerührt. Danach wird dieser abfiltriert und dreimal mit je 100 mL Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 90 °C werden 12,55 g des farblos-gelben Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 93,56 %.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 300 MHz):  $\delta$  = 7,29 (d, 1 H, 3-H); 7,07 (s, 1 H, 5-H); 7,02 (d, 1 H, 8-H); 6,82 (d, 1 H, 6-H); 6,34 (d, 1 H, 2-H); 3,83 (s, 3 H, 10-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 76 MHz):  $\delta$  = 176,13 (C-1); 147,66 (C-7); 147,31 (C-9); 141,10 (C-3); 127,43 (C-4); 122,13 (C-6); 121,26 (C-2); 115,63 (C-8); 110,73 (C-5); 55,74 (C-10) ppm.

|     |            |          |         |          |           |
|-----|------------|----------|---------|----------|-----------|
| EA: | gefunden:  | C: 52,89 | H: 4,66 | O: 31,40 | Na: 10,0  |
|     | berechnet: | C: 55,5  | H: 4,2  | O: 29,7  | Na: 10,60 |

### 6.4.2. Synthese des Zinkferulats

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Stickstoff-Zugang, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 15,00 g (1,00 Äq., 77,24 mmol) Ferulasäure in 650 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, das vorher entgast wurde. Danach werden 5,33 g (0,50 Äq., 38,57 mmol) Kaliumcarbonat im Stickstoff-Gegenstrom bei Raumtemperatur unter Rühren zugegeben, wobei es zu einem starken Aufschäumen der Reaktionsmischung kommt. In der Folge wird die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht, wobei sich eine leicht trübe, blass gelblich-bläuliche Lösung bildet. Nach einer Stunde wird die Temperatur der Reaktionsmischung auf 75 °C angehoben und es wird eine Lösung aus 50 mL destilliertem Wasser und

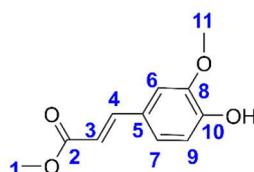
11,14 g (0,49 Äq., 37,45 mmol) Zinknitrat-Hexahydrat über den Tropftrichter zugegeben. Dabei fällt sofort ein farblos-gelber Feststoff aus. Die Suspension wird 1 h bei 100 °C gerührt. Der farblos-gelbe Feststoff wird heiß abfiltriert und anschließend nochmals in 90 mL destilliertem Wasser bei 100 °C suspendiert. Nach der Filtration wird der Feststoff in 100 mL Ethanol aufgenommen und 30 min bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der farblose Feststoff abfiltriert, bei 90 °C im Trockenschrank getrocknet und schließlich nochmals bei 90 °C im Hochvakuum getrocknet. Es werden 12,08 g eines farblosen Feststoffs erhalten.

|     |            |          |         |          |           |
|-----|------------|----------|---------|----------|-----------|
| EA: | gefunden:  | C: 50,12 | H: 3,87 | O: 27,1  | Zn: 19,9  |
|     | berechnet: | C: 50,27 | H: 3,76 | O: 27,83 | Zn: 18,20 |

IR (ATR,ν): 3403 (OH), 1640 (C=C), 1503 (COO<sup>-</sup>), 1409 (COO<sup>-</sup>), 1264 (aryl-O), 1030 (O-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.3. Synthese des Methylferulats

Die Synthese des Methylferulats erfolgt in Anlehnung an T.MASUDA *et al.* [299]



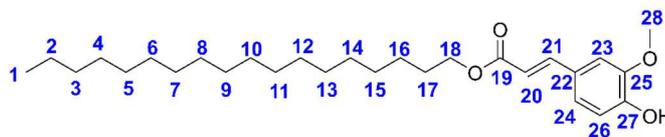
In einem 500 mL-Rundkolben werden 15,00 g (1,00 Äq., 77,24 mmol) Ferulasäure in 300 mL (95,77 Äq., 237,00 g, 7397,00 mmol) Methanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Anschließend werden 3,10 mL (0,75 Äq., 57,99 mmol) einer 95 %-igen Schwefelsäure zugegeben, wobei die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Die Lösung wird 3 h bei 70 °C erhitzt und nach dem Abkühlen in 375 mL Chloroform überführt. In der Folge wird die Lösung zweimal mit je 300 mL destilliertem Wasser und einmal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über 100 g Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform schließlich abdestilliert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden 14,03 g (67,39 mmol) eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 87,25 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7,63 (d, 1 H, 4-H); 7,02 (m, 2 H, 6+9-H); 6,91 (d, 1 H, 7-H); 6,30 (d, 1 H, 3-H); 6,14 (s, 1 H, 10-H); 3,88 (s, 3 H, 11-H); 3,78 (s, 3 H, 1-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ = 167,87 (C-2); 148,16 (C-8); 146,93 (C-10); 145,09 (C-4); 126,96 (C-5); 123,06 (C-7); 115,13 (C-9); 114,89 (C-3); 109,56 (C-6); 55,97 (C-11); 51,66 (C-1) ppm.

IR (ATR, $\nu$ ): 3329 (OH), 1678 (C=C), 1256 (aryl-O), 1029 (O-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.4. Synthese des Octadecylferulats



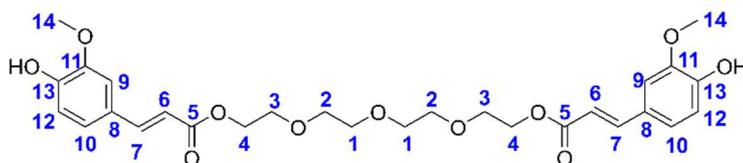
In einem ausgeheiztem 100 mL-Rundkolben mit aufgesetzter Kondensationsbrücke und Kühlfalle werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 17,00 g (1,00 Äq., 81,70 mmol) Ferulasäuremethylester und 24,31 g (1,10 Äq., 89,87 mmol) Stearylalkohol vorgelegt. Unter inerter Stickstoff-Atmosphäre wird das Reaktionsgemisch unter leichtem Rühren bei 95 °C aufgeschmolzen. Die Schmelze wird entgast und mit 0,81 g (0,04 Äq., 3,25 mmol) Dibutylzinnoxid (DBTO) im Stickstoffgegenstrom versetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 135 °C erhöht und ein Druck zwischen 200-800 mbar eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Stearylalkohol durch ein Erhöhen der Temperatur auf 145 °C und einer Reduktion des Drucks auf 1·10<sup>-3</sup> bar abdestilliert. Das Vakuum wird durch das Zuleiten von Stickstoff gebrochen und die leicht gelbliche Reaktionsschmelze auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird diese in Dichlormethan aufgenommen, mit Bleicherde (OPTIMUM 210FF) versetzt und 30 min refluxiert. Nach der Filtration über ein kurzes Silica-Pad wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird in Ethanol umkristallisiert. Es werden 27,28 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 74,81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 7,63 (d, 1 H, 21-H); 7,06 (m, 2 H, 23+26-H); 6,93 (d, 1 H, 24-H); 6,32 (d, 1 H, 20-H); 5,92 (s, 1 H, 27-H); 4,19 (t, 2 H, 18-H); 3,92 (s, 3 H, 28-H); 1,70 (quin, 2 H, 17-H); 1,26 (m, 30 H, 2-16-H); 0,88 (t, 3 H, 1-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz):  $\delta$  = 167,52 (C-19); 148,07 (C-25); 146,91 (C-27); 144,30 (C-21); 127,20 (C-22); 123,16 (C-24); 115,82 (C-26); 114,86 (C-20); 109,46 (C-23); 64,76 (C-18); 56,08 (C-28); 32,06 (C-3); 29,84 (C-4-15); 28,92 (C-17); 26,14 (C-16); 22,82 (C-2); 14,24 (C-1) ppm.

IR (ATR, $\nu$ ): 3387 (OH), 2916 (CH<sub>2</sub>), 2850 (CH<sub>3</sub>), 1714 (C=O), 1635 (C=C), 1263 (aryl-O), 1155 (C-O), 1031 (O-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.5. Synthese des Tetraethylglykoldiferulats



In einem ausgeheiztem 100 mL-Rundkolben mit aufgesetzter Kondensationbrücke und Kühlfalle werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 6,73 g (2,09 Äq., 32,34 mmol) Ferulasäuremethylester und 3,00 g (1,00 Äq., 15,45 mmol) Tetraethylglykol vorgelegt. Unter inerter Stickstoff-Atmosphäre wird das Reaktionsgemisch unter leichtem Rühren bei 95 °C aufgeschmolzen. Die Schmelze wird entgast und mit 0,17 g (0,04 Äq., 0,68 mmol) Dibutylzinnoxid (DBTO) im Stickstoffgegenstrom versetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 135 °C erhöht und ein Druck zwischen 200-800 mbar eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Ferulasäuremethylester durch ein Erhöhen der Temperatur auf 145 °C und einer Reduktion des Drucks auf 1·10<sup>-3</sup> bar abdestilliert. Das Vakuum wird durch das Zuleiten von Stickstoff gebrochen und die gelbliche Reaktionsschmelze auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird diese in Dichlormethan aufgenommen, mit Bleicherde (OPTIMUM 210FF) versetzt und 30 min refluxiert. Nach der Filtration über ein kurzes Silica-Pad wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es werden 4,32 g einer gelben, hochviskosen Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 51,20 %.

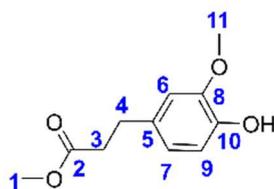
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7,63 (d, 2 H, 7-H); 7,00 (m, 4 H, 9+12-H); 6,90 (d, 2 H, 10-H); 6,32 (d, 2 H, 6-H); 6,02 (s, 2 H, 13-H); 4,32 (t, 4 H, 4-H); 3,89 (s, 6 H, 14-H); 3,76 (t, 4 H, 3-H); 3,68 (m, 8 H, 1+2-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ = 167,21 (C-5); 148,83 (C-11); 146,93 (C-13); 144,57 (C-7); 127,50 (C-8); 123,37 (C-10); 116,19 (C-6+C-12); 70,50 (C-1+C-2); 69,23 (C-3); 62,85 (C-4); 55,82 (C-14) ppm.

IR (ATR,ν): 3376 (OH), 2874 (CH<sub>2</sub>), 1699 (C=O), 1630 (C=C), 1265 (aryl-O), 1120 (C-O), 1028 (O-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.6. Hydrierung des Ferulasäuremethylesters

Die Hydrierung des Ferulasäuremethylesters erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von A.F. REANO *et al.*<sup>[139]</sup>

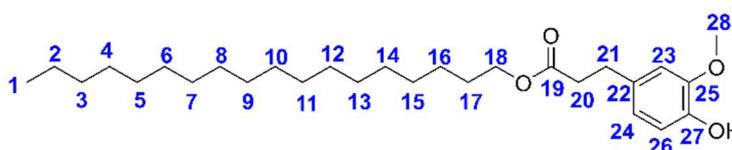


In einem ausgeheiztem 100 mL-Dreihalskolben werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 1,00 g (1,00 Äq., 4,81 mmol) Ferulasäuremethylester in 15 mL Essigsäureethylester gelöst, dreimal entgast und 10 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend werden 0,26 g (0,05 Äq., 0,24 mmol) Palladium auf Aktivkohle (10 Gew.-%) zugegeben, das Gemisch entgast und weitere 10 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. In der Folge wird die Stickstoffatmosphäre gegen eine Wasserstoffatmosphäre ausgewechselt, indem das Reaktionsgemisch erneut dreimal entgast und mit Wasserstoff gespült wird. Unter vorhandenem Wasserstoffdruckausgleich wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt und am folgenden Tag über Kieselgel mit einem aufgelegten Filterpapier filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 0,71 g einer klaren, transparenten Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 69,59 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,82$  (d, 1 H, 9-H); 6,70 (m, 2 H, 6+7-H); 5,85 (s, 1 H, 10-H); 3,86 (s, 3 H, 11-H); 3,67 (s, 3 H, 1-H); 2,88 (t, 2 H, 4-H); 2,60 (t, 2 H, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta = 173,98$  (C-2); 146,99 (C-8); 144,61 (C-10); 133,51 (C-5); 121,38 (C-7); 115,27 (C-9); 111,49 (C-6); 56,42 (C-11); 52,15 (C-1); 36,67 (C-3); 31,25 (C-4) ppm.

#### 6.4.7. Synthese des Octadecyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoats



In einem ausgeheiztem 100 mL-Rundkolben mit aufgesetzter Kondensationsbrücke und Kühlfalle werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 0,47 g (1,00 Äq., 2,24 mmol) Methyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoat und 0,65 g (1,07 Äq., 2,40 mmol) Stearylalkohol vorgelegt. Unter inerter Stickstoff-Atmosphäre wird das Reaktionsgemisch unter leichtem Rühren bei 95 °C aufgeschmolzen. Die Schmelze wird entgast und mit 0,02 g (0,04 Äq., 0,09 mmol) Dibutylzinnoxid (DBTO) im Stickstoffgegenstrom versetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 135 °C erhöht und ein Druck zwischen 200-800 mbar eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Stearylalkohol durch ein Erhöhen der Temperatur auf 145 °C

und einer Reduktion des Drucks auf  $1 \cdot 10^{-3}$  bar abdestilliert. Das Vakuum wird durch das Zuleiten von Stickstoff gebrochen und die leicht gelbliche Reaktionsschmelze auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird diese in Dichlormethan aufgenommen, mit Bleicherde (OPTIMUM 210FF) versetzt und 30 min refluxiert. Nach der Filtration über ein kurzes Silica-Pad wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es werden 0,45 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 42,10 %.

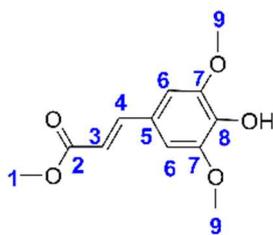
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,81$  (d, 1 H, 26-H); 6,71 (m, 2 H, 23+24-H); 5,49 (s, 1 H, 27-H); 4,06 (t, 2 H, 18-H); 3,87 (s, 3 H, 28-H); 2,88 (t, 2 H, 21-H); 2,59 (t, 2 H, 20-H); 1,59 (m, 2 H, 17-H); 1,26 (m, 30 H, 2-16-H); 0,88 (t, 3 H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta = 173,21$  (C-19); 146,55 (C-25); 144,17 (C-27); 132,67 (C-22); 120,99 (C-24); 114,46 (C-26); 111,06 (C-23); 64,79 (C-18); 55,99 (C-28); 36,90 (C-20); 32,07 (C-3); 30,89 (C-21); 29,84 (C-4-15); 28,79 (C-17); 26,05 (C-16); 22,83 (C-2); 14,25 (C-1) ppm.

IR (ATR, $\nu$ ): 3508 (OH), 2916 ( $\text{CH}_2$ ), 2849 ( $\text{CH}_3$ ), 1722 (C=O), 1269 (aryl-O), 1180 (C-O), 1027 (O- $\text{CH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.8. Synthese des Sinapinsäuremethylesters

Die Synthese des Sinapinsäuremethylesters erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von M. FUJITA *et al.*<sup>[300]</sup>



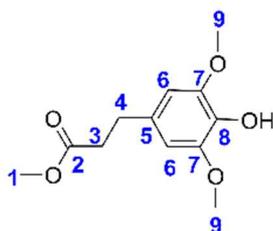
In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10,00 g (1,00 Äq., 44,60 mmol) Sinapinsäure in 100 mL (55,28 Äq., 79,00 g, 2465,67 mmol) Methanol vorgelegt und unter leichtem Erwärmen gelöst. Die Lösung wird mit einer katalytischen Menge an konzentrierter Schwefelsäure versetzt und anschließend 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung über Nacht nachgerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 7,16 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 67,43 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,60$  (d, 1 H, 4-H); 6,74 (s, 2 H, 6-H); 6,30 (d, 1-H, 3-H); 5,66 (s, 1 H, 8-H); 3,89 (s, 6 H, 9-H); 3,78 (s, 3 H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta = 167,67$  (C-2); 147,32 (C-7); 145,22 (C-4); 125,10 (C-5); 115,20 (C-3); 105,17 (C-6); 56,40 (C-9); 51,69 (C-1) ppm.

#### 6.4.9. Hydrierung des Sinapinsäuremethylesters

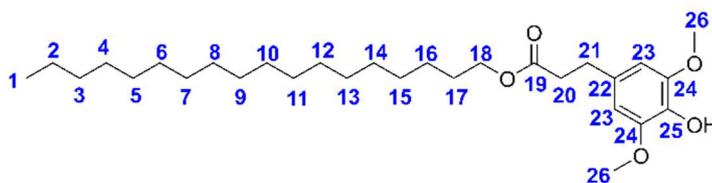
Die Hydrierung des Sinapinsäuremethylesters erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von A.F. REANO *et al.*<sup>[139]</sup>



In einem ausgeheiztem 500 mL-Dreihalskolben werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 1,00 g (1,00 Äq., 4,20 mmol) Sinapinsäuremethylester in 100 mL Essigsäureethylester gelöst, dreimal entgast und 10 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend werden 0,22 g (0,05 Äq., 0,20 mmol) Palladium auf Kohle (10 Gew.-%) zugegeben, das Gemisch entgast und weitere 10 min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. In der Folge wird die Stickstoffatmosphäre gegen eine Wasserstoffatmosphäre ausgewechselt, indem das Reaktionsgemisch erneut dreimal entgast und mit Wasserstoff gespült wird. Unter vorhandenem Wasserstoffdruckausgleich wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt und am folgenden Tag über Kieselgel mit einem aufgelegten Filterpapier filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 0,96 g einer klaren, transparenten Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 95,20 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,41$  (s, 2 H, 6-H); 5,42 (s, 1 H, 8-H); 3,85 (s, 6 H, 9-H); 3,66 (s, 3 H, 1-H); 2,87 (t, 2 H, 4-H); 2,59 (t, 2 H, 3-H) ppm.

#### 6.4.10. Synthese des Octadecyl 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanoats



In einem ausgeheiztem 100 mL-Rundkolben mit aufgesetzter Kondensationsbrücke und Kühlfalle werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 0,80 g (1,00 Äq., 3,33 mmol) Methyl 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanoat und 0,93 g (1,03 Äq., 3,44 mmol) Stearylalkohol vorgelegt. Unter inerter Stickstoff-Atmosphäre wird das Reaktionsgemisch unter leichtem Rühren bei 95 °C aufgeschmolzen. Die Schmelze wird entgast und mit 0,03 g (0,04 Äq., 0,12 mmol) Dibutylzinnoxid (DBTO) im Stickstoffgegenstrom versetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 135 °C erhöht und ein Druck zwischen 200-800 mbar eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Stearylalkohol durch ein Erhöhen der Temperatur auf 145 °C und einer Reduktion des Drucks auf 1·10<sup>-3</sup> bar abdestilliert. Das Vakuum wird durch das Zuleiten von Stickstoff gebrochen und die leicht gelbliche Reaktionsschmelze auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird diese in Dichlormethan aufgenommen, mit Bleicherde (OPTIMUM 210FF) versetzt und 30 min refluxiert. Nach der Filtration über ein kurzes Silica-Pad wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es werden 0,53 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 33,27 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 6,42 (s, 2 H, 23-H); 5,39 (s, 1 H, 25-H); 4,06 (t, 2 H, 18-H); 3,86 (s, 6 H, 26-H); 2,88 (t, 2 H, 21-H); 2,59 (t, 2 H, 20-H); 1,60 (m, 2 H, 17-H); 1,25 (m, 30 H, 2-16-H); 0,88 (t, 3 H, 1-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ = 173,12 (C-19); 147,11 (C-24); 133,27 (C-25); 131,85 (C-22); 105,05 (C-23); 65,20 (C-18); 56,37 (C-26); 36,48 (C-20); 32,05 (C-3); 31,37 (C-21); 29,83 (C-4-15); 28,78 (C-17); 26,04 (C-16); 22,81 (C-2); 14,23 (C-1) ppm.

IR (ATR,ν): 3446 (OH), 2916 (CH<sub>2</sub>), 2848 (CH<sub>3</sub>), 1726 (C=O), 1286 (aryl-O), 1176 (C-O), 1116 (O-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.11. Schützung von Eugenol mit Triethylsilan

Die Schützung des Eugenols erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift J. HEO *et al.*<sup>[241]</sup>



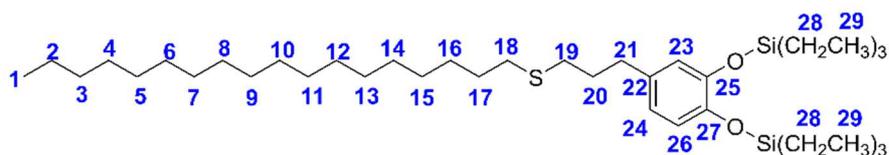
In einem ausgeheizten 250 ml-Dreihalskolben mit Septum, Rückflusskühler und einem Stickstoff-Zugang werden im Stickstoff-Gegenstrom zunächst 125 mg (0,002 Äq., 0,24 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran vorgelegt. In einem separaten 100 mL-Schlenkkolben werden 40,00 mL (2,02 Äq, 29,12 g, 250,43 mmol) Triethylsilan und 19 mL (1,00 Äq, 20,33 g, 123,81 mmol) Eugenol miteinander 10 min gerührt. Anschließend wird das Triethylsilan-Eugenol-Gemisch über ein Septum langsam mit einer Stickstoff-gespülten Spritze in den Dreihalskolben gegeben, wobei es zu einer starken Gas- und Hitzeentwicklung kommt. Die Reaktionsmischung nimmt in der Folge eine gelbe Farbe an, welche allerdings im Zuge des 5-stündigen Rührens bei Raumtemperatur wieder verschwindet. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wird das Reaktionsgemisch in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine neutrale Aluminiumoxid-Säule gegeben. Das Reaktionsgemisch wird einrotiert und Reste an noch vorhandenem Triethylsilan im Vakuum abdestilliert. Es werden 45,21 g einer leicht gelben Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 96,54 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 6,78 (d, 1 H, 8-H); 6,71 (m, 2 H, 5+6-H); 5,98 (m, 1 H, 2-H); 5,11 (d, 2 H, 1-H); 3,32 (d, 2 H, 3-H); 1,05 (t, 18 H, 11-H); 0,82 (q, 12 H, 10-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz):  $\delta$  = 146,74 (C-7); 145,14 (C-9); 137,95 (C-2); 133,24 (C-4); 121,48 (C-6); 121,10 (C-8); 120,41 (C-5); 39,63 (C-3); 6,79 (C-10); 5,26 (C-11) ppm.

### 6.4.12. Synthese des Triethylsilyl-geschützten 4-(3-Octadecylthio)propylbenzen-1,2-diols

Die Synthese des Triethylsilyl-geschützten 4-(3-octadecylthio)propylbenzen-1,2-diol erfolgt entsprechend der Vorschrift von H. WATANABE *et al.*<sup>[238]</sup>

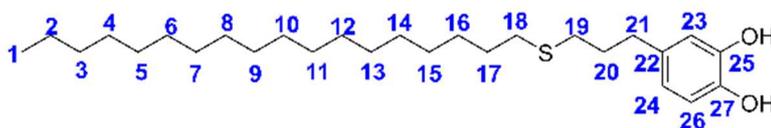


In einem 100 mL-Schlenkkolben werden 5,48 g (1,00 Äq., 19,12 mmol) Octadecanthiol in 7,00 g (0,97 Äq., 18,51 mmol) des Triethylsilyl-geschützten Eugenols gelöst. Das Reaktionsgemisch wird

mittels der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode einmal entgast und anschließend mit einer geringen Menge IRGACURE 819 im Stickstoff-Gegenstrom versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Rühren mit einer Wellenlänge von 366 nm unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch das Ziehen regelmäßiger Proben verfolgt. Nach 30 min ist bereits eine wesentliche Viskositätserhöhung erkennbar und nach 24 h ist die Reaktion abgeschlossen. Die Ausbeute beträgt 99,27 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,71$  (d, 1 H, 26-H); 6,64 (m, 2 H, 23+24-H); 2,59 (t, 2 H, 21-H); 2,49 (t, 4 H, 18+19-H); 1,85 (quin, 2 H, 20-H); 1,56 (quin, 2 H, 17-H); 1,26 (m, 30 H, 2-16-H); 0,99 (t, 18 H, 29-H); 0,89 (t, 3 H, 1-H); 0,76 (q, 12 H, 28-H) ppm.

#### 6.4.13. Entschützung zum 4-(3-Octadecylthio)propylbenzen-1,2-diol



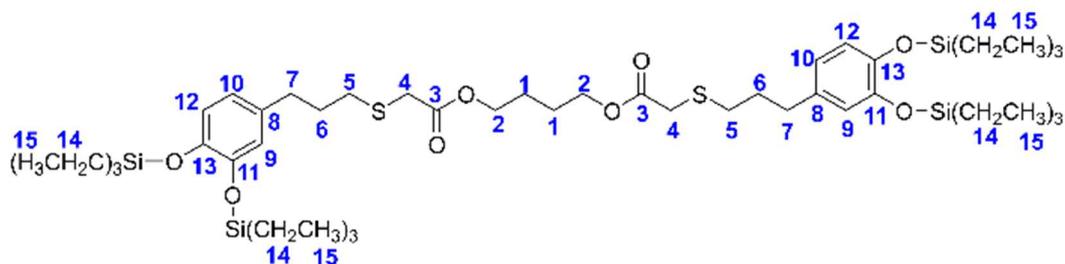
In einem 100 mL-Rundkolben werden 5,40 g (8,13 mmol) des Triethylsilan-geschützten 4-(3-Octadecylthio)propylbenzen-1,2-diol in 30 mL Ethanol gelöst. Anschließend werden 0,8 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben, wobei eine farblose Trübung auftritt, die in der Folge wieder verschwindet. Nach 3 h werden 10 mL destilliertes Wasser zur Lösung getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und schließlich in Methanol umkristallisiert. Es werden 3,36 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 94,63 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,76$  (d, 1 H, 26-H); 6,71 (s, 1 H, 23-H); 6,63 (d, 1 H, 24-H); 5,30 (s, 2 H, 25+27-H); 2,60 (t, 2 H, 21-H); 2,50 (t, 4 H, 18+19-H); 1,85 (quin, 2 H, 20-H); 1,57 (quin, 2 H, 17-H); 1,26 (m, 30 H, 2-16-H); 0,88 (t, 3 H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta = 143,56$  (C-25); 141,63 (C-27); 134,97 (C-22); 121,05 (C-24); 115,72 (C-23); 115,49 (C-26); 34,24 (C-21); 32,30 (C-20); 32,07 (C-18); 31,54 (C-19); 31,35 (C-3); 29,84 (C-4-17); 22,83 (C-2); 14,25 (C-1) ppm.

IR (ATR, $\nu$ ): 3318 (OH), 2915 ( $\text{CH}_2$ ), 2848 ( $\text{CH}_3$ ), 1472 (Ringschwingung Aromaten), 1287 (aryl-O), 729 (C-S)  $\text{cm}^{-1}$ .

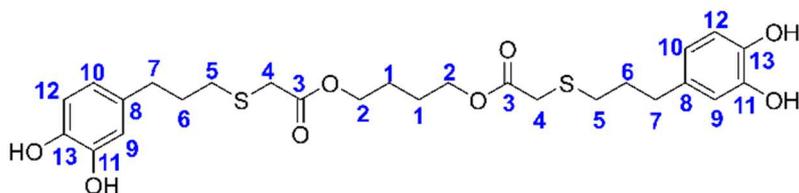
#### 6.4.14. Synthese des Triethylsilyl-geschützten Butan-1,4-diyl bis(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)acetat)s



In einem 100mL-Schlenkkolben werden 2,20 g (1,00 Äq., 9,23 mmol) 1,4-Butandiol *Bis*(thioglycolat) und 7,00 g (2,00 Äq., 18,51 mmol) des Triethylsilyl-geschützten Eugenols vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird mittels der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode einmal entgast und anschließend mit einer geringen Menge IRGACURE 819 im Stickstoff-Gegenstrom versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Rühren mit einer Wellenlänge von 366 nm unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch das Ziehen regelmäßiger Proben verfolgt. Nach 30 min ist bereits eine wesentliche Viskositätssteigerung erkennbar und nach 20 h ist die Reaktion abgeschlossen. Die Ausbeute beträgt 99,50 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,70$  (d, 2 H, 12-H); 6,63 (m, 4 H, 9+10-H); 4,15 (m, 4 H, 2-H); 3,20 (s, 4 H, 4-H); 2,59 (q, 8 H, 5+7-H); 1,86 (quin, 4 H, 6-H); 1,73 (m, 4 H, 1-H); 0,98 (t, 36 H, 15-H); 0,75 (q, 24 H, 14-H) ppm.

#### 6.4.15. Entschützung zum Butan-1,4-diyl bis(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)acetat)



In einem 100 mL-Rundkolben werden 1,74 g (1,75 mmol) des des Triethylsilyl-geschützten Butan-1,4-diyl bis(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)acetat) und 28 mL Ethanol vorgelegt. Anschließend werden 1,00 mL einer 1 M Salzsäure zugegeben, wobei eine farblose Trübung auftritt, die in der Folge wieder verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und am folgenden Tag mit 15 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 40 mL destilliertem Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und schließlich einrotiert. Der Rückstand wird

schließlich nochmals im Hochvakuum destilliert. Nach dem Abkühlen werden 0,67 g eines farblosen, wachsartigen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute beträgt 71,14 %.

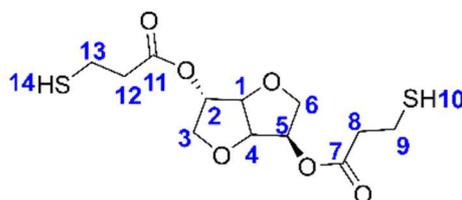
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta = 8,68$  (s, 2 H, 13-H); 8,59 (s, 2 H, 11-H); 6,63 (d, 2 H, 12-H); 6,55 (s, 2 H, 4-H); 6,43 (d, 2 H, 10-H); 4,06 (m, 4 H, 2-H); 3,31 (s, 4 H, 4-H); 2,50 (m, 8 H, 5+7-H); 1,74 (quin, 4 H, 6-H); 1,62 (m, 4 H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 76 MHz):  $\delta = 170,36$  (C-3); 145,09 (C-11); 143,32 (C-13); 132,15 (C-8); 119,00 (C-10); 115,80 (C-9); 115,55 (C-12); 64,25 (C-2); 33,43 (C-7); 32,91 (C-6); 31,37 (C-4); 30,57 (C-5); 24,78 (C-1) ppm.

IR (ATR, $\nu$ ): 3310 (OH), 2939 ( $\text{CH}_2$ ), 1710 (C=O), 1516 (Ringschwingung Aromaten), 1186 (aryl-O), 816 (C-S)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.16. Synthese des (3*R*,6*S*)-Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl bis(3-mercaptopropanoat)s

Die Synthese erfolgt entsprechend der Vorschrift von H. SEZER *et al.*<sup>[301]</sup>

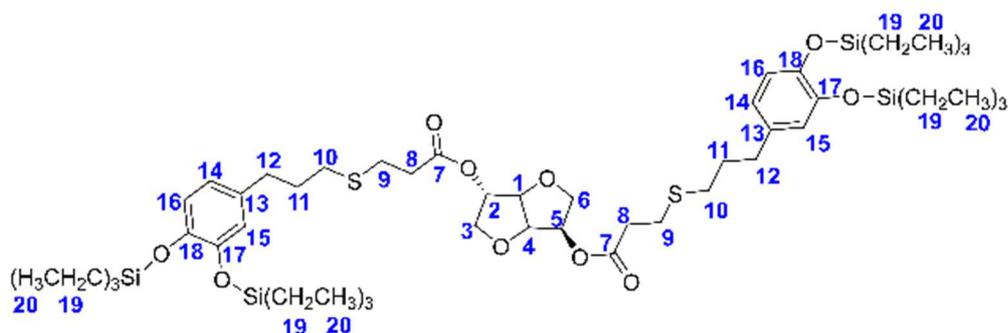


In einem 250 mL-Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 14,62 g (1,00 Äq., 100,04 mmol) Isosorbid, 19,20 mL (2,21 Äq., 23,42 g, 220,67 mmol) 3-Mercaptopropionsäure und 1,06 g (0,06 Äq., 5,57 mmol) *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 85 mL getrocknetem Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 24 h bei 130 °C refluxiert, wobei das entstehende Wasser aus dem Toluol/Wasser-Azeotrop permanent entfernt wird. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird es dreimal mit je 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel danach am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 28,63 g (88,90 mmol) eines dunkelroten Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 88,86 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5,19$  (m, 2 H, 2+5-H); 4,82 (m, 1 H, 4-H); 4,45 (m, 1 H, 1-H); 3,94 (m, 4 H, 3+6-H); 2,71 (m, 8 H, 8+9+12+13-H); 1,69 (m, 2 H, 10+14-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta = 171,48$  (C-7+11); 86,47 (C-4); 81,26 (C-1); 79,31 (C-5); 74,72 (C-2); 73,88 (C-6); 70,98 (C-3); 39,31 (C-12); 20,17 (C-13) ppm.

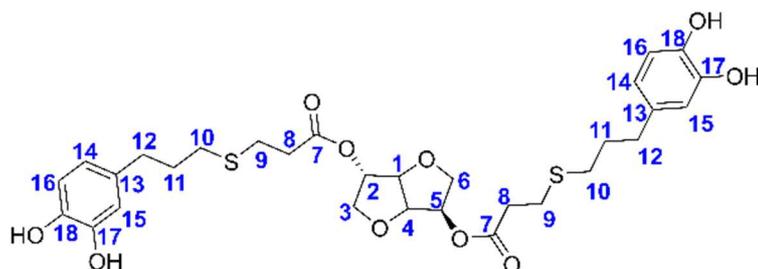
#### 6.4.17. Synthese des Triethylsilyl-geschützten (3*R*,6*S*)-Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)s



In einem 100 mL-Schlenkcolben werden 7,00 g (1,00 Äq., 21,72 mmol) Isosorbid bis-(3-mercapto)propanoat in 16,44 g (2,00 Äq., 43,46 mmol) des Triethylsilyl-geschützten Eugenols vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird mittels der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode einmal entgast und anschließend mit einer geringen Menge IRGACURE 819 im Stickstoff-Gegenstrom versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Rühren mit einer Wellenlänge von 366 nm unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt, wobei sich das Reaktionsgemisch nach und nach homogenisiert. Der Reaktionsfortschritt wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie durch das Ziehen regelmäßiger Proben verfolgt. Nach 24 h hat sich das Reaktionsgemisch homogenisiert und nach 240 h ist die Reaktion abgeschlossen. Die Ausbeute beträgt 99,26 %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,70$  (d, 2 H, 16-H); 6,62 (m, 4 H, 14+15-H); 5,22 (m, 2 H, 2+5-H); 4,81 (t, 1 H, 4-H); 4,48 (m, 1 H, 1-H); 3,97 (m, 4 H, 3+6-H); 2,78 (m, 16 H, 8+9+12+13-H); 1,83 (quin, 4 H, 11-H); 0,98 (t, 36 H, 20-H); 0,75 (q, 24 H; 19-H) ppm.

#### 6.4.18. Entschützung zum (3*R*,6*S*)-Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)



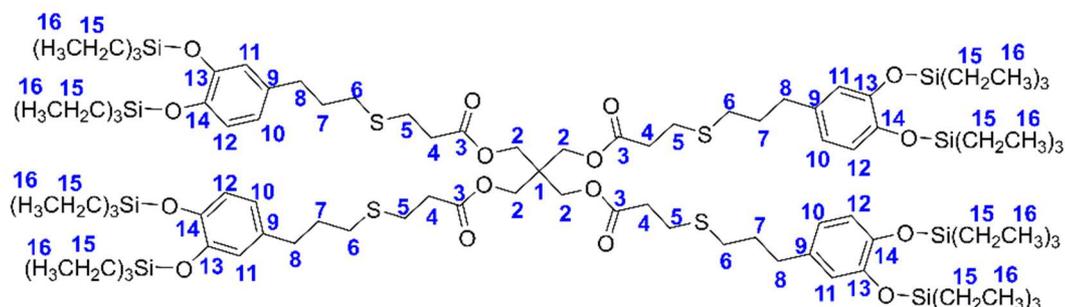
In einem 100 mL-Rundkolben werden 7,52 g (1,00 Äq., 6,97 mmol) des Triethylsilyl-geschützten (3R,6S)-Hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl *bis*(3-((3-(3,4-bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)propanoat)s und 30 mL Ethanol vorgelegt. Unter Rühren werden 3,0 mL 1 M Salzsäure zugegeben, wobei ein farbloser, voluminöser Niederschlag entsteht, der wieder in Lösung geht. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch in 40 mL destilliertes Wasser und 50 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 70 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organische Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Schließlich wird der Rückstand im Hochvakuum nochmals destilliert, sodass 2,93 g einer hochviskosen, rot-orangen Flüssigkeit erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 67,54 %.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz): δ = 8,67 (s, 2 H, 18-H); 8,58 (s, 2 H, 17-H); 6,60 (d, 2 H, 16-H); 6,55 (s, 2 H, 15-H); 6,43 (d, 2 H, 14-H); 5,06 (m, 2 H, 2+5-H); 4,76 (t, 1 H, 4-H); 4,40 (m, 1 H, 1-H); 3,85 (m, 4 H, 3+6-H); 2,69 (m, 4 H, 9-H); 2,62 (m, 4 H, 12-H); 2,50 (m, 8 H, 8+10-H); 1,72 (quin, 4 H, 11-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 76 MHz): δ = 170,81 (C-7); 145,02 (C-17); 143,24 (C-18); 132,18 (C-13); 118,92 (C-14); 115,72 (C-15); 115,47 (C-16); 85,42 (C-4); 80,40 (C-1); 77,67 (C-5); 73,86 (C-2); 72,43 (C-6); 70,17 (C-3); 34,32 (C-12); 33,40 (C-8); 31,66 (C-11); 30,47 (C-10); 26,17 (C-9) ppm.

IR (ATR,ν): 3379 (OH), 2927 (CH<sub>2</sub>), 1732 (C=O), 1518 (Ringschwingung Aromaten), 1185 (aryl-O), 1107 (C-O-C); 814 (C-S) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.19. Synthese des Triethylsilyl-geschützten 2,2-Bis((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl *bis*(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)s

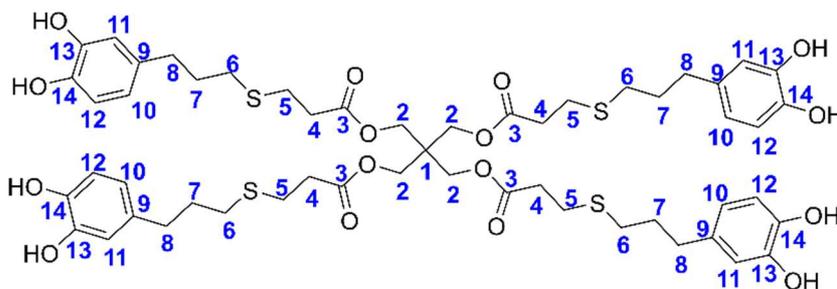


In einem 100 mL-Schlenkkolben werden 6,40 g (1,00 Äq., 13,10 mmol) Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) und 19,82 g (4,00 Äq., 52,40 mmol) des Triethylsilyl-geschützten Eugenols vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird mittels der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode einmal entgast und

anschließend mit einer geringen Menge IRGACURE 819 im Stickstoff-Gegenstrom versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Rühren mit einer Wellenlänge von 366 nm unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch das Ziehen regelmäßiger Proben verfolgt. Nach 30 min ist bereits eine wesentliche Viskositätserhöhung erkennbar und nach 48 h ist die Reaktion abgeschlossen. Die Ausbeute beträgt 99,87 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6,70$  (d, 4 H, 12-H); 6,63 (m, 8 H, 10+11-H); 4,16 (s, 8 H, 2-H); 2,74 (m, 8 H, 5-H); 2,60 (m, 24 H, 4+6+8-H); 1,84 (quin, 8 H, 7-H); 0,98 (t, 72 H, 16-H); 0,75 (q, 48 H; 15-H) ppm.

#### 6.4.20. Entschützung zum 2,2-Bis(((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)



In einem 100 mL-Rundkolben werden 3,02 g (1,00 Äq., 1,51 mmol) des Triethylsilyl-geschützten 2,2-Bis(((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoyl)oxy)methyl)propan-1,3-diyl bis(3-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)propanoat)s in 30 mL Ethanol vorgelegt. Unter Rühren werden 1,50 mL 1 M Salzsäure zugegeben, wobei ein farbloser, voluminöser Niederschlag entsteht, der wieder in Lösung geht. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch in 40 mL destilliertes Wasser und 50 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Schließlich wird der Rückstand im Hochvakuum nochmals destilliert, sodass 1,09 g einer hochviskosen, leicht gelben Flüssigkeit erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 66,33 %.

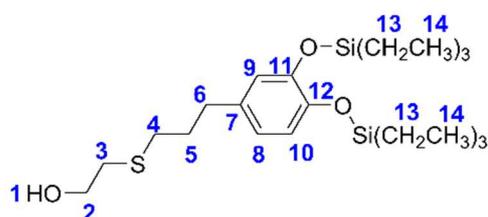
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz):  $\delta = 8,63$  (s, 8 H, 13+14-H); 6,64 (d, 4 H, 12-H); 6,56 (s, 4 H, 11-H); 6,43 (d, 4 H, 10-H); 4,13 (m, 8 H, 2-H); 2,69 (m, 8 H, 4-H); 2,60 (m, 8 H, 5-H); 2,50 (m, 16 H, 6+8-H); 1,71 (quin, 8 H, 7-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 76 MHz): δ = 171,16 (C-3); 145,16 (C-13); 143,37 (C-14); 132,34 (C-9); 119,05 (C-10); 115,87 (C-11); 115,61 (C-12); 62,34 (C-2); 34,45 (C-1+C-8); 33,57 (C-4); 31,17 (C-7); 30,60 (C-6); 26,33 (C-5) ppm.

IR (ATR,ν): 3375 (OH), 2926 (CH<sub>2</sub>), 1713 (C=O), 1517 (Ringschwingung Aromaten), 1184 (aryl-O), 813 (C-S) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.21. Thiol-en-Reaktion von Mercaptoethanol mit dem Triethylsilyl-geschützten Eugenol

Die Synthese des Methacrylat-Monomers erfolgt entsprechend H. WATANABE *et al.*<sup>[239]</sup>

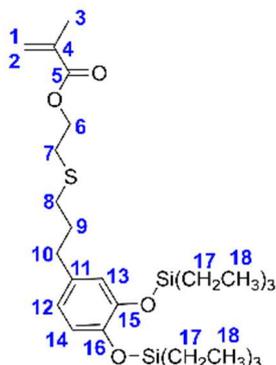


In einem 100 mL-Schlenkcolben werden 3,70 mL (1,00 Äq., 4,14 g, 53,03 mmol) Mercaptoethanol und 20,02 g (1,00 Äq., 52,93 mmol) des Triethylsilyl-geschützten Eugenols vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird mittels der *Freeze-Pump-Thaw*-Methode einmal entgast und anschließend mit einer geringen Menge IRGACURE 819 im Stickstoff-Gegenstrom versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch unter Rühren mit einer Wellenlänge von 366 nm unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch das Ziehen regelmäßiger Proben verfolgt. Nach 15 min ist bereits eine wesentliche Viskositätserhöhung erkennbar und nach 12 h ist die Reaktion abgeschlossen. Überschüssiges Mercaptoethanol wird durch Destillation im Vakuum entfernt. Die Ausbeute beträgt 99,87 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 6,73 (d, 1 H, 10-H); 6,65 (s, 1 H, 9-H); 6,63 (d, 1 H, 8-H); 3,70 (t, 2 H, 2-H); 2,71 (t, 2 H, 6-H); 2,61 (t, 2 H, 3-H); 2,51 (t, 2 H, 4-H); 2,44 (s, 1 H, 1-H); 1,87 (quin, 2 H, 5-H); 1,01 (t, 18 H, 14-H); 0,78 (q, 12 H, 13-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ = 146,58 (C-11); 144,96 (C-12); 134,42 (C-7); 121,28 (C-8); 120,84 (C-10); 120,32 (C-9); 60,35 (C-2); 35,23 (C-6); 34,00 (C-5); 31,30 (C-3); 30,88 (C-4); 6,71 (C-13); 5,20 (C-14) ppm.

## 6.4.22. Synthese des 2-((3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats

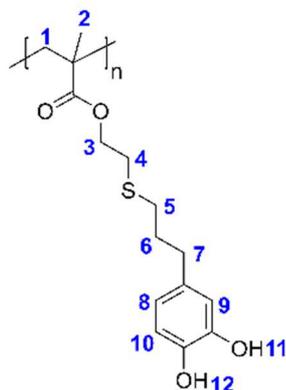


In einem ausgeheizten 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler, Stickstoffzugang und Septum werden 22,03 g (1,00 Äq., 48,28 mmol) 2-((3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethan-1-ol in 100 mL getrocknetem Chloroform unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Anschließend werden 10,10 mL (1,51 Äq., 7,37 g, 72,86 mmol) Triethylamin im Stickstoff-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wird im Eisbad 30 min gekühlt. Danach wird eine Lösung aus 5,10 mL (1,1 Äq., 5,54 g, 53,00 mmol) Methacryloylchlorid und 60 mL trockenem Chloroform langsam zugetropft. Nach der beendeten Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am folgenden Tag dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über eine neutrale Aluminiumoxid-Säule gegeben und das Lösungsmittel abrotiert. Es werden 13,54 g einer leicht gelben, viskosen Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 53,49 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 6,70 (d, 1 H, 14-H); 6,63 (m, 2 H, 12+13-H); 6,10 (s, 1 H, 1-H); 5,56 (s, 1 H, 2-H); 4,28 (t, 2 H, 6-H); 2,76 (t, 2 H, 7-H); 2,56 (m, 4 H, 8+10-H); 1,94 (s, 3 H, 3-H); 1,86 (quin, 2 H, 9-H); 0,99 (t, 18 H, 18-H); 0,75 (q, 12 H, 17-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta$  = 167,13 (5-C); 146,59 (C-15); 144,97 (C-16); 136,23 (C-4); 134,47 (C-11); 125,74 (C-1+2); 121,30 (C-12); 120,86 (C-14); 120,33 (C-13); 63,94 (C-6); 33,97 (C-10); 31,67 (C-9); 31,26 (C-8); 30,49 (C-7); 18,32 (C-3); 6,75 (C-17); 5,16 (C-18) ppm.

### 6.4.23. Synthese des Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s



In einem 100 mL-Schlenkkolben werden 10,00 g (1,00 Äq., 19,07 mmol) des 2-((3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats und 90 mg (0,03 Äq., 0,55 mmol) in Methanol umkristallisiertes Azobis(isobutyronitril) in 40 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird dreimal mittels *Freeze-Pump-Thaw*-Methode entgast und die Reaktionslösung anschließend unter Stickstoff-Atmosphäre auf 73 °C über Nacht erhitzt. Dabei ist nach 30 min eine deutliche Viskositäts-erhöhung zu erkennen. Am folgenden Tag wird der Kolben sofort in ein Eisbad überführt und das Polymer danach in 300 mL Methanol gefällt. Nach dem Trocknen wird das transparente Gel in 100 mL Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 3,00 mL 1 M Salzsäure versetzt. Durch das Ziehen von Proben und der anschließenden Fällung in *n*-Hexan wird der Grad der Desilylierung überprüft. Nach 48 h wird das Polymer schließlich in 400 mL *n*-Hexan gefällt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 80 °C werden 3,57 g eines farblos-beigen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz): δ = 8,59 (s, 2 H, 11+12-H); 6,63 (d, 1 H, 10-H); 6,56 (s, 1 H, 9-H); 6,41 (d, 1 H, 8-H); 4,01 (m, 2 H, 3-H); 2,69 (m, 2 H, 4-H); 2,50 (m, 4 H, 5+7-H); 2,05-1,57 (m, 3 H, 2-H); 1,42-0,25 (m, 4 H, 1+6-H) ppm.

IR (ATR,ν): 3364 (OH), 2926 (CH<sub>2</sub>), 1704 (C=O), 1517 (Ringschwingung Aromaten), 1148 (aryl-O), 813 (C-S) cm<sup>-1</sup>.

#### GPC

| M <sub>n</sub> [g/mol] | M <sub>w</sub> [g/mol] | Đ    |
|------------------------|------------------------|------|
| 11100                  | 28300                  | 2,54 |



## GPC

| $M_n$ [g/mol] | $M_w$ [g/mol] | $\bar{D}$ |
|---------------|---------------|-----------|
| 29500         | 75300         | 2,56      |

### 6.5. Spektrometrische Prüfung der antioxidativen Aktivität mittels des 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl-Radikals

Zur Bestimmung der antiradikalischen Wirksamkeit der synthetisierten sowie der als Referenz kommerziell erhältlichen phenolischen Strukturen werden UV/VIS-Untersuchungen mit dem UV-aktiven 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)-Radikal durchgeführt. Die Messungen erfolgen dabei in Anlehnung an die von K. ZHAN *et al.*, K. ZHENG *et al.* und W. BRAND-WILLIAMS *et al.* beschriebene Vorgehensweisen.<sup>[144,146,161]</sup> In einem Messkolben wird zunächst eine 0,91 mM ethanolische DPPH-Stammlösung aus 100 mL Ethanol und 36 mg DPPH hergestellt, die anschließend im Kühlschrank gelagert wird. Durch das Verdünnen der Stammlösung kann in der Folge die für die Messung genutzte DPPH-Arbeitslösung mit einer Konzentration von 91  $\mu$ M hergestellt werden. Die Herstellung der zu untersuchenden ethanolischen Antioxidans-Lösungen mit einer Konzentration von 2,5 mM erfolgt ebenfalls in Messkolben. Mittels Micropipette werden nun 2,97 mL der 91  $\mu$ M DPPH-Arbeitslösung in der Quarzküvette vorgelegt und die Absorption bei 515 nm für 12 min bei einer Akkumulationszeit von 0,1 s bestimmt. Nach ca. 1 min der zwölfminütigen Messdauer werden 30  $\mu$ L der 2,5 mM ethanolischen Antioxidans-Lösung zur DPPH-Lösung gegeben und die Lösung in der Küvette einmal mittels Micropipette durchmischt. Die Inhibierungseffizienz ergibt sich gemäß Gleichung 6.1 aus der Anfangsabsorption der ethanolischen DPPH-Lösung  $A_0$  und dem Absorptionswert der DPPH-Lösung  $t$  min nach Zugabe der ethanolischen Antioxidans-Lösung  $A_t$ . Entsprechend K. ZHAN *et al.* wird hier der Absorptionswert nach 2 min verwendet.<sup>[146]</sup> Es wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

$$\text{Inhibierungseffizienz [\%]} = \left[ \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \cdot 100 \quad (6.1)$$

### 6.6. Untersuchung der prozessstabilisierenden Eigenschaften mittels Mikroextrusion

Zur Untersuchung der schmelze- und prozessstabilisierenden Eigenschaften der Additive in Polypropylen und Polymilchsäure werden diese mittels des DSM Xplore 5cc Doppelschnecken-Mikroextruders der Firma XPLORE INSTRUMENTS BV compoundingiert. Zunächst werden hierzu 0,25 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% der Additive mit Polypropylen oder mit Polymilchsäure, welche vorher zur Entfernung von Restfeuchtigkeit über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde, in Schnappdeckelgläschen vermengt. Das Gesamtgewicht jedes Compounds beträgt 3000 mg. Additive mit niedrigen Schmelzpunkten bzw. niedrigen Glasübergangstemperaturen werden im Falle der Polypropylen-Compounds in Aceton oder Dichlormethan gelöst, anschließend mittels einer Spritze auf das Polymer aufgetragen und im

Vakuumtrockenschrank bei 30 °C über Nacht getrocknet. Im Falle der Polymilchsäure werden Additive, die als hochviskose Flüssigkeiten vorliegen, in Ethanol gelöst, ebenfalls per Spritze auf das Polymer aufgetragen und bei 80 °C über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Polypropylen-Compounds werden bei einer Barrel-Temperatur von 200 °C und einer Drehzahl von 200 rpm 30 min im Kreis geführt. Die Polymilchsäure-Compounds werden bei 200 °C und einer Drehzahl von 90 rpm 30 min im Mikroextruder untersucht. Während des Compoundierens im Extruder wird die vertikale Kraft und damit die Änderungen der Schmelzeigenschaften und -stabilität ermittelt. In Tabelle 6.1 ist ein Überblick über die Eigenschaften der für die Mikroextruder-Untersuchungen verwendeten Polymere gegeben.

**Tabelle 6.1:** Überblick über die Eigenschaften der für die Mikroextruder-Untersuchungen verwendeten Polymere.

|                | <b>Hersteller</b>                 | <b>Typ</b>    | <b>MVR</b>                                    |
|----------------|-----------------------------------|---------------|---|
| Polypropylen   | LyondellBasell<br>Industries N.V. | Moplen HF501N | 10 g 10 min <sup>-1</sup><br>(230 °C/2,16 kg) |
| Polymilchsäure | TotalEnergies Corbion             | Luminy L130   | 10 g 10 min <sup>-1</sup><br>(190 °C/2,16 kg) |

## 6.7. Einarbeitung und Probenpräparation

### 6.7.1. Compoundierung

Zur Bestimmung und Evaluation des stabilisierenden Effektes der synthetisierten Verbindungen im Kunststoff werden diese sowie die als Referenz verwendeten kommerziellen Standards in Polypropylen-Homopolymer eingearbeitet. Der Anteil an zugesetzten Additiven variiert dabei zwischen einem Gewichtsanteil von 0,25 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. Das Additiv wird Polypropylen in einem Zipper-Beutel zugegeben und durch intensives Schütteln mit diesem vermengt. In Anlehnung an das Vorgehen von H. BERGENUDD *et al.* werden Additive mit niedrigem Schmelzpunkt oder niedriger Glasübergangstemperatur in Dichlormethan oder Aceton gelöst und unter Rühren des Granulats auf das auf 50 °C vorgewärmte Polypropylen aufgetragen.<sup>[302]</sup> Zur vollständigen Evaporation des Lösungsmittels werden diese Compounds in Zipper-Beuteln über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 35 °C getrocknet. In Tabelle 6.2 sind die Eigenschaften des für die hergestellten Compounds verwendeten Polypropylens zusammengefasst.

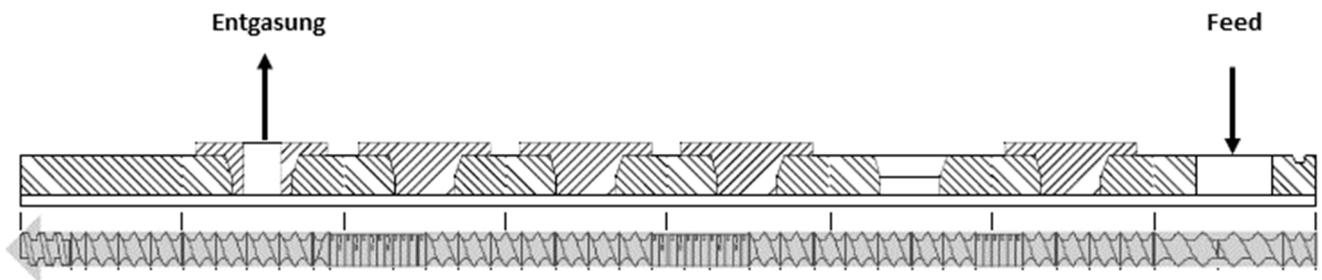
**Tabelle 6.2:**

Überblick über die Eigenschaften des für die Herstellung von Granulaten und Zugstäben verwendeten Polypropylens.

|              | Hersteller                        | Typ           | MVR   |
|--------------|-----------------------------------|---------------|---|
| Polypropylen | LyondellBasell<br>Industries N.V. | Moplen HP500N | 12 g 10 min <sup>-1</sup><br>(230 °C/2,16 kg) |

### 6.7.2. Extrusionsbedingungen

Die Compoundierung der additivierten Polymermischungen erfolgt mittels des Doppelschneckenextruders PROCESS 11 des Herstellers THERMO SCIENTIFIC™. Der Extruder verfügt über volumetrische Einschneckendosierer, eine Runddüse mit einem Durchmesser von 2 mm, eine Vakuumentgasung und zwei Feeder, wobei Feeder 1 das zu extrudierende Compound beinhaltet und Feeder 2 die Dosierung von Spülpolymer zwischen den verschiedenen Compounds erlaubt. Die Extrusion erfolgt bei einer Schneckendrehzahl von 200 min<sup>-1</sup>. Abbildung 6.1 veranschaulicht die im Zuge der Compoundierung verwendete Schneckenkonfiguration. Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über das für die Extrusion der Polypropylen-Compounds genutzte Temperaturprogramm des Extruders.



**Abbildung 6.1:**

Darstellung der für die Extrusion der Polypropylen-Compounds verwendete Schneckenkonfiguration im Doppelschnecken-Extruder.<sup>[303]</sup> Der Aufbau der Schnecke (von rechts nach links) sieht dabei eine hohe Gangbreite der Fördererlemente im Einzugsbereich vor und anschließend Förder- sowie Mischelemente. Nach dem dritten Mischelement folgt ein Linkselement, sodass eine Schmelzdruck-Absenkung vor der Entgasungszone erfolgt. Der Austrag findet über Schnecken-Abschlusselemente von niedriger Gangtiefe in der Druckaufbauzone statt.

**Tabelle 6.3:**

Überblick über das Temperaturprofil des Extruders, welches im Zuge der Extrusion der Polypropylen-Compounds verwendet wird.

| Matrix       | Einzug | Zone 1 | Zone 2 | Zone 3 | Zone 4 | Zone 5 | Zone 6 | Düse |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
|              | T [°C] |        |        |        |        |        |        |      |
| Polypropylen | 170    | 180    | 190    | 200    | 200    | 200    | 200    | 200  |

Der aus der Düse des Extruders austretende heiße Polymerschmelzestrang wird zunächst in einem Wasserbad gekühlt und nach dem Erstarren mittels eines VARICUT Strangpelletierers von THERMO SCIENTIFIC™ zu ca. 1 mm<sup>3</sup> Granulatkörnern granuliert.

---

### **6.7.3. Spritzgussbedingungen**

Die Herstellung von Zugprüfstäben für die Ermittlung mechanischer Kennwerte erfolgte an einer Mini-Spritzgussmaschine des Typus BABYPLAST 6/10P (CHRISTMANN KUNSTSTOFFTECHNIK GMBH). Die Zugprüfkörper werden dabei bei einer Massetemperatur von 210 °C und einer Werkzeugtemperatur von 40 °C aus den granulierten PP-Compounds produziert.

---

---

## 7. Abbildungs- und Schemataverzeichnis

---

### 7.1. Abbildungsverzeichnis

|                       |   |    |
|-----------------------|---|----|
| <b>Abbildung 1.1:</b> | Darstellung der Struktur des $\alpha$ -Tocopherols, welches ein Beispiel für ein Additiv auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist.....   | 2  |
| <b>Abbildung 2.1:</b> | Schematische Darstellung des Zeit-Oxidation-Verlaufs, welcher typisch für Autoxidationsreaktionen ist. Der sigmoidale Kurvenverlauf der Autoxidation ohne Vorhandensein von Initiatoren oder Antioxidantien ist in der Mitte (schwarz) gezeigt. Durch das Vorhandensein von Initiatoren kommt es zu einer wesentlichen Verkürzung der Induktionsperiode (rote Kurve), wohingegen in Gegenwart von Antioxidantien die Induktionsphase der Polymeroxidation verlängert wird. <sup>[12]</sup> .....  | 4  |
| <b>Abbildung 2.2:</b> | Darstellung der verschiedenen Taktizitäten des PPs.....   | 7  |
| <b>Abbildung 2.3:</b> | Darstellung einer möglichen Klassifizierung von Kunststoffstabilisatoren, welche sich in Antioxidantien, Alterungsinhibitoren und Lichtschutzmittel unterteilen lassen. Die Klasse der für diese Arbeit relevanten Antioxidantien lässt sich nochmals in primäre und sekundäre Antioxidantien einteilen. Zu den primären Antioxidantien gehören die H-Donoren und Alkylradikalfänger, wohingegen Hydroperoxidzersetzer zur Gruppe der sekundären Antioxidantien gezählt werden können. <sup>[65]</sup> .....  | 13 |
| <b>Abbildung 2.4:</b> | Darstellung des strukturellen Grundaufbaus eines sterisch gehinderten Amins, Hydroxylamins und eines 3-Aryl-Benzofuranons als typische Vertreter der Alkylradikalfänger. <sup>[6]</sup> .....   | 14 |
| <b>Abbildung 2.5:</b> | Darstellung des strukturellen Grundaufbaus des sekundären aromatischen Amins und des sterisch gehinderten Phenols als typische Vertreter der im Kunststoff eingesetzten H-Donoren. <sup>[6,66]</sup> .....  | 15 |
| <b>Abbildung 2.6:</b> | Überblick über die Strukturen verschiedener in Pflanzen vorkommender Flavonoide, deren antioxidative Wirkung in Kunststoffen nachgewiesen wurde. <sup>[23,24,133,136]</sup> .....   | 30 |
| <b>Abbildung 2.7:</b> | Ausschnitt aus den von F. ALLAIS patentierten Polyphenolen, welche durch die Oligomerisierung der jeweiligen Bis- und Trisphenole unter Verwendung des Enzyms Laccase synthetisiert wurden. <sup>[140]</sup> .....  | 34 |
| <b>Abbildung 2.8:</b> | Darstellung der Zeit-Wärmestrom-Kurve für das statische DSC-Verfahren in Anlehnung an EHRENSTEIN. <sup>[28]</sup> $t_{U1}$ ist dabei die Umschaltzeit auf konstante Temperatur, während $t_{U2}$ die Umschaltzeit von Inertgas auf synthetische Luft darstellt. Der OIT-Wert ist die Zeitspanne zwischen dem Einleiten der synthetischen Luft ( $t_{U2}$ ) und dem <i>Onset</i> der Oxidation. ....   | 39 |
| <b>Abbildung 2.9:</b> | Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms eines teilkristallinen Thermoplastes unter der Angabe der verschiedenen Bereiche. 1 ist der linear-elastische Bereich, 2 ist der linear-viskoelastische Bereich, 3 ist der nichtlinear-viskoelastische Bereich, 4 ist der Einschnürbereich, 5 ist das stationäre plastische Fließen, 6 ist der Bruch, also das ultimative Versagen. Die Dehnung beim Erreichen der Bruchspannung ist die Bruchdehnung $\epsilon_B$ und die Spannung bei Eintreten des Bruchs ist die Bruchspannung $\sigma_B$ . <sup>[189,191]</sup> ..... | 41 |

|                        |  |
|------------------------|--|
| <b>Abbildung 4.1:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von NaFa in $\text{D}_2\text{O}$ als Lösungsmittel, welches nach der Syntheseroute in Schema 4.1 erhalten wurde. ....48   |
| <b>Abbildung 4.2:</b>  | IR-Spektrum des synthetisierten ZnFas, wobei die breite Bande bei einer Wellenzahl auf $3403\text{ cm}^{-1}$ auf das Vorhandensein der phenolischen Hydroxy-Gruppe hinweist, welche entscheidend für die radikalinhibierende Wirkung von Stabilisatoren ist. 49  |
| <b>Abbildung 4.3:</b>  | Gegenüberstellung des Röntgenpulverdiffraktogramms von ZnFa (schwarz) gegen Diffraktogramme möglicher kristalliner Verunreinigungen (rot) wie Ferulasäure (a), oben links) <sup>[210]</sup> , Zinknitrat-Hexahydrat (b), oben rechts) <sup>[211]</sup> Kaliumnitrat (c), unten links) <sup>[212]</sup> und gegen Kaliumcarbonat (d), unten rechts). <sup>[213]</sup> .....50                           |
| <b>Abbildung 4.4:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von TegFa, welches mittels einer Umesterungsreaktion aus Tetraethylenglykol mit Ferulasäuremethylester hergestellt wird. ....52   |
| <b>Abbildung 4.5:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Octadecyl 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionat-Esters als hydriertes strukturelles Analogon zum Ferulasäureoctadecylester.....53  |
| <b>Abbildung 4.6:</b>  | Darstellung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Catechol-Thioethers, der aus Octadecylmercaptan als eingesetztes Thiol synthetisiert wurde.....56  |
| <b>Abbildung 4.7:</b>  | Darstellung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des mittels der in Schema 4.6 synthetisierten PMMEug-Homopolymers in $\text{DMSO-}d_6$ als Lösungsmittel. Neben den Signalen des makromolekularen Produktes ist noch ein Wasser-Signal bei 3,33 ppm zu erkennen, welcher auf das Lösungsmittel $\text{DMSO-}d_6$ zurückzuführen ist. ....59  |
| <b>Abbildung 4.8:</b>  | Darstellung der aus GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilung des synthetisierten Homopolymers mit Catechol-Thioether-Seitenketten.....60   |
| <b>Abbildung 4.9:</b>  | Darstellung der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der zu verschiedenen Zeitpunkten gezogenen Proben während der freien radikalischen Polymerisation des Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats. Die Spektren zeigen, dass die vinylischen Protonen des Methacrylats a und b zwischen 5,5-6,5 ppm im Zuge der Polymerisation abreagieren, woraus der Umsatz ermittelt werden kann. ....61 |
| <b>Abbildung 4.10:</b> | Auftragung des aus den $^1\text{H}$ -NMR-Spektren berechneten Umsatzes U gegen die Reaktionsdauer.....62   |
| <b>Abbildung 4.12:</b> | Darstellung der aus GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilung des synthetisierten PSMM-co-PMMEug-Copolymers. ....64   |
| <b>Abbildung 4.11:</b> | Darstellung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisierten Poly(stearylmethacrylat-co-2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s. Neben den Signalen des makromolekularen Produktes ist noch ein Wasser-Signal bei 5,00 ppm zu erkennen, welcher auf das Lösungsmittel Pyridin- $d_5$ zurückzuführen ist. ....63                       |
| <b>Abbildung 4.13:</b> | Darstellung der unter Stickstoff-Atmosphäre erhaltenen TGA-Kurven der verschiedenen organischen und anorganischen Ferulasäurederivate. ....69  |
| <b>Abbildung 4.14:</b> | Darstellung der unter Stickstoff-Atmosphäre erhaltenen TGA-Kurven der verschiedenen nieder- sowie makromolekularen Catechol-Thioether. ....69  |

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>Abbildung 4.15:</b> | Darstellung der ethanolischen DPPH-Lösung ( $V_{\text{DPPH}}=2,97 \text{ mL}$ ; $c_{\text{DPPH}}=91 \mu\text{M}$ ) vor (links) und 2 min nach der Zugabe der ethanolischen Lösung einiger der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Antioxidantien ( $V_{\text{AO}} = 30 \mu\text{L}$ ; $c_{\text{AO}} = 2,5 \text{ mM}$ ). .....71                           |
| <b>Abbildung 4.16:</b> | Darstellung der normierten und gemittelten Entfärbungskinetik-Kurven nach der Zugabe der ethanolischen Antioxidans-Lösung ( $c_{\text{AO}} = 2,5 \text{ mM}$ ; $V_{\text{AO}} = 30 \mu\text{L}$ ) zur DPPH-Lösung ( $V_{\text{DPPH}} = 2,97 \text{ mL}$ ; $c_{\text{DPPH}} = 91 \mu\text{M}$ ).....72   |
| <b>Abbildung 4.17:</b> | Darstellung der aus den UV/VIS-Kurven berechneten prozentualen Inhibierungseffizienz der verschiedenen synthetisierten Ferulasäure- und Catechol-Thioether-Derivate nach 2 min. Als Referenz wurde die Inhibierungseffizienz der kommerziell eingesetzten phenolischen Stabilisatoren AO-3, AO-18, AO-25 und Tocopherol nach 2 min ebenfalls bestimmt. ....72 |
| <b>Abbildung 4.18:</b> | Darstellung der normierten und gemittelten Entfärbungskinetik-Kurven nach der Zugabe der ethanolischen Zimtsäureoctadecylester-Derivat-Lösung ( $c_{\text{AO}}=2,5 \text{ mM}$ ; $V_{\text{AO}}=30 \mu\text{L}$ ) zur DPPH-Lösung ( $V_{\text{DPPH}} = 2,97 \text{ mL}$ ; $c_{\text{DPPH}} = 91 \mu\text{M}$ ).....75   |
| <b>Abbildung 4.19:</b> | Darstellung der aus den UV/VIS-Kurven berechneten prozentualen Inhibierungseffizienz der verschiedenen synthetisierten Zimtsäureoctadecylester-Derivate nach 2 min.....75   |
| <b>Abbildung 4.20:</b> | Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalten nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PP-Compounds mit 0,5 Gew.-%. ....79   |
| <b>Abbildung 4.21:</b> | Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalten nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PP-Compounds mit 0,25 Gew.-% Methionin und 0,25 Gew.-% eines Ferulasäure-Derivats. ....81   |
| <b>Abbildung 4.22:</b> | Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalten nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PLA-Compounds mit 0,3 Gew.-% Stabilisator. ....83   |
| <b>Abbildung 4.23:</b> | Auftragung der aus den Mikroextruder-Versuchen ermittelten prozentualen Krafterhalten nach Extrusionsdauern von 10 min, 20 min und 30 min für die verschiedenen PP-Compounds mit 0,5 Gew.-% an einem Zimtsäurederivat. ....85   |
| <b>Abbildung 4.24:</b> | Darstellung der OIT-Ergebnisse der in PP eingearbeiteten Verbindungen bei einer Temperatur von 220 °C.....86  |
| <b>Abbildung 4.25:</b> | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.-% PMMEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate $f$ ermittelt werden.....88                     |
| <b>Abbildung 4.26:</b> | MVR-Werte (2,16 kg/230 °C) der PP-Compounds, in welche die synthetisierten Ferulasäure-Derivate eingearbeitet wurden, während der Ofenalterung bei 150 °C. ....91   |

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>Abbildung 4.27:</b> | MVR-Werte (2,16 kg/230 °C) der PP-Compounds, in welche die synthetisierten nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether eingearbeitet wurden, während der Ofenalterung bei 150 °C. ....91  |
| <b>Abbildung 4.28:</b> | Auftragung der aus Zugprüfungen bestimmten normierten Bruchdehnung gegen die Alterungsdauer während einer Ofenalterung bei 150 °C. Es wurden PP-Zugprüfkörper untersucht, in welche verschiedene synthetisierte organische und anorganische Ferulate sowie deren Kombination mit der Aminosäure Methionin eingearbeitet wurden.....93   |
| <b>Abbildung 4.29:</b> | Auftragung der aus Zugprüfungen bestimmten normierten Bruchdehnung gegen die Alterungsdauer während einer Ofenalterung bei 150 °C. Es wurden PP-Zugprüfkörper untersucht, in welche die verschiedenen synthetisierte nieder- und makromolekularen Catechol-Thioether eingearbeitet wurden. ....93   |
| <b>Abbildung 4.30:</b> | Darstellung der Struktur des Squalans, welches eine literaturbekannte, flüssige PP-Modellsubstanz darstellt. <sup>[275,276,278]</sup> .....95   |
| <b>Abbildung 4.31:</b> | Darstellung der Löslichkeitsversuche der verschiedenen Catechol-Thioether und des Octadecylferulats FaSa in der Modellsubstanz Squalan. Die Verbindungen wurden zu 0,5 Gew.-% zu Squalan gegeben und anschließend unter Rühren und Erwärmen Löslichkeitsversuche unternommen. ....95  |
| <b>Abbildung 4.32:</b> | Ausschnitt aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des OcdmEugs in einem Bereich zwischen 2,00-7,30 ppm. ....96   |
| <b>Abbildung 4.33:</b> | Ausschnitt aus den <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der erhaltenen Abbauprodukte, die mit Aceton aus den im Umluftofen bei 150 °C gelagerten Squalan-Proben extrahiert werden konnten. Es wurden dabei Abbauprodukte nach Alterungsdauern von 24 h, 48 h und 72 h extrahiert. ....97   |
| <b>Abbildung 4.34:</b> | Darstellung der bei 150 °C im Umluftofen gelagerten Squalan-Proben, in welchen 0,5 Gew.-% OcdmEug gelöst wurden, nach 24 h, 48 h und 72 h Alterungsdauer. 99  |
| <b>Abbildung 4.35:</b> | Gegenüberstellung des IR-Spektrums des OcdmEug (schwarze IR-Banden) gegen das Spektrum des rot-braunen Produktes (rote IR-Banden), welches im Squalan nach einer Alterungsdauer von 72 h bei 150 °C während der Lagerung im Umluftofen ausfällt. ....99   |
| <b>Abbildung 4.36:</b> | Gegenüberstellung der <sup>1</sup> H-Hochtemperatur-NMR-Messungen der PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcdmEug, welche 0 h (A), 24 h (B), 48 h (C) und 96 h (D) bei 150 °C im Umluftofen gelagert wurden. ....101  |
| <b>Abbildung 4.37:</b> | Darstellung des Vernetzungsproduktes, welches beim Lösen des 96 h bei 150 °C gealterten PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% OcdmEug in Tetrachlorethan zurückbleibt. ....102  |
| <b>Abbildung 4.38:</b> | Transektronenmikroskop-Aufnahmen eines 40 nm dicken Dünnschnittes eines Zugstabs, in welchen 0,5 Gew.-% des monofunktionellen OcdmEug eingearbeitet wurden. Der Dünnschnitt wurde nach dem Schneiden 3 min lang mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) angefärbt. Die durchschnittliche Größe der dunklen Additivphasen beträgt 72,75 nm ± 23,14 nm. ....105 |

|                        |   |     |
|------------------------|---|-----|
| <b>Abbildung 4.39:</b> | Transelectronenmikroskop-Aufnahme eines 40 nm dicken Dünnschnittes eines Zugstabs, in welchen 0,5 Gew.-% des bifunktionellen IsoSHEug eingearbeitet wurden. Der Dünnschnitt wurde nach dem Schneiden 3 min lang mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) angefärbt. Die durchschnittliche Größe der dunklen Additivphasen beträgt 90,86 nm ± 86,53 nm.<br>.....  | 105 |
| <b>Abbildung 4.40:</b> | Transelectronenmikroskop-Aufnahme eines 40 nm dicken Dünnschnittes eines Zugstabs, in welchen 0,5 Gew.-% des polymeren Stabilisators PMMEug eingearbeitet wurden. Der Dünnschnitt wurde nach dem Schneiden 3 min lang mit Rutheniumtetroxid (0,5 %ige Lösung in Wasser, stabilisiert) angefärbt. Die durchschnittliche Größe der dunklen Additivphasen beträgt 29,61 nm ± 9,39 nm.<br>.....   | 106 |
| <b>Abbildung 4.41:</b> | Darstellung der aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Größenverteilung der drei Stabilisatorphasen in einer Polypropylen-Matrix, wobei die drei Stabilisatoren jeweils zu 0,5 Gew.-% in das PP eingearbeitet wurden.....  | 107 |
| <b>Abbildung 6.1:</b>  | Darstellung der für die Extrusion der Polypropylen-Compounds verwendete Schneckenkonfiguration im Doppelschnecken-Extruder in Anlehnung an THERMO FISHER SCIENTIFIC. <sup>[304]</sup> Der Aufbau der Schnecke (von rechts nach links) sieht dabei eine hohe Gangbreite der Fördererlemente im Einzugsbereich vor und anschließend Förder- sowie Mischelemente. Nach dem dritten Mischelement folgt ein Linkelement, sodass eine Schmelzedruck-Absenkung vor der Entgasungszone erfolgt. Der Austrag findet über Schnecken-Abschlusselemente von niedriger Gangtiefe in der Druckaufbauzone statt..... | 137 |
| <b>Abbildung 10.1:</b> | Chromatogramm aus der Py-GC/MS-Messung des Natriumferulats bei 220 °C..   | 161 |
| <b>Abbildung 10.2:</b> | Massenspektrum des Peaks 1 des Chromatogramms in Abbildung 9.1 bei 1,57 min und darunter das Referenzspektrum von CO <sub>2</sub> (96% Übereinstimmung). .....  | 161 |
| <b>Abbildung 10.3:</b> | Massenspektrum des Peaks 2 des Chromatogramms in Abbildung 9.1 bei 2,04 min (oben) und darunter das Referenzspektrum von Wasser (97% Übereinstimmung).<br>.....   | 161 |
| <b>Abbildung 10.5:</b> | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% OcdmEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate f ermittelt werden.....   | 162 |
| <b>Abbildung 10.4:</b> | Massenspektrum des Peaks 3 des Chromatogramms in Abbildung 9.1 bei 10,9 min (oben) und darunter das Referenzspektrum von 2-Methoxy-4-vinylphenol (91% Übereinstimmung).....   | 162 |
| <b>Abbildung 10.6:</b> | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% BdBtgEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate f ermittelt werden.....  | 163 |

|                         |  |     |
|-------------------------|--|-----|
| <b>Abbildung 10.7:</b>  | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% IsoSHEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate $f$ ermittelt werden.....       | 163 |
| <b>Abbildung 10.8:</b>  | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% PeEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate $f$ ermittelt werden.....          | 164 |
| <b>Abbildung 10.9:</b>  | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% PSMM-co-PMMEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate $f$ ermittelt werden..... | 164 |
| <b>Abbildung 10.10:</b> | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% AO-25 bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate $f$ ermittelt werden.....          | 165 |
| <b>Abbildung 10.11:</b> | Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% AO-3 bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate $f$ ermittelt werden.....           | 165 |
| <b>Abbildung 10.12:</b> | MVR-Werte (2,16 kg/230 °C) der PP-Compounds, in welche kommerziellen AO-3 und AO-25 eingearbeitet wurden., während der Ofenalterung bei 150 °C. ....   | 166 |
| <b>Abbildung 10.13:</b> | Auftragung der aus Zugprüfungen bestimmten normierten Bruchdehnung gegen die Alterungsdauer während einer Ofenalterung bei 150 °C. Es wurden PP-Zugprüfkörper untersucht, in welche die kommerziell erhältlichen Stabilisatoren AO-3 und AO-25 eingearbeitet wurden.....   | 166 |
| <b>Abbildung 10.14:</b> | Gegenüberstellung der <sup>1</sup> H-Hochtemperatur-NMR-Spektren des grundstabilisierten PP, das 0 h (A) und 48 h bei 150 °C im Umluftofen gelagert wurde. Beide Spektren wurden bei 110 °C unter Stickstoff-Atmosphäre in Tetrachlorethan aufgenommen. ....   | 167 |

## 7.2. Schemataverzeichnis

|                    |  |   |
|--------------------|--|---|
| <b>Schema 2.1:</b> | Schematische Darstellung der verschiedenen radikalischen Reaktionen, die im Laufe der Autoxidation von Polymeren ablaufen. Die stattfindenden Kettenreaktionen lassen sich in Initiierung, Kettenwachstum, Kettenverzweigung und Kettenabbruch untergliedern. <sup>[6]</sup> ..... | 5 |
| <b>Schema 2.2:</b> | Schematische Darstellung der Autoxidation von Polymeren als zyklischer Prozess, wobei sich die Geschwindigkeit der Abbaureaktion beim Durchlaufen jedes Zyklus infolge der steigenden Radikalkonzentration wesentlich erhöht. <sup>[6]</sup> .....                                 | 6 |

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Schema 2.3:</b>  | Darstellung der im Zuge des thermo-oxidativen Abbaus von PP auftretenden $\beta$ -Spaltungsreaktionen, die sowohl bei gebildeten Makroalkylradikalen (oben) als auch bei vorhandenen Alkoxyradikalen (unten) auftreten können. <sup>[6,38]</sup> .....8  |
| <b>Schema 2.4:</b>  | Schematische Darstellung des mechanistischen Erklärungsansatzes für die Persäurenbildung nach S.M.THORNBERG <i>et al.</i> , die entsprechend verantwortlich für Selbstbeschleunigung der thermo-oxidativen Alterung des PPs ist. <sup>[39-41]</sup> .....9   |
| <b>Schema 2.5:</b>  | Schematische Darstellung möglicher intramolekularer Reaktionen, die im Zuge des thermo-oxidativen Abbaus des PPs eine entscheidende Rolle spielen. <sup>[43,44]</sup> .....10  |
| <b>Schema 2.6:</b>  | Überblick über die verschiedenen Synthesemöglichkeiten zur Herstellung von hochmolekularem PLA mit einem Molekulargewicht oberhalb von 100000 Da. <sup>[55,57]</sup> .....11   |
| <b>Schema 2.7:</b>  | Darstellung des thermo-oxidativen Abbaus der Polymilchsäure in Anlehnung an die Literatur. <sup>[61,65]</sup> .....12  |
| <b>Schema 2.8:</b>  | Darstellung der von D. RASSELET <i>et al.</i> postulierten $\beta$ -Spaltungsreaktionen, welche im Falle der Reaktionen 1 und 3 zu der beobachteten Abnahme des Molekulargewichts während der thermo-oxidativen Alterung des PLAs führen. <sup>[61,65]</sup> .....12   |
| <b>Schema 2.9:</b>  | Darstellung der prinzipiellen Wirkungsweise von H-Donoren (In-H). <sup>[6]</sup> .....14   |
| <b>Schema 2.10:</b> | Darstellung der Wirkungsweise eines Hydroperoxidzersetzers am Beispiel eines Thiodipropionatesters. <sup>[6]</sup> .....16   |
| <b>Schema 2.11:</b> | Darstellung der Wirkungsweise des Schwefeldioxids, das ein Oxidationsprodukt der als Hydroperoxidzersetzer in Kunststoffen eingesetzten Thioether ist. Schwefeldioxid kann sowohl als Pro- als auch als Antioxidans auftreten. <sup>[72,73]</sup> .....17  |
| <b>Schema 2.12:</b> | Darstellung der prinzipiellen Wirkungsweise phenolischer Antioxidantien. Durch die Übertragung des Wasserstoff-Atoms auf das im Zuge der Autoxidation von Kunststoffen gebildete Peroxyradikal kommt es zur Bildung eines stabilen Phenoxyradikals und eines Hydroperoxids. <sup>[6]</sup> .....17                                 |
| <b>Schema 2.13:</b> | Überblick über die nach der Bildung des Phenoxyradikals stattfindenden Folgereaktionen, die ein elementarer Bestandteil des Stabilisierungsmechanismus der Phenole sind und entscheidend zu ihrer überstöchiometrischen antioxidativen Wirkung im Kunststoff beitragen. <sup>[6,67,78,79]</sup> .....19                            |
| <b>Schema 2.14:</b> | Darstellung der Synthese des METILOX, welches als synthetischer Grundbaustein für die Herstellung zahlreicher kommerziell genutzter phenolischer Antioxidantien genutzt wird. <sup>[6,80,81,83,84]</sup> .....20   |
| <b>Schema 2.15:</b> | Darstellung der von J. R. ROSS <i>et al.</i> patentierten Syntheseroute zur Darstellung des AO-25; ein kommerziell erhältliches bifunktionelles Antioxidans. <sup>[87]</sup> .....22   |
| <b>Schema 2.16:</b> | Illustration der von J. FISCHER <i>et al.</i> entworfenen Syntheseroute zur Herstellung von hochmolekularen, bifunktionellen Antioxidantien. Mittels Thiol-en-Reaktion mit 2-Mercaptoethanol werden verschiedene mehrfunktionelle Allyl-Verbindungen (1-3) im ersten Schritt in Thioether-Precursor mit Hydroxy-Gruppen überführt. |

|                     |   |
|---------------------|---|
|                     | Anschließend erfolgt eine Umesterungsreaktion dieser Precursor-Verbindungen mit METILOX unter Verwendung von DBTO als Katalysator, sodass nach der Aufreinigung Strukturen mit Molmassen oberhalb 900 g/mol erhalten werden. <sup>[89]</sup><br>.....23   |
| <b>Schema 2.17:</b> | Darstellung der Synthese des bifunktionellen Antioxidans durch eine MICHAEL-Addition aus Pentaerythritetraacrylat und 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-mercaptophenol unter Verwendung von Triethylamin als Katalysator nach X. WANG <i>ET AL.</i> <sup>[90]</sup> .....24  |
| <b>Schema 2.18:</b> | Darstellung der von D. R. Oh <i>et al.</i> entwickelten Syntheseroute zur Darstellung verschiedener polymerer Antioxidantien mittels freier radikalischer Polymerisation. <sup>[103]</sup> Die Abkürzung X steht dabei für die verschiedenen Spacer, mit denen die phenolische Einheit an das Maleimid gebunden ist. ....25   |
| <b>Schema 2.19:</b> | Darstellung der Syntheseroute zur Darstellung polymerer Antioxidantien nach S. BEER <i>et al.</i> <sup>[104]</sup> Die Ausgangsverbindung 10-Undecanal ( <b>1</b> ) wird im ersten Schritt in einer Aldolkondensation zu <b>2</b> umgesetzt. Die vorhandene Aldehyd-Gruppe wird mittels Natriumborhydrid (NaBH <sub>4</sub> ) zu einem Alkohol reduziert ( <b>3</b> ). Unter der Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) kommt es zur Veresterung von <b>3</b> mit der Metiloxsäure, sodass das Monomer für die ADMET-Polymerisation <b>4</b> erhalten wird. Die Polymerisation zum makromolekularen Endprodukt erfolgt mittels eines GRUBBS-Katalysators der ersten Generation und besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 4400 g/mol bei einer Dispersität von 1,97.....26  |
| <b>Schema 2.20:</b> | Darstellung der von S. BEER <i>et al.</i> publizierten Synthese zur Herstellung eines polymeren, bifunktionellen Antioxidans. Undecenoylchlorid ( <b>6</b> ) wird zunächst zu einem $\alpha$ , $\omega$ -Dien umgesetzt ( <b>7</b> ). Die Keton-Gruppe von <b>7</b> wird im nächsten Schritt mit Natriumborhydrid zu einem Alkohol ( <b>8</b> ) reduziert. Es folgt eine Thiol-en-Photoaddition zu einem Polymer ( <b>9</b> ). Im letzten Schritt wird das Makromolekül im Zuge einer Veresterungsreaktion mit der Metiloxsäure postfunktionalisiert, sodass der polymere, bifunktionelle Stabilisator ( <b>10</b> ) erhalten wird. <sup>[92]</sup> .....27   |
| <b>Schema 2.21:</b> | Darstellung der antioxidativen Wirkungsweise des $\alpha$ -Tocopherols als bekannter, kommerziell eingesetzter biogener Stabilisator für Kunststoffe. <sup>[113]</sup> .....29  |
| <b>Schema 2.22:</b> | Illustrierung der Syntheseroute zur Darstellung verschiedener biogener, thermisch stabiler Bis- und Trisphenole auf Basis von Ferulasäure als antioxidativ wirksame Einheit nach A. F. REANO <i>et al.</i> <sup>[139]</sup> Die Ferulasäure wird hierzu zunächst unter der Verwendung von HCl als Katalysator verestert und die Doppelbindung in $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring mittels Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert, sodass Ethyldihydroferulat entsteht. Dieses wird anschließend unter Einsatz der Lipase CAL-B mit den jeweiligen Di- und Triolen umgeestert. Als Triol wird dabei Glycerin verwendet, während verschiedene Bisphenole durch Einsatz von Isosorbid, 1,3-Propandiol sowie 1,4-Butandiol generiert werden können. Der Diol-Kern der verschiedenen synthetisierten Bisphenole ist hier stellvertretend als hellgrünes Oval abgekürzt. ....31 |
| <b>Schema 2.23:</b> | Darstellung der möglichen Mechanismen bei vorhandener (oben) bzw. fehlender Doppelbindung in $\alpha,\beta$ -Stellung zum Phenolring (unten). Nur wenn keine Doppelbindung in $\alpha,\beta$ -Stellung vorhanden ist, kann nach der intermolekularen 1-O-4-Kupplungsreaktion zwischen den Phenoxy-Radikalen eine intramolekulare  |

|                     |   |    |
|---------------------|---|----|
|                     | Dismutation unter Gewinnung des ursprünglichen Phenols und eines Chinonmethids stattfinden. <sup>[13]</sup> .....   | 33 |
| <b>Schema 2.24:</b> | Darstellung der Synthese der Poly(pyrogallussäure) nach K. ZHENG <i>et al.</i> durch die enzymkatalysierte Polymerisation von Pyrogallussäure unter Verwendung der Meerrettichperoxidase als enzymatischer Katalysator. <sup>[142]</sup> .....  | 35 |
| <b>Schema 2.25:</b> | Darstellung des DPPH-Radikals (links), welches infolge der Reduktion durch einen H-Donor wie einem phenolischen Antioxidans (Ph-OH) eine Hydrazin-Bindung ausbildet, wobei diese Reaktion mit einem optisch beobachtbaren und mittels UV-VIS-Spektrometers erfassbaren Farbwechsel von violett zu leicht gelb einhergeht. <sup>[148]</sup> .....  | 36 |
| <b>Schema 3.1</b>   | Schematische Darstellung des möglichen natürlichen Ursprungs, der Strukturen und potentieller Folgeprodukte von Ferulasäure und Eugenol, welche als biogene Bausteine für die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten neuen Antioxidantien ausgewählt wurden (Bild oben <sup>[203]</sup> ; Bild unten <sup>[204]</sup> ). .....   | 44 |
| <b>Schema 3.2</b>   | Übersicht über das prinzipielle Vorgehen und die Konzeption im Zuge der vorliegenden Arbeit. ....   | 45 |
| <b>Schema 4.1:</b>  | Darstellung der Synthese des NaFa durch die leicht modifizierte Syntheseroute von E. G. FERRER <i>et al.</i> . Durch die Säure-Base-Reaktion der Ferulasäure (1) mit Natriumhydroxid kann das NaFa (2) erhalten werden. <sup>[205]</sup> .....  | 48 |
| <b>Schema 4.2</b>   | Darstellung der im Zuge der Dissertation entwickelten Syntheseroute zur Herstellung von ZnFa. Im ersten Schritt der <i>One-Pot</i> -Synthese wird Kaliumferulat (3) durch die Umsetzung von Ferulasäure mit Kaliumcarbonat hergestellt. Durch die Zugabe einer wässrigen Zinknitrat-Hexahydrat-Lösung zur Kaliumferulat-Lösung kommt es zur Bildung von ZnFa (4) unter der Bildung von Kaliumnitrat, Wasser und Salpetersäure als Nebenprodukte.....  | 49 |
| <b>Schema 4.3:</b>  | Darstellung der Syntheseroute zur Gewinnung der im Zuge dieser Arbeit als Kunststoffstabilisatoren untersuchten Ester der Ferulasäure. Im ersten Schritt wird über eine Veresterung Ferulasäuremethylester (5) synthetisiert, welcher anschließend im Zuge einer Umesterungsreaktion unter der Verwendung von DBTO als Umesterungskatalysator mit dem entsprechenden Alkohol zu Octadecylferulat (FaSa) oder Tetraethylenglykoldiferulat (TegFa) umgesetzt wird. ....   | 51 |
| <b>Schema 4.4:</b>  | Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung der hydrierten Octadecylferulate (hyd FaSa) und -sinapinate (hyd SinSa). Im ersten Schritt wird Ferulasäure- bzw. Sinapinsäuremethylester (6) durch den Einsatz von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert (7). Anschließend wird (7) über eine Umesterungsreaktion mit dem Stearylalkohol zum Endprodukt (8) umgesetzt. ....  | 53 |
| <b>Schema 4.5:</b>  | Darstellung der Synthese der niedermolekularen Catechol-Thioether in Anlehnung an die Vorschrift von H. WATANABE <i>et al.</i> . <sup>[238]</sup> Zunächst werden die Hydroxy- und Methoxy-Funktionalitäten des Eugenols (9) unter der Verwendung von Tris(pentafluorophenyl)boran (TPFPB) als Katalysator mit Triethylsilan (TES) geschützt. Das geschützte Eugenol (10) wird im Zuge einer Thiol-en-Reaktion unter der Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 366 nm mit einem Thiol umgesetzt, wobei Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid (BAPO) als UV-Photoinitiator eingesetzt wird. Es folgt schließlich die Desilylierung des |    |

|                     |   |
|---------------------|---|
|                     | erhaltenen Thioethers (11) zu dem anvisierten Catechol-Thioether (12) durch saure Aufarbeitung in Ethanol (EtOH).....55   |
| <b>Schema 4.6:</b>  | Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung des Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat)s (16) als potentieller makromolekularer, bifunktionaler Kunststoffstabilisator in Anlehnung an die Vorschrift von H. WATANABE <i>et al.</i> [239] Im ersten Schritt werden die Hydroxy- und Methoxy-Gruppen des Eugenols (9) unter der Verwendung von Tris(pentafluorophenyl)boran (TPFPB) als Katalysator mit Triethylsilan (TES) geschützt. Das Triethylsilyl-geschützte Eugenol wird anschließend im Zuge einer Thiol-en-Reaktion mit 2-Mercaptoethanol umgesetzt, wobei erneut BAPO als Photokatalysator verwendet wird. Das resultierende Intermediat mit vorhandener Hydroxy-Gruppe (13) wird im Rahmen einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion mit Methacryloylchlorid zum 2-(3-(3,4-Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat (14) umgesetzt, welches in der Folge mittels freier radikalischer Polymerisation mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) zum Triethylsilyl-geschützten Homopolymer (15) reagiert. Die Entfernung der Triethylsilyl-Schutzgruppen zum anvisierten Poly(2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl)propyl)thio)ethylmethacrylat) (16) erfolgt durch eine saure Aufarbeitung. ....58 |
| <b>Schema 4.7:</b>  | Darstellung der Decarboxylierungsreaktion des NaFas, welche entsprechend der Py-GC/MS ein möglicher thermischer Abbaumechanismus bei einer Temperatur von 220 °C ist und somit die thermische Instabilität der Verbindung oberhalb 200 °C erklärt. ....70   |
| <b>Schema 4.8:</b>  | Einteilung der mittels der DPPH-Methode hinsichtlich ihrer antioxidativen Wirksamkeit untersuchten Strukturen. Die größten ermittelten radikalinhibierenden Eigenschaften besitzen die multifunktionalen Catechol-Thioether (grün, links) gefolgt von dem monofunktionalen Catechol-Thioether-Derivat (rot). Nach diesem zeigt das kommerziell erhältliche und als Kunststoffstabilisator bereits bekannte Tocopherol (grau) die stärksten Radikalfänger-Eigenschaften. Die polymeren Antioxidantien mit Catechol-Thioether-Seitenkettenfunktionalitäten (blau) weisen eine etwas geringere antioxidative Wirkung als das Tocopherol auf, übertreffen jedoch deutlich die kommerziellen Metilox- (schwarz) und synthetisierten Ferulasäureester-Derivate (orange). ....74   |
| <b>Schema 4.9:</b>  | Darstellung der Folgen der Entfernung der Doppelbindung auf das delokalisierte $\pi$ -Elektronensystem der nach der Abstraktion gebildeten Phenoxy-Radikale für die synthetisierten Zimtsäureester. Im Falle der nicht hydrierten Ferulasäure- und Sinapinsäureoctadecylester kann das Radikal auch über die Carbonylgruppe der Esterfunktionalität delokalisiert und damit zusätzlich stabilisiert werden (obere Reaktionsgleichung). Die Stabilisierung über das Carbonylsauerstoff-Atom der Estergruppe ist im Falle der hydrierten Derivate nicht möglich (untere Reaktionsgleichung), wodurch die Stabilität des hier gebildeten Phenoxy-Radikals wesentlich geringer sein sollte und dessen Bildung auch langsamer verläuft. ....76   |
| <b>Schema 4.10:</b> | Darstellung des beschriebenen Oxidationsmechanismus von Catecholen. Dabei reagiert die Catechol-Gruppe unter der Bildung einer reaktiven Sauerstoff-Spezies (a) oder eines Hydroperoxids (b) zu einem Semichinon, das in der Folge selbst unter der Bildung einer reaktiven Sauerstoff-Spezies zu einem Chinon weiterreagieren kann. [265,269,270] .....89  |

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Schema 4.11:</b> | Darstellung des propagierten oxidativen Vernetzungsmechanismus der Catechol-Thioether in Anlehnung an die Literatur. Das Catechol reagiert im ersten Schritt zum Chinon, das in der Folge mit einem weiteren Catechol zu einem Aryloxy-Radikal reagieren kann. Die gebildeten Radikale können über Kupplungsreaktionen und weitere Oxidationsreaktionen zu einem vernetzten Polymer führen. Zudem kann das Chinon auch zu einem Chinon-Methid tautomerisieren, welches durch die Umlagerung eines Protons wiederum eine Doppelbindung in seiner Alkyl-Seitenkette ausbilden kann. Folglich können über diese Doppelbindung weitere Vernetzungsreaktionen erfolgen. <sup>[269,272,280–282,284–286]</sup> .....98 |
| <b>Schema 4.12:</b> | Darstellung des möglichen Thioether-Abbaumechanismus des OcdmEugs in Anlehnung an die Literatur, <sup>[6]</sup> welcher im Zuge der Alterung der PP-Compounds mit 5,0 Gew.-% Additiv stattfinden könnte. Infolge der Reaktion mit den während der Autoxidation generierten Hydroperoxiden wird die Thioether-Funktionalität des OcdmEugs zu einem Sulfoxid umgesetzt. Dieses Sulfoxid kann in der Folge mit weiteren Hydroperoxiden zu Sulfensäure oder einem Sulfon reagieren.....103  |
| <b>Schema 5.1:</b>  | Schematische Darstellung einer möglichen Umsetzung des Methoxyeugenols zu einem Gallol-Thioether über die im Zuge dieser Arbeit verwendete Syntheseroute. ....112   |

---

---

## 8. Tabellenverzeichnis

---

|                      |  |    |
|----------------------|--|----|
| <b>Tabelle 2.1:</b>  | Übersicht über ausgewählte kommerziell erhältliche Antioxidantien, die in verschiedenen Kunststoffen eingesetzt werden und auch im Hinblick auf diese Arbeit von Bedeutung sind. <sup>[6]</sup> .....  | 21 |
| <b>Tabelle 2.2:</b>  | Übersicht über verschiedene kommerziell erhältliche, bifunktionelle Antioxidantien. <sup>[6]</sup> .....   | 22 |
| <b>Tabelle 4.1:</b>  | Übersicht über die im Zuge der Dissertation mittels der in Schemata 4.3 und 4.4 synthetisierten Ester-Strukturen, wobei deren entsprechende Bezeichnung angegeben ist. Eine Ausnahme bildet das Octadecylsinapinat (SinSa), welches aus vorherigen Arbeiten stammt. <sup>[227]</sup> ..... | 54 |
| <b>Tabelle 4.2:</b>  | Übersicht über die Strukturen der im Zuge der Dissertation mittels der in Schema 4.5 synthetisierten Catechol-Thioether mit den entsprechenden Abkürzungen. ...  | 56 |
| <b>Tabelle 4.3:</b>  | Übersicht über die aus der GPC-Messung erhaltenen Ergebnisse des PMMEug-Homopolymers. ....   | 60 |
| <b>Tabelle 4.4:</b>  | Übersicht über die mittels <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie ermittelten Umsätze während der freien radikalischen Polymerisation des Bis((triethylsilyl)oxy)phenyl)propyl)thio)ethylmethacrylats. ....  | 62 |
| <b>Tabelle 4.5:</b>  | Übersicht über die aus der GPC-Messung erhaltenen Ergebnisse des PSMM-co-PMMEug-Copolymers. ....   | 63 |
| <b>Tabelle 4.6:</b>  | Übersicht über die aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Copolymers berechneten Stoffmengenanteile.....  | 64 |
| <b>Tabelle 4.7:</b>  | Übersicht über die Strukturen, verwendete Abkürzungen und Ergebnisse aus den GPC-Messungen für die synthetisierten Polymethacrylate mit Catechol-Thioether-Seitengruppenfunktionalitäten.....  | 65 |
| <b>Tabelle 4.8:</b>  | Überblick über die aus dem 1. Heizlauf der DSC-Messung bestimmten Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der synthetisierten Strukturen.  | 66 |
| <b>Tabelle 4.9:</b>  | Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten organischen und anorganischen Ferula- und Sinapinsäure-Derivate unter Stickstoff-Atmosphäre. ....  | 67 |
| <b>Tabelle 4.10:</b> | Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten organischen und anorganischen Ferula- und Sinapinsäure-Derivate unter synthetischer Luft-Atmosphäre. ....  | 68 |
| <b>Tabelle 4.11:</b> | Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten niedermolekularen und makromolekularen Catechol-Thioether unter Stickstoff-Atmosphäre.....   | 68 |
| <b>Tabelle 4.12:</b> | Übersicht über die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten niedermolekularen und makromolekularen Catechol-Thioether unter synthetischer Luft-Atmosphäre. ....  | 68 |

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Tabelle 4.13:</b> | Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentuale Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,5 Gew.-% an Additiv zu dem PP gegeben und das Compound anschließend 30 min bei 200 °C und 200 rpm in einer Extrusionsschleife geführt wurde. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben.78  |
| <b>Tabelle 4.14:</b> | Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentualen Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,25 Gew.-% des Ferulasäurederivats und 0,25 Gew.-% der Aminosäure Methionin zu PP gegeben wurden. Das Compound wurde anschließend 30 min bei 200 °C und 200 rpm in einer Extrusionsschleife geführt. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben. ....81 |
| <b>Tabelle 4.15:</b> | Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentualen Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,3 Gew.-% an Additiv zu dem PLA gegeben und das Compound anschließend 30 min bei 200 °C und 90 rpm in einer Extrusionsschleife geführt wurde. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben. ....82  |
| <b>Tabelle 4.16:</b> | Übersicht über die aus den Mikroextruder-Untersuchungen ermittelten prozentualen Krafterhalte, wobei im Vorfeld 0,5 Gew.-% an Ferulasäure- oder Sinapinsäureesterderivat zu PP gegeben und das Compound anschließend 30 min bei 200 °C und 200 rpm in einer Extrusionsschleife geführt wurde. Es wird der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben. ....84                         |
| <b>Tabelle 4.17:</b> | Überblick über die aus den Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung bestimmten Abbauraten $f$ für die verschiedenen PP-Compounds, in welche 0,5 Gew.-% des jeweiligen Stabilisators eingearbeitet wurden. ....88   |
| <b>Tabelle 6.1:</b>  | Überblick über die Eigenschaften der für die Mikroextruder-Untersuchungen verwendeten Polymere. ....136   |
| <b>Tabelle 6.2:</b>  | Überblick über die Eigenschaften des für die Herstellung von Granulaten und Zugstäben verwendeten Polypropylens. ....137  |
| <b>Tabelle 6.3:</b>  | Überblick über das Temperaturprofil des Extruders, welches im Zuge der Extrusion der Polypropylen-Compounds verwendet wird.....137  |

## 9. Quellen

- [1] R. DAHLMANN, E. HABERSTROH, G. MENGES, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, **2021**.
- [2] FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, "Plastics Polymers & Resins. Plastics Market", <https://www.fortunebusinessinsights.com/plastics-market-102176> (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [3] CERESANA, "Plastic Additives Market Report", <https://ceresana.com/en/produkt/plastic-additives-market-report> (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [4] R. PFAENDNER, T. MELZ in *Biologische Transformation* (Ed.: R. NEUGEBAUER), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2019**, pp. 165–182.
- [5] MARKETSSANDMARKETS, "Plastic Additives Market by Type (Plasticizers, Stabilizers, Flame Retardants, Impact Modifiers), Plastic Type (Commodity, Engineering, and High-Performance), Application (Packaging, Consumer Goods) and Region-Global Forecast to 2026", [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/plastic-additives-market-722.html?gclid=EAIaIQobChMI8dP96eii-AIVLQIGAB1kFACNEAAYASAAEgJMDfD\\_BwE](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/plastic-additives-market-722.html?gclid=EAIaIQobChMI8dP96eii-AIVLQIGAB1kFACNEAAYASAAEgJMDfD_BwE) (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [6] A. WEGMANN, A. LE GAL, D. MÜLLER in *Handbuch Kunststoff-Additive* (Eds.: R.-D. MAIER, M. SCHILLER), 4. Aufl., Hanser, München, **2016**, pp. 1–153.
- [7] V. MARTURANO, P. CERRUTI, V. AMBROGI, *Phys. Sci. Rev.* **2017**, *2*.
- [8] K. M. Unice, J. L. Bare, M. L. Kreider, J. M. Panko, *Sci. Total Environ.* **2015**, *533*, 476.
- [9] N. Haider, S. Karlsson, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 481.
- [10] G. DÖRNER, R. W. LANG, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *62*, 421.
- [11] D. BROCCA, E. ARVIN, H. MOSBÆK, *Water Res.* **2002**, *36*, 3675.
- [12] S. AL-MALAIIKA, F. AXTELL, R. ROTHON, M. GILBERT in *Brydson's Plastic Materials* (Ed.: M. GILBERT), Elsevier, Amsterdam, **2017**, pp. 127–168.
- [13] A. F. REANO, J. CHÉRUBIN, A. M. M. PERU, Q. WANG, T. CLÉMENT, S. DOMENEK, F. ALLAIS, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 3486.
- [14] X. XU, A. LIU, S. HU, I. ARES, M.-R. MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, X. WANG, M. MARTÍNEZ, A. ANADÓN, M.-A. MARTÍNEZ, *Food Chem.* **2021**, *353*, 129488.
- [15] EUROPEAN COMMISSION, "Bio-based products", [https://ec.europa.eu/growth/sectors/biotechnology/bio-based-products\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/biotechnology/bio-based-products_en) (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [16] S. AL-MALAIIKA, H. ASHLEY, S. ISSENHUTH, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3099.
- [17] S. F. LAERMER, P. F. ZAMBETTI, *J. Plast. Film Sheeting* **1992**, *8*, 228.
- [18] B. KIRSCHWENG, D. TÁTRAALJAI, E. FÖLDES, B. PUKÁNSZKY, *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 25.
- [19] C. POUTEAU, P. DOLE, B. CATHALA, L. AVEROUS, N. BOQUILLON, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 9.
- [20] C. POUTEAU, S. BAUMBERGER, B. CATHALA, P. DOLE, *C. R. Biologies* **2004**, *327*, 935.
- [21] D. TÁTRAALJAI, E. FÖLDES, B. PUKÁNSZKY, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *102*, 41.
- [22] A. H. ELHAMIRAD, M. H. ZAMANIPoor, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 602.
- [23] B. KIRSCHWENG, D. M. TILINGER, B. HÉGELY, G. SAMU, D. TÁTRAALJAI, E. FÖLDES, B. PUKÁNSZKY, *Eur. Polym. J.* **2018**, *103*, 228.
- [24] D. TÁTRAALJAI, B. KIRSCHWENG, J. KOVÁCS, E. FÖLDES, B. PUKÁNSZKY, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1196.
- [25] F. DIEHL, B. GALL, S. VALKONEN, "Mit Füllstoffen die CO<sub>2</sub>-Bilanz verbessern", <https://www.kgk-rubberpoint.de/roh-zusatzstoffe/additive-fuellstoffe/mit-fuellstoffen-die-co2-bilanz-verbessern-144.html>, (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [26] H. A. MADDAH, *Am. J. Polym. Sci.* **2016**, *6*, 1.
- [27] CERESANA, "Marktstudie Biokunststoffe", <https://ceresana.com/produkt/marktstudie-biokunststoffe> (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [28] G. W. EHRENSTEIN, S. PONGRATZ, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser, München, **2007**.

- [29] DIN 50035:2012-09, *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*, **2012**, Beuth, Berlin.
- [30] J. L. BOLLAND, G. GEE, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 236.
- [31] H. ZWEIFEL, MAIER RALPH D, M. SCHILLER, *Plastics Additives Handbook*, 6. Aufl., Hanser Publications, **2009**.
- [32] G. A. RUSSELL, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3871.
- [33] N. WOICKE in *Kunststoffe-Eigenschaften und Anwendungen* (Eds.: H. DOMININGHAUS, P. ELSNER, P. EYERER, T. HIRTH), 8. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 247–289.
- [34] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [35] KIBLER TEPPICHE, "Polypropylen", <https://kibler-teppiche.de/collections/polypropolen>, (**letzter Zugriff am 12.11.2023**).
- [36] H. DOMININGHAUS, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 5. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [37] G. W. EHRENSTEIN, S. PONGRATZ, *Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in Verarbeitung und Anwendung*, 2. Aufl., Springer, Düsseldorf, **2000**.
- [38] E. P. MOORE, *Polypropylene Handbook*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, **1996**.
- [39] P. GLJSMAN, M. KROON, M. VAN OORSCHOT, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *51*, 3.
- [40] P. GLJSMAN, *e-Polymers* **2008**, *8*, 1.
- [41] S. M. THORNBERG, R. BERNSTEIN, A. N. IRWIN, D. K. DERZON, S. B. KLAMO, R. L. CLOUGH, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 94.
- [42] J. C. W. CHIEN, H. JABLONER, *Journal of Polymer Science Part A-1* **1968**, *6*, 393.
- [43] M. IRING, F. TÜDÓS, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 217.
- [44] N. M. EMANUEL, E. T. DENISOV, Z. K. MAIZUS, *Tsepnye reaktzil (Chain Reactions of Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons)*, Nauka, Moskau, **1965**.
- [45] M. KATO, Z. OSAWA, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 457.
- [46] T. HATANAKA, H. MORI, M. TERANO, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 313.
- [47] P. GLJSMAN, J. HENNEKENS, J. VINCENT, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *39*, 271.
- [48] R. E. CONN, J. J. KOLSTAD, J. F. BORZELLECA, D. S. DIXLER, L. J. FILER, B. N. LADU, M. W. PARIZA, *Food Chem. Toxicol.* **1995**, *33*, 273.
- [49] R. DATTA, M. HENRY, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1119.
- [50] L.-T. LIM, R. AURAS, M. RUBINO, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820.
- [51] R. A. AURAS, B. HARTE, S. SELKE, R. HERNANDEZ, *J. Plast. Film Sheeting* **2003**, *19*, 123.
- [52] H. J. LEHERMEIER, J. R. DORGAN, J. D. WAY, *J. Membr. Sci.* **2001**, 243.
- [53] R. AURAS, B. HARTE, S. SELKE, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1790.
- [54] R. A. AURAS, S. P. SINGH, J. J. SINGH, *Packag. Technol. Sci.* **2005**, *18*, 207.
- [55] D. GARLOTTA, *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63.
- [56] Y. IKADA, H. TSUJI, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117.
- [57] R. AURAS, B. HARTE, S. SELKE, *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835.
- [58] R. E. DRUMRIGHT, P. R. GRUBER, D. E. HENTON, *Adv. Mater.* **2000**, 1841.
- [59] M. H. HARTMANN in *Biopolymers from Renewable Resources* (Ed.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**, pp. 367–411.
- [60] X. QI, Y. REN, X. WANG, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2017**, *117*, 215.
- [61] D. RASSELET, A. RUELLAN, A. GUINAULT, G. MIQUELARD-GARNIER, C. SOLLOGOUB, B. FAYOLLE, *Eur. Polym. J.* **2014**, *50*, 109.
- [62] V. TAUBNER, R. SHISHOO, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2128.
- [63] M. OLIVEIRA, E. SANTOS, A. ARAÚJO, G. J. FECHINE, A. V. MACHADO, G. BOTELHO, *Polym. Test.* **2016**, *51*, 109.
- [64] Y. FAN, H. NISHIDA, Y. SHIRAI, Y. TOKIWA, T. ENDO, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86*, 197.
- [65] M. GARDETTE, S. THÉRIAS, J.-L. GARDETTE, M. MURARIU, P. DUBOIS, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 616.

- [66] G. W. EHRENSTEIN, S. PONGRATZ, *Resistance and Stability of Polymers*, Hanser-Verlag, München, **2013**.
- [67] HANS ZWEIFEL, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [68] W. O. Drake, J. R. Pauquet, J. Zingg, Zweifel H, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 174.
- [69] G. SCOTT, P. A. SHEARN, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1329.
- [70] C. ARMSTRONG, M. J. HUSBANDS, G. SCOTT, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 241.
- [71] S. AL-MALAIIKA in *Comprehensive Polymer Science and Supplements* (Eds.: G. ALLEN, J. C. BEVINGTON), Pergamon, Amsterdam, **1989**, pp. 539–578.
- [72] M. J. HUSBANDS, G. SCOTT, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 249.
- [73] S. AL-MALAIIKA, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *34*, 1.
- [74] E. KRIEK, *Biochim. Biophys. Acta* **1974**, 177.
- [75] D. R. STEVENS, W. A. GRUSE (**1941**) US Patent 2 265 582, to Gulf Oil Corporation.
- [76] J.-R. PAUQUET, *Kunststoffe plast europe* **1996**, *86*, 5.
- [77] H. ZWEIFEL in *Polymer Durability: Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction (ACS Advances in Chemistry, No. 249)* (Eds.: R. L. Clough, N. C. Billingham, K. T. Gillen), American Chemical Society, Washington, **1996**.
- [78] J. POSPÍŠIL, S. NEŠPŮREK, H. ZWEIFEL, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 7.
- [79] J. POSPÍŠIL, S. NEŠPŮREK, H. ZWEIFEL, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 15.
- [80] E. A. MEIER, M. DEXTER (**1968**) *Methyl  $\beta$ -(3,5-Di-Tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionate* (US3364250A). United States Patent Office.
- [81] H. FIEGE, H.-W. VOGES, T. HAMAMOTO, S. UMEMURA, T. IWATA, H. MIKI, Y. FUJITA, H.-J. BUYSCH, D. GARBE, W. PAULUS in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 521–582.
- [82] R. STROH, R. SEYDEL, W. HAHN, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 699.
- [83] R. J. SCHMIDT, *Appl. Catal., A* **2005**, *280*, 89.
- [84] H.-J. ARPE, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [85] G. SCOTT, M. F. YUSOFF, *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 497.
- [86] M. DEXTER, J. D. SPIVACK, D. H. SEINBERG (**1969**) *Esters of Di(lower)alkylhydroxyphenylalkanoic acid containing hetro atom* (US3441575A). United States Patent Office.
- [87] J. R. ROSS, M. E. SCHULTZ, B. DUBUIS, P. KÜNG (**1999**) *Process for the preparation of substituted hydroxyhydrocinnamate esters* (US5892097A). United States Patent Office.
- [88] M. AHLFORS, S. KOSKIMIES, L. LAHTINEN, P. IDELMAN (**1986**) *Procedure for producing Stearyl- $\beta$ -(3,5-dibutyl-4-hydroxyphenyl)propionate and Bis- $\beta$ (3,5-dibutyl-4-hydroxybenzyl)-methyl-carboxyethyl)sulphide* (WO86/00301). World Intellectual Property Organization.
- [89] J. FISCHER, E. METZSCH-ZILLIGEN, M. ZOU, R. PFAENDNER, *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *173*, 109099.
- [90] X. WANG, B. WANG, L. SONG, P. WEN, G. TANG, Y. HU, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1945.
- [91] R. AMORATI, M. G. FUMO, S. MENICETTI, V. MUGNAINI, G. F. PEDULLI, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6325.
- [92] S. BEER, I. TEASDALE, O. BRUEGGEMANN, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *110*, 336.
- [93] N. C. BILLINGHAM in *Atmospheric Oxidation and Antioxidants* (Ed.: G. Scott), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1993**, pp. 219–278.
- [94] S. AL-MALAIIKA, A. GOLOVOY, C. A. WILKIE, *Chemistry and Technology of Polymer Additives.*, Oxford: Blackwell Science Ltd., Oxford, **1999**.
- [95] S. BEIßMANN, M. STIFTINGER, K. GRABMAYER, G. WALLNER, D. NITSCHKE, W. BUCHBERGER, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1655.
- [96] S. AL-MALAIIKA, N. SUHARTY, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *49*, 77.
- [97] T. H. KIM, D. R. OH, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 499.
- [98] X. GAO, X. MENG, H. WANG, B. WEN, Y. DING, S. ZHANG, M. YANG, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1467.

- [99] R. M. LUCENTE-SCHULTZ, V. C. MOORE, A. D. LEONARD, B. K. PRICE, D. V. KOSYNKIN, M. LU, R. PARTHA, J. L. CONYERS, J. M. TOUR, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3934.
- [100] X. SHI, J. WANG, B. JIANG, Y. YANG, *Polymer* **2013**, *54*, 1167.
- [101] A. MANTEGHI, S. AHMADI, H. ARABI, *Polymer* **2016**, *104*, 31.
- [102] A. MANTEGHI, S. AHMADI, H. ARABI, *Polymer* **2018**, *138*, 41.
- [103] D. R. OH, H.-K. KIM, LEE NAMGUN, K. H. CHAE, KAANG SHINYOUNG, M. S. LEE, T. H. KIM, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, 629.
- [104] S. BEER, I. TEASDALE, O. BRUEGGEMANN, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 4257.
- [105] M. MINAGAWA, *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, *25*, 121.
- [106] A. BRAEUNING, S. VETTER, S. ORSETTI, M. SCHWARZ, *Arch. Toxicol.* **2012**, *86*, 1481.
- [107] V. LABRADOR, P. FERNÁNDEZ FREIRE, J. M. PÉREZ MARTÍN, M. J. HAZEN, *Cell Biol. Toxicol.* **2007**, *23*, 189.
- [108] S. OIKAWA, K. NISHINO, S. OIKAWA, S. INOUE, T. MIZUTANI, S. KAWANISHI, *Biochem. Pharmacol.* **1998**, *56*, 361.
- [109] X. XU, A. LIU, S. HU, I. ARES, M.-R. MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, X. WANG, M. MARTÍNEZ, A. ANADÓN, M.-A. MARTÍNEZ, *Food Chem.* **2021**, *353*, 129488.
- [110] P. CERRUTI, M. MALINCONICO, J. RYCHLY, L. MATISOVA-RYCHLA, C. CARFAGNA, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 2095.
- [111] S. CUPPETT, M. SCHNEPF, C. HALL III in *Natural Antioxidants - Chemistry, Health Effects, and Applications* (Ed.: F. SHAHIDI), AOCS Press, Champaign, Illinois, **1997**, pp. 12–24.
- [112] S. AL-MALAIIKA, H. ASHLEY, S. ISSENHUTH, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3099.
- [113] S. AL-MALAIIKA, S. ISSENHUTH, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 143.
- [114] S. AL-MALAIIKA, C. GOODWIN, S. ISSENHUTH, D. BURDICK, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 145.
- [115] S. AL-MALAIIKA, S. ISSENHUTH, *Polymer* **2001**, *42*, 2915.
- [116] S. AL-MALAIIKA, S. ISSENHUTH, D. BURDICK, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *73*, 491.
- [117] J. MALLÉGOL, D. CARLSSON, L. DESCHÈNES, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *73*, 259.
- [118] G. GELLERSTEDT, G. HENRIKSSON in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (Eds.: M. N. BELGACEM, A. GANDINI), Elsevier, Amsterdam, **2008**, pp. 201–224.
- [119] K. FREUDENBERG, *Science* **1965**, *148*, 595.
- [120] W. BOERJAN, J. RALPH, M. BAUCHER, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, *54*, 519.
- [121] K. LEVON, J. HUHTALA, B. MALM, J. J. LINDBERG, *Polymer* **1987**, *28*, 745.
- [122] R. PUCCIARIELLO, V. VILLANI, C. BONINI, M. D'AURIA, T. VETERE, *Polymer* **2004**, *45*, 4159.
- [123] H. SADEGHIFAR, D. S. ARGYROPOULOS, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 349.
- [124] P. ALEXY, B. KOŠÍKOVÁ, G. PODSTRÁNSKA, *Polymer* **2000**, *41*, 4901.
- [125] I. CHODÁK, R. BREŽNÝ, L. RYCHLÁ, *Chem. Pap.* **1986**, *40*, 461.
- [126] A. GREGOROVÁ, B. KOŠÍKOVÁ, A. STAŠKO, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1626.
- [127] A. GREGOROVÁ, Z. CIBULKOVÁ, B. KOŠÍKOVÁ, P. ŠIMON, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89*, 553.
- [128] O. GORDOBIL, R. DELUCIS, I. EGÜÉS, J. LABIDI, *Ind. Crops Prod.* **2015**, *72*, 46.
- [129] O. GORDOBIL, I. EGÜÉS, R. LLANO-PONTE, J. LABIDI, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *108*, 330.
- [130] F. BERTINI, M. CANETTI, A. CACCIAMANI, G. ELEGIR, M. ORLANDI, L. ZOIA, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 1979.
- [131] R. PUCCIARIELLO, M. D'AURIA, V. VILLANI, G. GIAMMARINO, G. GORRASI, G. SHULGA, *J. Polym. Environ.* **2010**, *18*, 326.
- [132] A. GREGOROVÁ, B. KOŠÍKOVÁ, R. MORAVČÍK, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 229.
- [133] B. KOŠÍKOVÁ, A. GREGOROVÁ, A. OSVALD, J. KRAJČOVIČOVÁ, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 1226.
- [134] B. KIRSCHWENG, K. BENCZE, M. SÁRKÖZI, B. HÉGELY, G. SAMU, J. HÁRI, D. TÁTRAALJAI, E. FÖLDES, M. KÁLLAY, B. PUKÁNSZKY, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *133*, 192.
- [135] M. XIN, Y. MA, W. LIN, K. XU, M. CHEN, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *120*, 1741.
- [136] M. XIN, Y. MA, K. XU, M. CHEN, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *114*, 1167.
- [137] B. KIRSCHWENG, D. TÁTRAALJAI, E. FÖLDES, B. PUKÁNSZKY, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *118*, 17.
- [138] K. DOUDIN, S. AL-MALAIIKA, H. H. SHEENA, V. TVEREZOVSKIY, P. FOWLER, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *130*, 126.

- [139] A. F. REANO, S. DOMENEK, M. PERNES, J. BEAUGRAND, F. ALLAIS, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 6562.
- [140] F. PION, A. F. REANO, P.-H. DUCROT, F. ALLAIS, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8988.
- [141] F. ALLAIS, F. PION, A. REANO, P.-H. DUCROT, H. E. SPINNLER (2016) *Phenol polymer with 5,5'-biaryl bonds, method for preparing same, and uses thereof* (US 2016/0257846A1). United States Patent Application Publication.
- [142] K. ZHENG, H. TANG, Q. CHEN, L. ZHANG, Y. WU, Y. CUI, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *112*, 27.
- [143] M. S. BLOIS, *Nature* **1958**, *181*, 1199.
- [144] W. BRAND-WILLIAMS, M. E. CUVELIER, C. BERSET, *LWT - Food Sci. Technol.* **1995**, *28*, 25.
- [145] M. C. FOTI, *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 8765.
- [146] K. ZHAN, H. EJIMA, N. YOSHIE, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3857.
- [147] J. XIE, K. M. SCHAICH, *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 4251.
- [148] N. BIBI SADEER, D. MONTESANO, S. ALBRIZIO, G. ZENGIN, M. F. MAHOMOODALLY, *Antioxidants (Basel, Switzerland)* **2020**, *9*, 709.
- [149] S. B. KEDARE, R. P. SINGH, *J. Food Sci. Technol.* **2011**, *48*, 412.
- [150] V. BONDET, W. BRAND-WILLIAMS, C. BERSET, *LWT - Food Sci. Technol.* **1997**, *30*, 609.
- [151] D.-O. KIM, K. W. LEE, H. J. LEE, C. Y. LEE, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 3713.
- [152] J. ANCEREWICZ, E. MIGLIAVACCA, P.-A. CARRUPT, B. TESTA, F. BRÉE, R. ZINI, J.-P. TILLEMENT, S. LABIDALLE, D. GUYOT, A.-M. CHAUVET-MONGES ET AL., *Free Radical Biol. Med.* **1998**, *25*, 113.
- [153] L. R. C. BARCLAY, C. E. EDWARDS, M. R. VINQVIST, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6226.
- [154] G. LITWINIENKO, K. U. INGOLD, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3433.
- [155] G. LITWINIENKO, K. U. INGOLD, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8982.
- [156] M. FOTI, G. RUBERTO, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 342.
- [157] A. L. DAWIDOWICZ, D. WIANOWSKA, M. OLSZOWY, *Food Chem.* **2012**, *131*, 1037.
- [158] J. C. MCGOWAN, T. POWELL, R. RAW, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3103.
- [159] F. NANJO, K. GOTO, R. SETO, M. SUZUKI, M. SAKAI, Y. HARA, *Free Radical Biol. Med.* **1996**, *21*, 895.
- [160] H.-C. ZHOU, N. F. TAM, Y.-M. LIN, Z.-H. DING, W.-M. CHAI, S.-D. WEI, *PloS one* **2014**, *9*, e107606.
- [161] K. ZHENG, L. ZHANG, Y. GAO, Y. WU, W. ZHAO, Y. CUI, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 41591.
- [162] J. HALLSTEIN, A. GOMOLL, A. LIESKE, T. BÜSSE, J. BALKO, R. BRÜLL, F. MALZ, E. METZSCH-ZILLIGEN, R. PFAENDNER, D. ZEHM, *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50669.
- [163] J. MAYER, E. METZSCH-ZILLIGEN, R. PFAENDNER, *Polym. Degrad. Stab.* **2022**, *200*, 109954.
- [164] T. G. FOX, P. J. FLORY, *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 221.
- [165] R. H. COLBY, L. J. FETTERS, W. W. GRAESSLEY, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2226.
- [166] T. G. FOX, P. J. FLORY, *J. Phys. Chem.* **1948**, *70*, 2384.
- [167] J. D. FERRY, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [168] SPECIALCHEM, "Oxidation Induction Time", <https://polymer-additives.specialchem.com/centers/antioxidants-to-prevent-polymer-oxidation/oxidation-induction-time> (letzter Zugriff am 08.07.2023).
- [169] Z. DOBKOWSKI, *Polimery* **2005**, *50*, 213.
- [170] Z. DOBKOWSKI, E. RUDNIK, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *69*, 693.
- [171] M. SCHMID, A. RITTER, S. AFFOLTER, *Polimery* **2004**, *49*, 333.
- [172] E. A. TURI (Ed.) *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, **1997**.
- [173] J. R. PAUQUET, R. V. TODESCO, W. O. DRAKE, *Limitations and Applications of Oxidative Induction Time (OIT) to Quality Control of Polyolefins*, 42nd International Wire & Cable Symposium, **15-18 November 1993**.
- [174] G. W. EHRENSTEIN, G. RIEDEL, P. TRAWIEL, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Aufl., Hanser Verlag, München, **2003**.
- [175] E. KRAMER, J. KOPPELMANN, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 945.

- [176] K.-H. PARK, J.-S. KIM, B.-G. CHO, *Calculation of Activation Energy by OIT Method for aging evaluation of NPP cable*, Republic of Korea, **2006**.
- [177] -N. JANG, J.-S. KIM, *Calculating the Activation Energy of NPP Cable by using OIT and Isothermal Method* **2007**.
- [178] H. P. SANGAM, R. K. ROWE, *Can. Geotech. J.* **2002**, *39*, 1221.
- [179] R. K. ROWE, M. Z. ISLAM, Y. G. HSUAN, *Geosynth. Int.* **2008**, *15*, 136.
- [180] R. K. ROWE, M. Z. ISLAM, R. W. I. BRACHMAN, D. N. ARNEPALLI, A. R. EWAIS, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* **2010**, *136*, 930.
- [181] R. M. KOERNER, A. M. LORD JR., Y. H. HSUAN, *Geotext. Geomembr.* **1992**, *11*, 151.
- [182] Y. G. HSUAN, R. M. KOERNER, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* **1998**, *124*, 532.
- [183] S. RIMAL, R. K. ROWE, *Geosynth. Int.* **2009**, *16*, 183.
- [184] E. Baur, S. Brinkmann, T. Osswald, N. Rudolph, E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl., Hanser, München, **2013**.
- [185] DIN EN ISO 1133-2:2012-03, *Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Masseflussrate (MFR) und der Schmelze-Volumenflussrate (MVR) von Thermoplasten - Teil 2: Verfahren für Materialien, die empfindlich gegen eine zeit- bzw. temperaturabhängige Vorgeschichte und/oder Feuchte sind (ISO 1133-2:2011); Deutsche Fassung EN ISO 1133-2:2011*, **2012**, Beuth, Berlin.
- [186] C. LI, P. SUN, S. GUO, Z. ZHANG, J. WANG, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45095.
- [187] T. A. OSSWALD, G. MENGES, *Materials Science of polymers for Engineers*, Carl Hanser Verlag, München, **1995**.
- [188] S. AL-MALAIKA, *Int. Mater. Rev.* **2003**, *48*, 165.
- [189] R. S. G. ROMANO, W. L. OLIANI, D. F. PARRA, A. B. LUGAO, *AIP Conference Proceedings 1914* **2017**, *140001*.
- [190] W. GRELLMANN, S. SEIDLER (Eds.) *Kunststoffprüfung*, 3. Aufl., Hanser, München, **2015**.
- [191] DIN EN ISO 291:2008-08, *Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung (ISO 291:2008)*, **2008**, Beuth, Berlin.
- [192] G. W. EHRENSTEIN, *Polymer Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, 3. Aufl., Hanser, München, **2011**.
- [193] J. N. HAHLADAKIS, C. A. VELIS, R. WEBER, E. IACOVIDOU, P. PURNELL, *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 179.
- [194] A. TILAY, M. BULE, J. KISHENKUMAR, U. ANNAPURE, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 7644.
- [195] M. FERRI, A. HAPPEL, G. ZANAROLI, M. BERTOLINI, S. CHIESA, M. COMMISSO, F. GUZZO, A. TASSONI, *New Biotechnol.* **2020**, *56*, 38.
- [196] A. U. BURANOV, G. MAZZA, *Food Chem.* **2009**, *115*, 1542.
- [197] A. AARABI, M. MIZANI, M. HONARVAR, H. FAGHIHIAN, A. GERAMI, *Food Measure* **2016**, *10*, 42.
- [198] J. OVERHAGE, A. STEINBÜCHEL, H. PRIEFERT, *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 6569.
- [199] J. KEROSNEWALA, P. VAIDYA, V. OZARKAR, Y. SHIRAPURE, A. P. MORE, *Polym. Bull.* **2023**, *80*, 7047.
- [200] P. Z. BEDOUKIAN, *Perfumery and Flavouring Synthetics*, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL, **1986**.
- [201] D. G. BARCELOUX, *Medical Toxicology of Natural Substances-Foods, Fungi, Medicinal Herbs, Plants and Venomous Animals*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2008**.
- [202] A. A. KHALIL, U. U. RAHMAN, M. R. KHAN, A. SAHAR, T. MEHMOOD, M. KHAN, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 32669.
- [203] DARSZACH, "Wykopane buraki cukrowe złożona na polu w kopce", [https://stock.adobe.com/de/search/free?filters%5Bcontent\\_type%3Aphoto%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Aillustration%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Azip\\_vector%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Avideo%5D=0&filters%5Bcontent\\_type%3Atemplate%5D=0&filters%5Bcontent\\_type%3A3d%5D=0&filters%5Bcontent\\_type%3Aaudio%5D=0&filters%5Bfree\\_collection%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Aimage%5D=1&filters%5Breleases%3Ais\\_exclude%5D=1&filters%5Binclude\\_stock\\_enterprise%5D=0&filters%5Bborder%5D=relevance&order=relevance&safe\\_search=1&serie\\_id=471660771&search\\_type=asset-type](https://stock.adobe.com/de/search/free?filters%5Bcontent_type%3Aphoto%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Aillustration%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Azip_vector%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Avideo%5D=0&filters%5Bcontent_type%3Atemplate%5D=0&filters%5Bcontent_type%3A3d%5D=0&filters%5Bcontent_type%3Aaudio%5D=0&filters%5Bfree_collection%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Aimage%5D=1&filters%5Breleases%3Ais_exclude%5D=1&filters%5Binclude_stock_enterprise%5D=0&filters%5Bborder%5D=relevance&order=relevance&safe_search=1&serie_id=471660771&search_type=asset-type)

- change&search\_page=1&get\_facets=1&asset\_id=471660723, (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [204] M. OSADCHA, "Clove essential oil in a dark glass bottle and dry clove spice on old wooden boards",  
[https://stock.adobe.com/de/search/free?filters%5Bcontent\\_type%3Aphoto%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Aillustration%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Azip\\_vector%5D=1&filters%5Bfree\\_collection%5D=1&filters%5Bcontent\\_type%3Aimage%5D=1&k=clove&order=relevance&safe\\_search=1&search\\_page=1&search\\_type=usertyped&acp=&aco=clove&get\\_facets=1&asset\\_id=301551943](https://stock.adobe.com/de/search/free?filters%5Bcontent_type%3Aphoto%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Aillustration%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Azip_vector%5D=1&filters%5Bfree_collection%5D=1&filters%5Bcontent_type%3Aimage%5D=1&k=clove&order=relevance&safe_search=1&search_page=1&search_type=usertyped&acp=&aco=clove&get_facets=1&asset_id=301551943), (**letzter Zugriff am 08.07.2023**).
- [205] E. G. FERRER, M. V. SALINAS, M. J. CORREA, F. VRDOLJAK, P. A. M. WILLIAMS, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 305.
- [206] T. LIN, X. ZHANG, Z. TANG, B. GUO, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3301.
- [207] A. MISHRA, V. S. VELINGKAR, *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, *7*, 541.
- [208] T. BISWICK, D.-H. PARK, Y.-G. SHUL, S.-J. HWANG, J.-H. CHOY, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 413.
- [209] W. CLEGG, D. R. HARBRON, C. D. HOMAN, P. A. HUNT, I. R. LITTLE, B. P. STRAUGHAN, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 51.
- [210] H. KOYAMA, Y. SAITO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 112.
- [211] S. P. THOMAS, M. S. PAVAN, T. N. GURU ROW, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 6083.
- [212] D. WEIGEL, B. IMELIK, M. PRETTRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, *4*, 836.
- [213] J. K. NIMMO, B. W. LUCAS, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 1968.
- [214] H. Y. BECHT, R. STRUIKMANS, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 3344.
- [215] A. O. CASTAÑEDA-FACIO in *Green Chemistry and Applications* (Eds.: A. SÁENZ-GALINDO, A. O. CASTAÑEDA-FACIO, R. RODRÍGUEZ-HERRERA), CRC Press, Boca Raton, **2020**, pp. 1–4.
- [216] K. P. C. VOLLHARDT, N. E. SCHORE, H. BUTENSCHÖN, *Organische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2020**.
- [217] K. NOWECK, W. GRAFAHREND in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Eds.: K. NOWECK, W. GRAFAHREND), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, pp.117-141.
- [218] R. HIMMELMANN, R. OTTERSTAETTER, O. FRANKE, S. BRAND, O. WACHSEN, G. MESTL, F. EFFENBERGER, E. KLEMM, *Catal. Commun.* **2022**, *167*, 106424.
- [219] V. HULEA, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3263.
- [220] A. MOHSENZADEH, A. ZAMANI, M. J. TAHERZADEH, *ChemBioEng Rev* **2017**, *4*, 75.
- [221] S. TROMBINO, R. CASSANO, R. MUZZALUPO, A. PINGITORE, E. CIONE, N. PICCI, *Colloids Surf., B* **2009**, *72*, 181.
- [222] Y. WU, Y.-G. SHI, X.-L. ZHENG, Y.-L. DANG, C.-M. ZHU, R.-R. ZHANG, Y.-Y. FU, T.-Y. ZHOU, J.-H. LI, *Food Funct.* **2020**, *11*, 4707.
- [223] J. A. LASZLO, L. J. SMITH, K. O. EVANS, D. L. COMPTON, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2015**, *89*, 175.
- [224] A. SCHÄR, S. LIPHARDT, L. NYSTRÖM, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2017**, *119*, 1600267.
- [225] E. ZAGO, J. LECOMTE, N. BAROUH, C. AOUF, P. CARRÉ, F. FINE, P. VILLENEUVE, *Ind. Crops Prod.* **2015**, *76*, 1061.
- [226] H. KOZŁOWSKA, M. NACZK, F. SHAHIDI, R. ZADERNOWSKI in *Canola and Rapeseed-Production, Chemistry, Nutrition, and Processing Technology* (Ed.: F. Shahidi), Springer, Boston, **1990**, pp. 193–210.
- [227] R. STEINBRECHER, *Master-Arbeit: Neue Stabilisatoren für Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen*, TU Darmstadt, **2021**.
- [228] T. J. DEMING, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 100.
- [229] J. H. WAITE, M. L. TANZER, *Science* **1981**, *212*, 1038.
- [230] J. YU, W. WEI, E. DANNER, R. K. ASHLEY, J. N. ISRAELACHVILI, J. H. WAITE, *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7*, 588.
- [231] H. ZHAO, C. SUN, R. J. STEWART, J. H. WAITE, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 42938.

- [232] R. M. LÖSEL, U. SCHNETZKE, P. T. BRINKKOETTER, H. SONG, G. BECK, P. SCHNUELLE, S. HÖGER, M. WEHLING, B. A. YARD, *PloS one* **2010**, *5*, e9713.
- [233] A. PAGONI, A. GRABOWIECKA, W. TABOR, A. MUCHA, S. VASSILIOU, Ł. BERLICKI, *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 404.
- [234] X.-Z. BAO, F. DAI, Q. WANG, X.-L. JIN, B. ZHOU, *Free Radical Biol. Med.* **2019**, *134*, 406.
- [235] X. LIU, Y. OU, S. CHEN, X. LU, H. CHENG, X. JIA, D. WANG, G.-C. ZHOU, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2147.
- [236] I. V. SMOLYANINOV, G. K. FUKIN, N. T. BERBEROVA, A. I. PODDEL'SKY, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2021**, *26*, 2171.
- [237] J. MANCEBO-ARACIL, C. CASAGUALDA, M. Á. MORENO-VILLAÉCIJA, F. NADOR, J. GARCÍA-PARDO, A. FRANCONETTI-GARCÍA, F. BUSQUÉ, R. ALIBÉS, M. J. ESPLANDIU, D. RUIZ-MOLINA ET AL., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12367.
- [238] H. WATANABE, M. TAKAHASHI, H. KIHARA, M. YOSHIDA, *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, *1*, 808.
- [239] H. WATANABE, M. TAKAHASHI, H. KIHARA, M. YOSHIDA, *Langmuir* **2019**, *35*, 4534.
- [240] M. LEOPOLDINI, T. MARINO, N. RUSSO, M. TOSCANO, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4916.
- [241] J. HEO, T. KANG, S. G. JANG, D. S. HWANG, J. M. SPRUELL, K. L. KILLOPS, J. H. WAITE, C. J. HAWKER, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20139.
- [242] A. ISAKOVA, P. D. TOPHAM, A. J. SUTHERLAND, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2561.
- [243] C. R. MATOS-PÉREZ, J. D. WHITE, J. J. WILKER, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9498.
- [244] B. K. AHN, D. W. LEE, J. N. ISRAELACHVILI, J. H. WAITE, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 867.
- [245] K. TSUDA, S. KOBAYASHI, T. OTSU, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1517.
- [246] N. TEFERA, G. WEICKERT, K. R. WESTERTERP, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1663.
- [247] K. MATYJASZEWSKI in *Controlled and Living Polymerizations-Methods and Materials* (Eds.: A. H. E. MÜLLER, K. MATYJASZEWSKI), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, pp. 103–166.
- [248] G. R. HEAL in *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (Ed.: P. J. HAINES), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**, pp. 10–54.
- [249] M. C. FOTI, C. DAQUINO, I. D. MACKIE, G. A. DILABIO, K. U. INGOLD, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9270.
- [250] D. E. WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5665.
- [251] C. A. RICE-EVANS, N. J. MILLER, G. PAGANGA, *Free Radical Biol. Med.* **1996**, *20*, 933.
- [252] A. SEKHER PANNALA, T. S. CHAN, P. J. O'BRIEN, C. A. RICE-EVANS, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2001**, *282*, 1161.
- [253] J. CLAYDEN, N. GREEVES, S. WARREN, P. D. WOTHERS, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [254] N. C. BILLINGHAM, P. D. CALVERT, I. W. OKOPI, A. UZUNER, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *31*, 23.
- [255] T. WILLKE, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, *98*, 9893.
- [256] R. WEAST, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1981**.
- [257] F. L. MOTA, A. J. QUEIMADA, S. P. PINHO, E. A. MACEDO, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 5182.
- [258] A. KISHIDA, S. YOSHIOKA, Y. TAKEDA, M. UCHIYAMA, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1954.
- [259] M. SCHMID, S. AFFOLTER, *Polym. Test.* **2003**, *22*, 419.
- [260] W. J. GRIGSBY, J. H. BRIDSON, C. SCHRADE, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 41626.
- [261] F. GUGUMUS in *Developments in Polymer Stabilisation-8* (Ed.: G. Scott), Elsevier Applied Science, London, New York, **1987**, pp. 239–290.
- [262] J. B. HOWARD, H. M. GILROY, *Polym. Eng. Sci.* **1975**, *15*, 268.
- [263] R. THOMAS, *Geotechnical Fabrics Report* **1998**, *16*, 14.
- [264] S.-F. LEE, J.-K. LIN, *J. Biomed. Sci.* **1994**, *1*, 125.
- [265] H. MENG, Y. LI, M. FAUST, S. KONST, B. P. LEE, *Acta Biomater.* **2015**, *17*, 160.
- [266] M. J. PICKLO, V. AMARNATH, D. G. GRAHAM, T. J. MONTINE, *Free Radical Biol. Med.* **1999**, *27*, 271.
- [267] I. SMOLYANINOV, O. PITIKOVA, E. KORCHAGINA, A. PODDEL'SKY, S. LUZHNOVA, N. BERBEROVA, *Monatsh. Chem.* **2018**, *149*, 1813.

- [268] M. MOCHIZUKI, S. YAMAZAKI, K. KANO, T. IKEDA, *Biochim. Biophys. Acta - General Subjects* **2002**, 1569, 35.
- [269] J. H. WAITE, *Comp. Biochem. Physiol.* **1990**, 97, 19.
- [270] B. KALYANARAMAN, C. C. FELIX, R. C. SEALY, *Environ. Health Perspect.* **1985**, 64, 185.
- [271] H. WATANABE, A. FUJIMOTO, A. TAKAHARA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 3688.
- [272] J. YANG, M. A. COHEN STUART, M. KAMPERMAN, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 8271.
- [273] L. A. BURZIO, J. H. WAITE, *Biochemistry* **2000**, 39, 11147.
- [274] E. KRAMER, A. SCHMITTER in *Thermische Einsatzgrenzen von Technischen Kunststoffbauteilen* (Eds.: G. W. EHRENSTEIN, S. PONGRATZ), Springer VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1998**.
- [275] J. HEPPELLE, *Schädigungsmechanismen bei Polymeren, Polymeraufbereitung 2002 – technischer Fortschritt zur Steigerung von Leistung und Produktqualität*, VDI Publishers, Düsseldorf, **2002**.
- [276] S. BEIßMANN, M. STIFTINGER, K. GRABMAYER, G. WALLNER, D. NITSCHKE, W. BUCHBERGER, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 1655.
- [277] J. BARRET, P. GIJSMAN, J. SWAGTEN, R. F. LANGE, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 76, 441.
- [278] K. D. BREESE, J.-F. LAMÈTHE, C. DEARMITT, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 70, 89.
- [279] Y. S. SOEBIANTO, Y. KATSUMURA, K. ISHIGURE, J. KUBO, T. KOIZUMI, H. SHIGEKUNI, K. AZAMI, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 42, 29.
- [280] S. HAEMERS, G. J. M. KOPER, G. Frens, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 632.
- [281] M. YU, J. HWANG, T. J. DEMING, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5825.
- [282] B. P. LEE, J. L. DALSIN, P. B. MESSERSMITH, *Biomacromolecules* **2002**, 3, 1038.
- [283] H. CHOI, K. LEE, *Appl. Sci.* **2022**, 12, 11626.
- [284] L. M. RZEPECKI, T. NAGAFUCHI, J. H. WAITE, *Arch. Biochem. Biophys.* **1991**, 285, 17.
- [285] D. G. GRAHAM, P. W. JEFFS, *J. Biol. Chem.* **1977**, 252, 5729.
- [286] L. M. MCDOWELL, L. A. BURZIO, J. H. WAITE, J. SCHAEFER, *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 20293.
- [287] H. GÜNZLER, GREMLICH HANS-ULRICH, *IR-Spektroskopie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [288] G. MOAD, I. J. DAGLEY, J. HABSUDA, C. J. GARVEY, G. LI, L. NICHOLS, G. P. SIMON, M. R. NOBILE, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 117, 97.
- [289] M. DEXTER, R. W. THOMAS, R. E. KING in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2002**, pp. 164-197.
- [290] A. E. RIBBE, J. BODYCOMB, T. HASHIMOTO, *Macromolecules* **1999**, 32, 3154.
- [291] T. INOUE, T. SOEN, T. HASHIMOTO, H. KAWAI, *J. Polym. Sci., Part A-2* **1969**, 7, 1283.
- [292] K. KATO, *Polym. Eng. Sci.* **1967**, 7, 38.
- [293] T. M. CHOU, P. PRAYOONTHONG, A. AITOUCHEN, M. LIBERA, *Polymer* **2002**, 43, 2085.
- [294] J. S. TRENT, J. I. SCHEINBEIM, P. R. COUCHMAN, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **1981**, 19, 315.
- [295] H. HAUBRUGE, A. JONAS, R. LEGRAS, *Polymer* **2003**, 44, 3229.
- [296] J. S. TRENT, J. I. SCHEINBEIM, P. R. COUCHMAN, *Macromolecules* **1983**, 16, 589.
- [297] H. SANO, T. USAMI, H. NAKAGAWA, *Polymer* **1986**, 27, 1497.
- [298] DIN EN ISO 11357-6:2013-04, *Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT) (ISO 11357-6:2008); Deutsche Fassung EN ISO 11357-6:2013*, **2013**, Beuth, Berlin.
- [299] T. MASUDA, K. YAMADA, T. MAEKAWA, Y. TAKEDA, H. YAMAGUCHI, *Food Sci. Technol. Res.* **2006**, 12, 173.
- [300] M. FUJITA, M. YAMADA, S. NAKAJIMA, K. KAWAI, M. NAGAI, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 2622.
- [301] H. ŞEKER, E. ÇAKMAKÇI, *J. Polym. Sci.* **2020**, 58, 1105.
- [302] H. BERGENUDD, P. ERIKSSON, C. DEARMITT, B. STENBERG, E. MALMSTRÖM JONSSON, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 76, 503.
- [303] M. LEISTNER, *Standardkonfiguration Process 11 (FP) D: 11.0 mm-L/D: 40.0 der Firma Thermo Fisher Scientific*, **2013**, Datenblatt.

## 10. Anhang

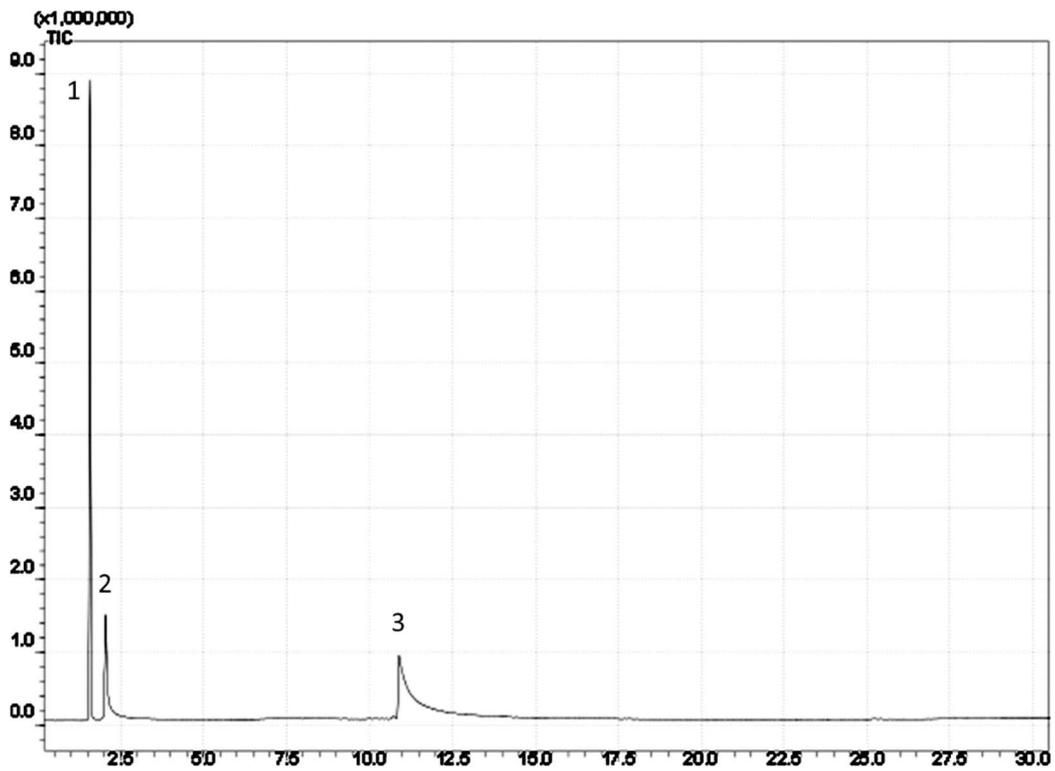


Abbildung 10.1: Chromatogramm aus der Py-GC/MS-Messung des Natriumferulats bei 220 °C.

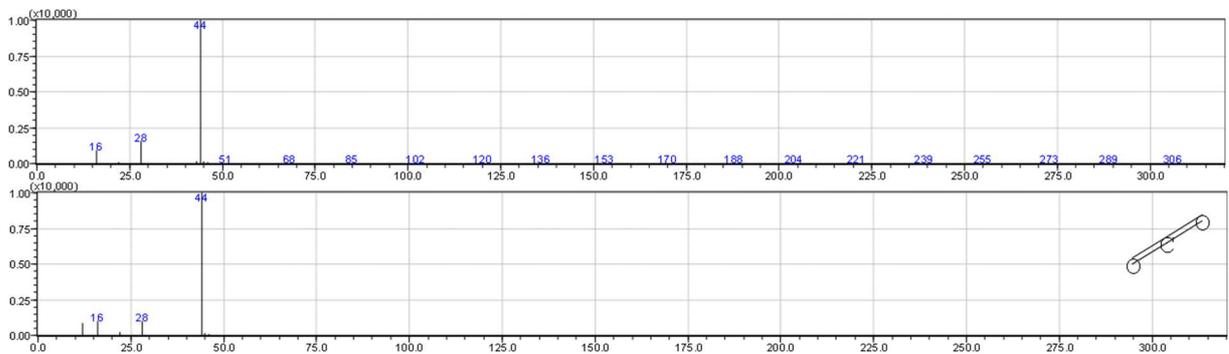


Abbildung 10.2: Massenspektrum des Peaks 1 des Chromatogramms in Abbildung 9.1 bei 1,57 min und darunter das Referenzspektrum von CO<sub>2</sub> (96% Übereinstimmung).

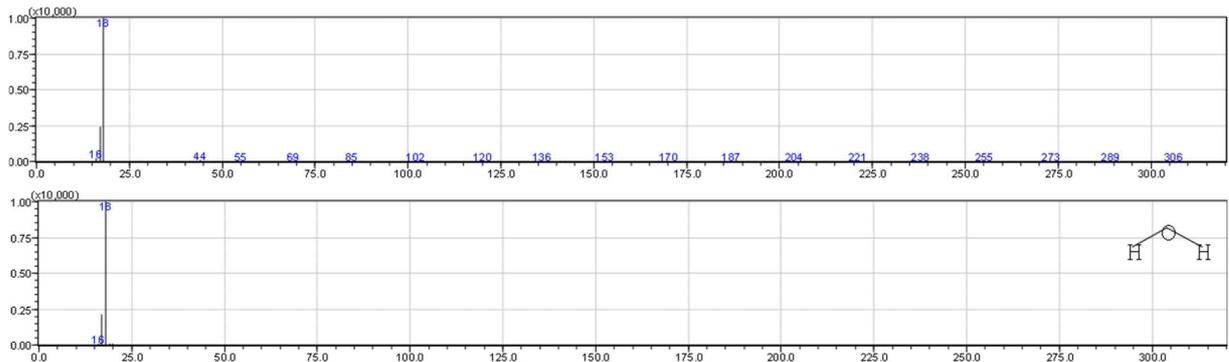
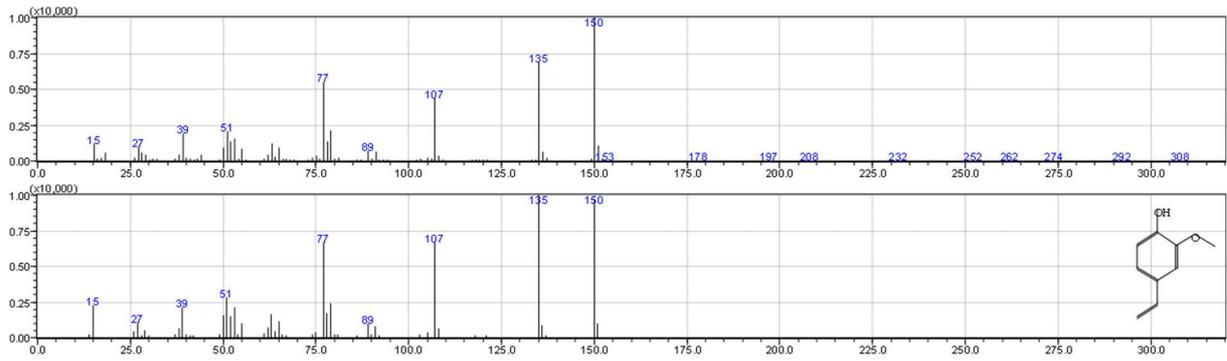
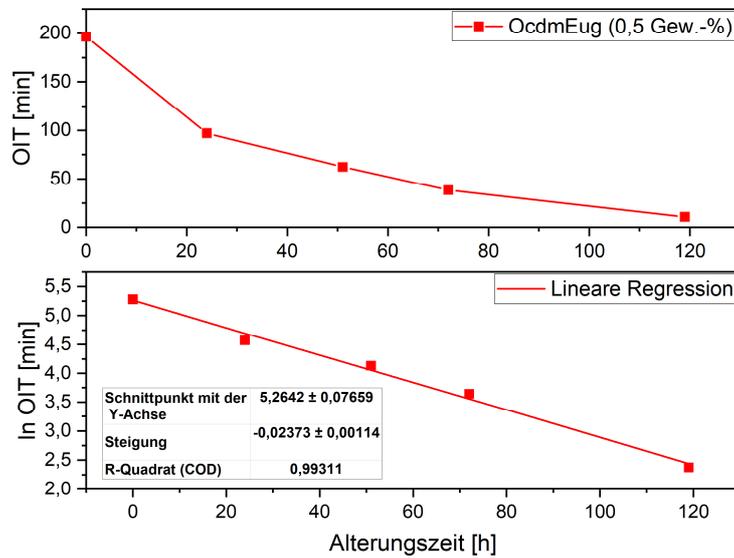


Abbildung 10.3: Massenspektrum des Peaks 2 des Chromatogramms in Abbildung 9.1 bei 2,04 min (oben) und darunter das Referenzspektrum von Wasser (97% Übereinstimmung).



**Abbildung 10.4:** Massenspektrum des Peaks 3 des Chromatogramms in Abbildung 9.1 bei 10,9 min (oben) und darunter das Referenzspektrum von 2-Methoxy-4-vinylphenol (91% Übereinstimmung).



**Abbildung 10.5:** Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.-% OcdmEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurate  $f$  ermittelt werden.

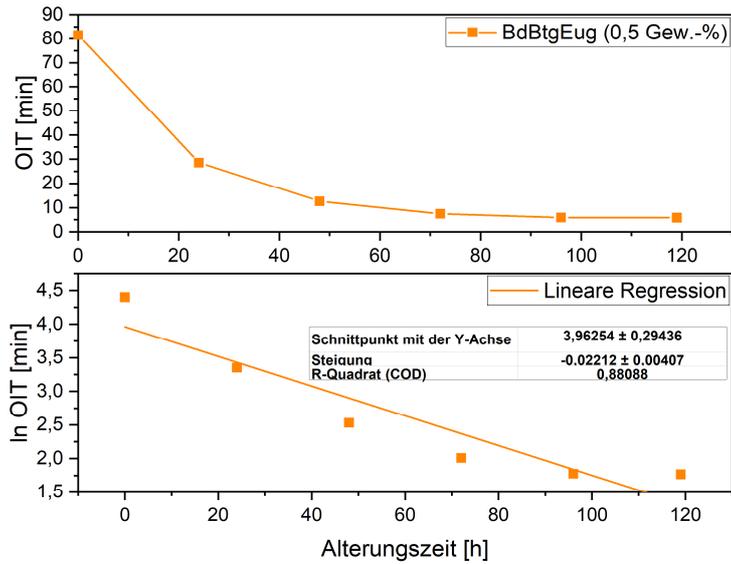


Abbildung 10.6:

Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% BdBtgEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.

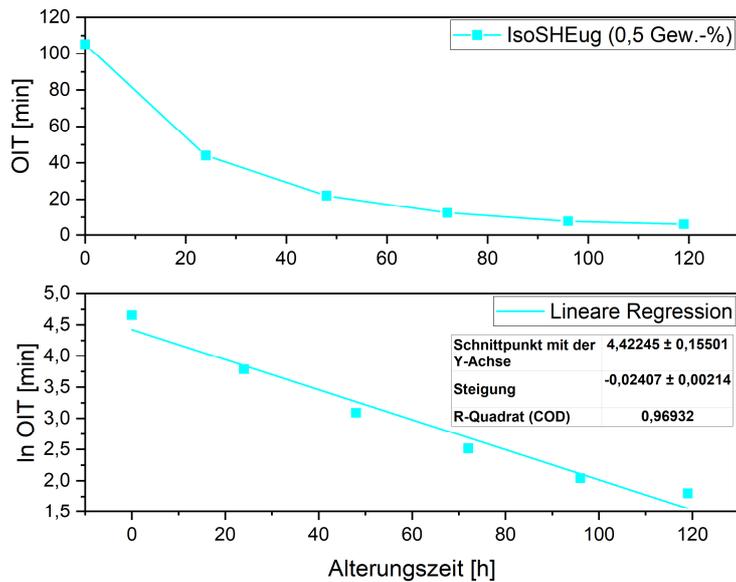


Abbildung 10.7:

Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% IsoSHEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.

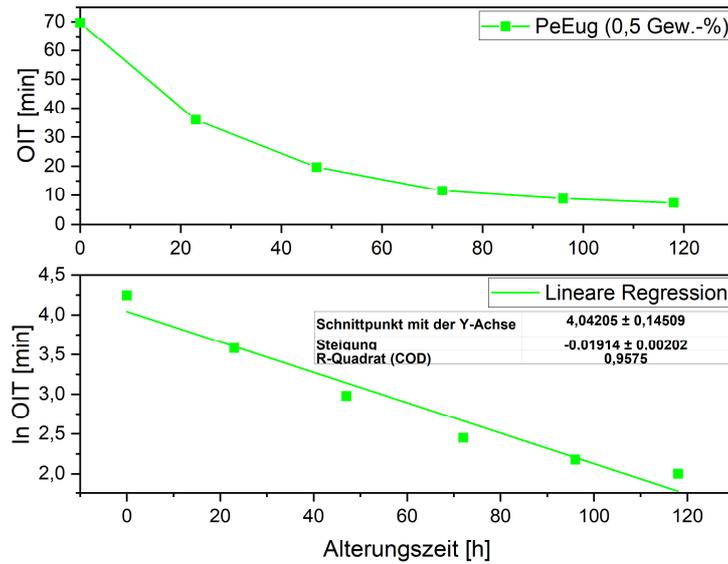


Abbildung 10.8:

Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% PeEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.

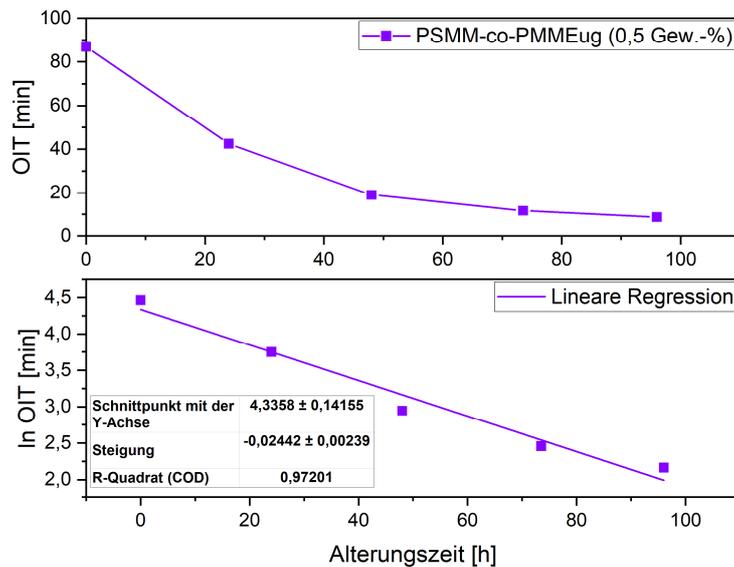
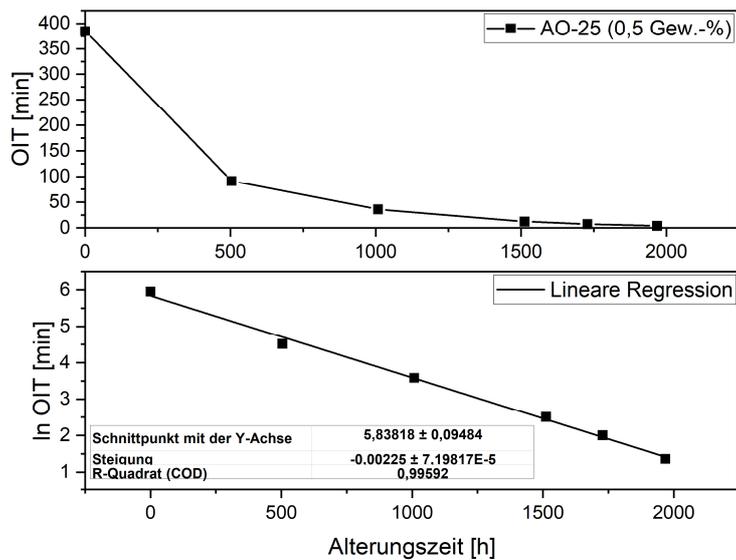
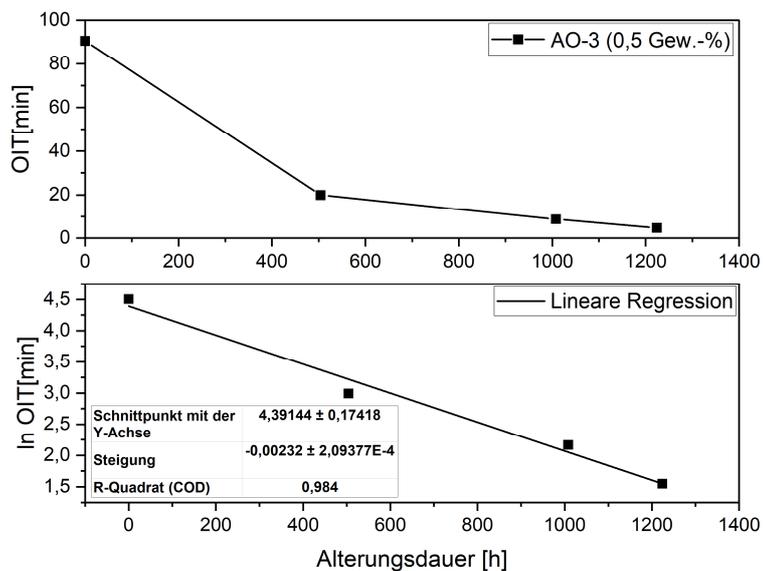


Abbildung 10.9:

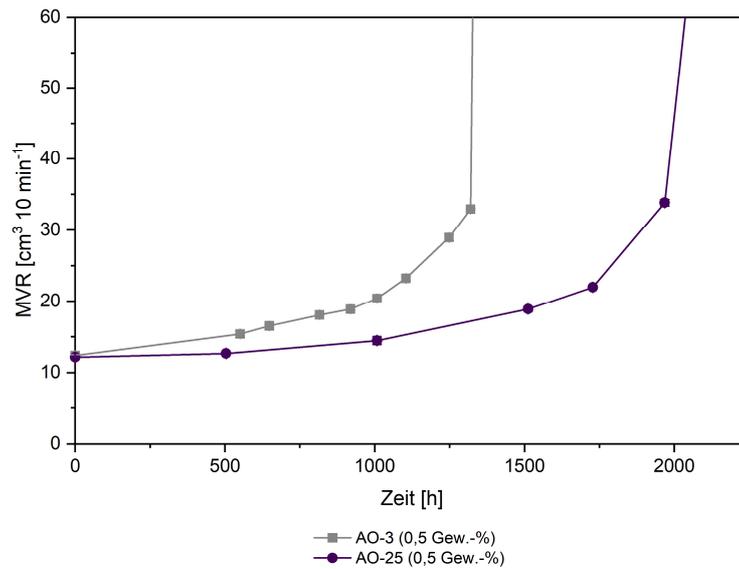
Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% PSMM-co-PMMEug bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.



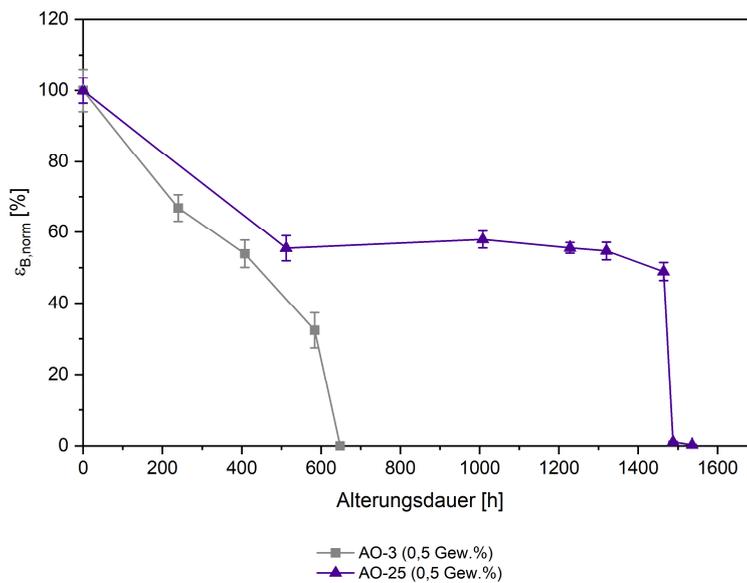
**Abbildung 10.10:** Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% AO-25 bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.



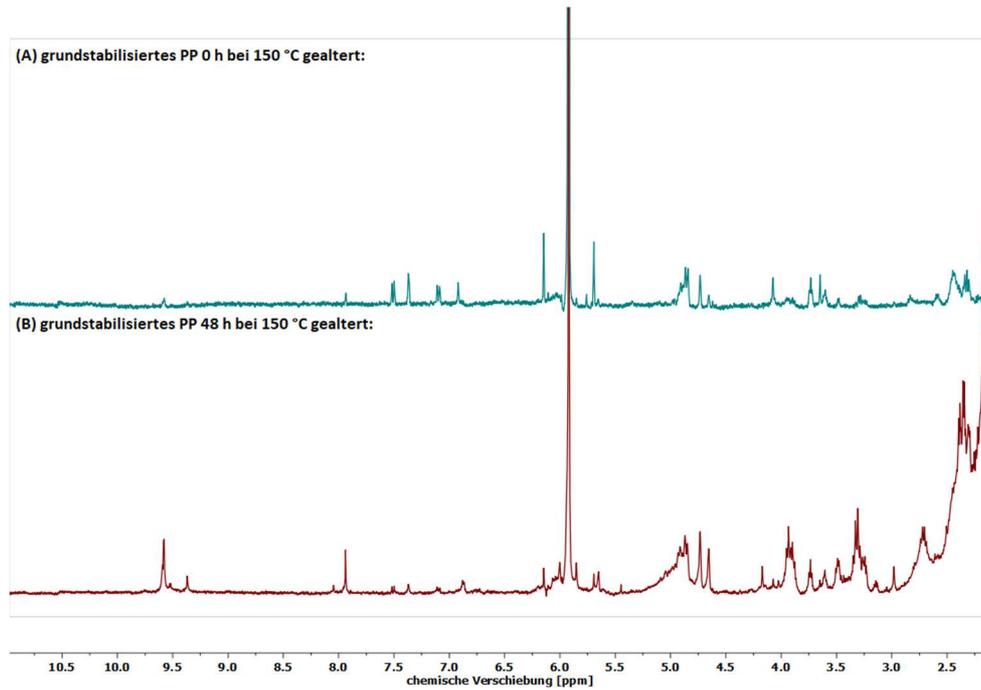
**Abbildung 10.11:** Auftragung der OIT-Werte, die bei 220 °C gemessen wurden, gegen die Alterungszeit, wobei das PP-Compound mit 0,5 Gew.% AO-3 bei 150 °C im Umluftofen gealtert wurde (obere Grafik). Aus der Steigung der Regressionsgeraden der logarithmischen Auftragung (untere Grafik) kann anschließend die Abbaurrate  $f$  ermittelt werden.



**Abbildung 10.12:** MVR-Werte (2,16 kg/230 °C) der PP-Compounds, in welche kommerziellen AO-3 und AO-25 eingearbeitet wurden., während der Ofenalterung bei 150 °C.



**Abbildung 10.13:** Auftragung der aus Zugprüfungen bestimmten normierten Bruchdehnung gegen die Alterungsdauer während einer Ofenalterung bei 150 °C. Es wurden PP-Zugprüfkörper untersucht, in welche die kommerziell erhältlichen Stabilisatoren AO-3 und AO-25 eingearbeitet wurden.



**Abbildung 10.14:** Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -Hochtemperatur-NMR-Spektren des grundstabilisierten PP, das 0 h (A) und 48 h bei 150 °C im Umluftofen gelagert wurde. Beide Spektren wurden bei 110 °C unter Stickstoff-Atmosphäre in Tetrachlorethan aufgenommen.

---

---

## 11. Erklärung

---

### 11.1. Erklärung zur Dissertation

#### §8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

#### §8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherrigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

#### §9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

#### §9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient

Darmstadt, den

---

Jannik Mayer