

Verbesserung der Langzeitstabilität von Biopolymeren durch neuartige Additivsysteme

Improving the long-term stability of biopolymers through novel additive systems



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von

Jannik Hallstein, M.Eng.

Erstgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 24. September 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2024

Hallstein, Jannik: Langzeitstabilisierung von Biopolymeren durch neuartige Additivsysteme

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-287337

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2024

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2019 bis Oktober 2022 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn (Technische Universität Darmstadt) am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in der Abteilung Additivierung und Dauerhaftigkeit angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen

Hallstein, Jannik; Gomoll, Andre; Lieske, Antje; Büsse, Thomas; Balko, Jens; Brüll, Robert; Malz, Frank; Metzsch-Zilligen, Elke; Pfaendner, Rudolf; Zehm, Daniel:

“Unraveling the cause for the unusual processing behavior of commercial partially bio-based poly(butylene succinates) and their stabilization“

In: Journal of Applied Polymer Science (138, No. 28); doi:10.1002/app.50669

Hallstein, Jannik; Metzsch-Zilligen, Elke; Pfaendner, Rudolf:

“Enhancing the Hydrolytic Stability of Poly(lactic acid) Using Novel Stabilizer Combinations“

In: Polymers (Vol. 16, 506); doi:10.3390/polym16040506

Hallstein, Jannik; Metzsch-Zilligen, Elke; Pfaendner, Rudolf:

“Long-term Thermal Stabilization of Poly(Lactic Acid) “

In: Materials (Vol. 17, 2761); doi:10.3390/ma17112761

Patentanmeldungen

- DE 102021202598 A1; WO 2022/195041 A1 – Stabilisator-Zusammensetzung, Verwendung der Stabilisator-Zusammensetzung, Verfahren zur Stabilisierung von Kondensationspolymeren gegen hydrolytischen Abbau sowie hydrolysestabilisierte Zusammensetzung und Formkörper oder Formteil hieraus
- WO 2021/214207 A1 – Verfahren zur Stabilisierung von thermoplastischen Polykondensationspolymeren durch Hydroxycarbonsäuresalze
- DE 2022E65198; WO 2024/002610 A1 – Neue Hydrolysestabilisator-Kombinationen Für Polykondensate

Vorträge

Hallstein, Jannik. “Novel additive systems to enable the use of poly(lactic acid) in durable Applications“. Bioplastics Europe Scientific Colloquium – Biobased Plastics: Exploring Perspectives, Risks and Solutions. 20 – 21 September 2023. Bremerhaven

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich im Laufe meiner Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt dabei *Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn* als betreuenden Professor seitens der TU Darmstadt, welcher diese Arbeit in Kooperation mit dem Fraunhofer LBF ermöglicht hat.

Bei *Herrn Prof. Dr. Rudolf Pfaendner*, möchte ich mich für die Möglichkeit meine Dissertation am Fraunhofer LBF anzufertigen sowie die Übernahme des Korreferats und für die fachliche Betreuung bedanken.

Frau Dr. Elke Metsch-Zilligen danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die abteilungsinterne Betreuung. Weiterhin möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Abteilung Additivierung und Dauerhaftigkeit für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bedanken. Besonderer Dank gilt dabei *Matthias Polidar* meinem Bürokollegen am Institut sowie langjährigen Kommilitonen aus dem Kunststofftechnikstudium und *Dr. Jannik Mayer* für die interessanten Gespräche sowohl fachlicher als auch privater Natur. Mein Dank gilt zudem allen Studierenden, die mich im Rahmen von Praktika oder hilfswissenschaftlicher Tätigkeiten unterstützt haben, insbesondere *Ouiaam Amraoui* und *Max Dornbusch*.

Auch bei den Kolleginnen und Kollegen aus den anderen Abteilungen möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Insbesondere bei *Dr. Frank Malz* für die Unterstützung bei den NMR-Messungen und *Dr. Jan-Hendrik Arndt* für das Messen meiner GPC-Proben.

Besonderer Dank gilt auch allen anderen Doktorandinnen und Doktoranden am Fraunhofer LBF, unter anderem *Daniel Markert* als Leidensgenosse der allabendlichen Wartezeiten und Verspätungen im ÖPNV, die immer wieder wertvolle Tipps parat hatten und stets für eine positive Atmosphäre auf und neben der Arbeit gesorgt haben.

Mein Dank gilt außerdem den Verantwortlichen im Fraunhofer Cluster "Circular Plastics Economy", welche die Finanzierung meiner Arbeit ermöglicht haben. Besonderer Dank gilt dabei den Kollegen beim Fraunhofer IAP, die mich bei den Arbeiten zum Verarbeitungsverhalten von PBS unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie, die mich durch mein komplettes Studium und die Promotionszeit immer unterstützt haben und für mich da waren und ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
1. Einleitung.....	1
2. Theoretische Grundlagen und Stand von Wissenschaft und Technik.....	3
2.1. Grundlagen Biokunststoffe.....	3
2.1.1. Definition, Unterscheidung Biopolymer / Biokunststoff.....	3
2.1.2. Herstellungsverfahren.....	6
2.1.2.1. Herstellung der monomeren Bausteine.....	6
2.1.2.2. Herstellung und Eigenschaften von Polymilchsäure (PLA).....	7
2.1.2.3. Herstellung und Eigenschaften von Polybutylensuccinat (PBS).....	9
2.1.3. CO ₂ - und Ökobilanz von Biokunststoffen gegenüber petrobasierter Kunststoffe.....	10
2.2. Alterung und Abbaumechanismen aliphatischer Polyester.....	11
2.2.1. Hydrolytischer Abbau.....	12
2.2.2. Thermischer Abbau.....	16
2.3. Stabilisierung gegen hydrolytischen und thermischen Abbau.....	19
2.3.1. Endgruppeninhibition und Kettenverlängerung.....	19
2.3.2. Säure- und Feuchtereulation.....	23
2.3.3. Antioxidative Stabilisierung.....	31
2.3.4. Kristallisationsverhalten und Nukleierungsmittel.....	34
3. Zielsetzung und Konzept.....	39
3.1. Aufgaben- und Zielstellung.....	39
3.2. Konzepte und methodisches Vorgehen.....	41
4. Ergebnisse und Auswertung.....	46
4.1. Betrachtung des Verarbeitungsverhaltens von Biokunststoffen.....	46
4.1.1. Verarbeitungsstabilität von Polymilchsäure (PLA).....	46
4.1.2. Verarbeitungsstabilität von Polybutylensuccinat (PBS).....	48
4.1.2.1. Einfluss der Temperatur auf das Verarbeitungsverhalten.....	49
4.1.2.2. Einfluss von Antioxidantien auf die Verarbeitung.....	54
4.1.2.3. Einfluss von Zuckeralkoholen auf die Verarbeitung.....	57
4.1.3. Verarbeitungsverhalten von PLA/PBS – Blends.....	60
4.1.4. Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Verarbeitungsstabilität.....	62
4.2. Untersuchung der Hydrolysestabilität durch Additivierung.....	63
4.2.1. Hydrolysestabilisierung durch Endgruppeninhibierung.....	63
4.2.1.1. Untersuchung des Stabilisierungsmechanismus aziridinbasierter Stabilisatoren.....	69
4.2.1.2. Einfluss der Hydrolyseinhibitoren auf die thermischen Eigenschaften von PLA.....	76
4.2.1.3. Einfluss der Hydrolyseinhibitoren auf die mechanischen Eigenschaften von PLA.....	80
4.2.1.4. Untersuchung alternativer Aziridine zur Hydrolysestabilisierung.....	81
4.2.2. Hydrolysestabilisierung durch Säure- und Feuchtereulation.....	89
4.2.2.1. Untersuchung von Natriumsalzen organischer Carbonsäuren als Hydrolysestabilisatoren.....	89
4.2.2.2. Untersuchung von Carbonaten und Oxiden als Hydrolysestabilisatoren.....	93
4.2.2.3. Charakterisierung der Säurefänger zum Verständnis des Stabilisierungsmechanismus.....	95
4.2.2.4. Untersuchung von Feuchtereulatoren als Hydrolysestabilisatoren.....	97
4.2.3. Hydrolysestabilisierung durch Additivkombinationen.....	101

4.2.3.1.	<i>Untersuchung der Kombination von Inhibitor (PolyU) und Säureregulator</i>	101
4.2.3.2.	<i>Untersuchung verschiedener Konzentrationen/Verhältnisse von PolyU und Calcium-Hydrotalcit</i>	109
4.2.3.3.	<i>Untersuchung verschiedener Hydrotalcite/Carbonate in Kombination mit PolyU</i>	115
4.2.4.	<i>Übertragung der Ergebnisse auf das PLA-Recycling</i>	118
4.2.4.1.	<i>Nachstellen eines post-industriell Recyclings mittels Mehrfachextrusion</i>	118
4.2.4.2.	<i>Untersuchung eines Post-Consumer Recycling PLA</i>	121
4.2.5.	<i>Übertragung der Erkenntnisse auf den Biokunststoff Polybutylensuccinat (PBS)</i>	126
4.2.6.	<i>Hydrolysestabilisierung von PLA/PBS – Blends</i>	130
4.3.	Untersuchung von Kristallisationsverhalten und Langzeitwärmestabilität von PLA	133
4.3.1.	<i>Untersuchungen zur Erhöhung von Kristallisationsrate und –grad</i>	133
4.3.2.	<i>Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Nukleierungsmitteln und Hydrolysestabilisatoren</i>	134
4.3.3.	<i>Untersuchung der Langzeitwärmebeständigkeit</i>	137
4.3.3.1.	<i>Untersuchung verschiedener Additiveinflüsse</i>	137
4.3.3.2.	<i>Untersuchung der Einflüsse verschiedener mineralischer Füll-/Verstärkungstoffe</i>	144
5.	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	152
5.1.	Zusammenfassung der Ergebnisse	152
5.2.	Kritische Betrachtung	154
5.3.	Wissenschaftliche Fortführung und Ausblick	155
6.	Experimentalteil	157
6.1.	Verwendete Materialien	157
6.2.	Materialverarbeitung	160
6.2.1.	<i>Mikrocompounder</i>	160
6.2.2.	<i>Doppelschneckenextruder</i>	161
6.2.3.	<i>Mini-Spritzgussmaschine</i>	162
6.3.	Hydrolyse- und Thermische-Alterung	162
6.4.	Analytische Methoden	163
6.4.1.	<i>Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR)</i>	163
6.4.2.	<i>Bestimmung des Molekulargewichts und der -verteilung</i>	164
6.4.3.	<i>Bestimmung der thermischen Eigenschaften</i>	164
6.4.4.	<i>Bestimmung der mech. Eigenschaften</i>	165
6.4.5.	<i>NMR-Spektroskopie</i>	165
6.4.6.	<i>Charakterisierung der Säurefänger</i>	165
6.4.7.	<i>Bestimmung der Feuchtaufnahme der Compounds</i>	165
7.	Verzeichnisse	167
7.1.	Literatur	167
7.2.	Abbildungsverzeichnis	186
7.3.	Tabellenverzeichnis	190
7.4.	Schemaverzeichnis	191
8.	Anhang	192

Abkürzungsverzeichnis

AO	- Antioxidans
ATP	- Adenosintriphosphat
AV	- Acid Value (Säurezahl)
CC	- Calciumcarbonat
CDI	- Carbodiimid (m – monomer; p – polymer)
CDHP	- Calciumdihydrogenphosphat
CHP	- Calciumhydrogenphosphat
CMR	- Carcinogenic, Mutagenic and Toxic to Reproduction
CP	- Calciumphosphat
DIN	- Deutsches Institut für Normung
DMSO	- Dimethylsulfoxid
DSC	- Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
E-Modul	- Elastizitätsmodul
E&E	- Elektrotechnik und Elektronik
EN	- Europäische Norm
ESBP	- Epoxidiertes Sojabohnenöl
FG	- Füllgrad
FTIR	- Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	- Gel-Permeations-Chromatographie
GWP	- Global Warming Potential
η_0	- Nullviskosität
HAS	- Hindered Amine Stabilizer
HDI	- Hexamethylendiisocyanat
HDT	- Heat Deflection/Distortion Temperature
HLP	- Phlogopit
HSK	- Hydrolysestabilisatorkombination
HTC	- Hydrotalcit
ISO	- International Organization for Standardization
KV	- Kettenverlängerer
LA	- Lactic Acid (Milchsäure)
LDH	- Layered Double Hydroxide
LZWS	- Langzeitwärmestabilisator
M_c	- Critical molecular weight
M_n	- Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	- Gewichtsmittleres Molekulargewicht
MD	- Metalldesaktivator
MDI	- Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
MMT	- Montmorillonit

MVR	- melt volume-flow rate (Schmelze-Volumenfließrate)
NADH	- Nicotinamidadeninukleotid (reduzierte Form)
NKM	- Nukleierungsmittel
NMR	- nuclear magnetic resonance (Kernspinnresonanz-(Spektroskopie))
OMS	- Metallsalz einer organischen Säure
PA	- Polyamid
PBS	- Polybutylensuccinat
PBSA	- Polybutylensuccinat-adipat
PBT	- Polybutylenterephthalat
PDI	- Polydispersitätsindex
PDLA	- D-Polylactid
PDLLA	- D,L-Polylactid
PE	- Polyethylen
PET	- Polyethylenterephthalat
PFA	- Polyfunktionelle Aziridine
PGLA	- Poly(lactic acid-co-glycolic acid)
PLA	- Polylactide (Polymilchsäure)
PLLA	- L-Polylactid
PLZ	- Produktlebenszyklus
PMMA	- Polymethylmethacrylat
PP	- Polypropylen
PS	- Polystyrol
PUR	- Polyurethan
PVC	- Polyvinylchlorid
RI	- Refractive Index
ROP	- Ringöffnungspolymerisation
rPLA	- Recycling PLA
rpm	- revolutions per minute
SAE/US-CAR	- Society of Automotive Engineers/US Council for Automotive Research
SAP	- Superabsorberpolymer
scPLA	- Stereokomplexes PLA
TCP	- Tricalciumphosphat
TDS	- Technical Data Sheet
T _g	- Glasübergangstemperatur
T _c	- Kristallisationstemperatur
TGA	- Thermogravimetrische Analyse
UV	- ultraviolett
VE-Wasser	- Vollentsalztes Wasser
WST	- Wollastonit
X _c	- Kristallisationsgrad

1. Einleitung

Seit ihrer erstmaligen Entwicklung im Jahr 1907 durch Leo Hendrik Bakeland (Phenolharz (Bakelit))^[1] haben vollsynthetische Kunststoffe eine bemerkenswerte Entwicklung genommen. Während in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts primär die Entwicklung neuer Kunststofftypen im Vordergrund stand (PVC, PS, PA, PE, ...), begann in der zweiten Hälfte der kommerzielle Durchbruch dieser neuen Werkstoffklasse. Die Jahresproduktion lag 1950 bei rund 2 Mio. Tonnen Kunststoff, bevor in den folgenden Jahrzehnten ein exponentielles Wachstum der weltweiten jährlichen Produktionsmenge auf 50 Mio. t (1976), 100 Mio. t (1989), 200 Mio. t (2002), 300 Mio. t (2013) bis hin zu 367 Mio. t (2020) einsetzte.^[2] Dieses rasante Wachstum ist insbesondere neben dem allgemeinen Wirtschaftswachstum der letzten 70 Jahre auf die besonderen Eigenschaften dieser Werkstoffklasse zurückzuführen. Durch ihre im Vergleich niedrigen Verarbeitungstemperaturen, flexiblen Formgebungsverfahren, geringere Dichte und nicht zuletzt auf Grund der günstigen Rohstoffpreise, haben sie in vielen verschiedenen Anwendungen "alte" Werkstoffe wie z. B. Holz, Metall, Glas, ... substituiert. Weiterhin haben sich durch die Entwicklung verschiedener Kunststoffe komplett neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben, welche mit anderen Werkstoffen nicht realisierbar waren. Heutzutage werden Kunststoffe größtenteils im Verpackungs-, E&E-, Verkehr-, Bau- und Medizinsektor eingesetzt und sind dort nicht mehr wegzudenken.^[2]

Da die Ausgangsbausteine (Monomere) der gängigsten Kunststoffe, wie z. B. PE, PP, PS, ... petrobasiert gewonnen werden, führte dies in den letzten Jahren immer häufiger zu Diskussionen bzgl. der Nachhaltigkeit von Kunststoffen. Weiterhin zeigte sich in den vergangenen Jahren, dass auf Grund verschiedener politischer Konflikte sowie steigender Steuern auf CO₂-Emissionen der niedrige Preis von Kunststoffen in den kommenden Jahren nicht zu halten sein wird, wie die Preisentwicklungen der vergangenen Jahre vermuten lassen.^[3] Um diese Herausforderungen zu meistern, sind alle in der Kunststoffindustrie tätigen Unternehmen, von Materialproduzenten über Compoundeure bis hin zu den Endverarbeitern, gefordert, Lösungen zu finden. Eine Lösungsmöglichkeit ist der Einsatz biobasierter Kunststoffe, welche die Abhängigkeit von Erdgas bzw. Erdöl reduzieren und Vorteile im Hinblick auf CO₂-Emissionen während der Kunststoffherstellung mit sich bringen.^[4]

Der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen als Basis polymerer Werkstoffe hat eine lange Tradition. So wurden Naturkautschuk, Cellulose, Lignin und Stärke als Biopolymere eingesetzt, durch das Aufkommen vollsynthetischer Kunststoffe jedoch mit der Zeit ersetzt.^[5, 6] Einzig der Naturkautschuk hat sich als Werkstoff in der Elastomertechnologie behauptet. Wenn man heutzutage über Biokunststoffe spricht, sind primär Werkstoffe gemeint, bei der die Ausgangsmonomere für die Polymersynthese aus pflanzlicher Basis synthetisiert werden. Die

Entwicklung von Biokunststoffen auf Stärkebasis begann Anfang der 1990er Jahre, welche indes anfänglich keine kommerziellen Erfolge erzielten. Erst die Entwicklung der zweiten Generation an Biokunststoffen Anfang der 2000er Jahre, sorgte dafür, dass diese Polymere (Polycaprolacton, Polyvinylalkohol, Polylactide und weitere Polyester) im industriellen Maß hergestellt wurden und ihre Anwendung fanden.^[5]

Im Vergleich zu den rund 370 Mio. t an synthetischen Kunststoffen ist die Produktion von Biokunststoffen mit rund 2,1 Mio. t im Jahr 2020 noch gering. In diesen 2,1 Mio. t sind zudem noch ca. 0,9 Mio. t an sogenannten Drop-In-Lösungen für PE, PET und PA enthalten.^[7] Die bisherigen Anwendungsgebiete für Biokunststoffe liegen primär im Verpackungs- und Konsumgütermarkt, welche von Diskussionen rund um die Nachhaltigkeit von Kunststoffen besonders betroffen sind. Hier geht der Trend dazu, Kunststofflösungen komplett zu verbieten,^[8] womit bisherige Einsatzgebiete verschwinden. Daher ist es notwendig neue Anwendungsgebiete für Biokunststoffe zu finden und somit die Nachfrage nach diesen zu steigern. Nur so wird ein Markt geschaffen, der die Kunststoffhersteller dazu bewegt, in diese Materialklasse zu investieren. Um dies zu ermöglichen, werden in dieser Arbeit Compounds entwickelt, welche in anspruchsvollen technischen Anwendungen einsetzbar sind, was bisher auf Grund der Beständigkeit bzgl. Temperatur und Hydrolyse nur bedingt bzw. nicht möglich ist. Der Fokus soll dabei auch auf der Untersuchung der Wirkmechanismen einzelner Additive liegen, um mögliche Wechselwirkungen der Additive bzw. Additivkonzepte untereinander besser zu verstehen. Nur wenn dies gelingt, können die Potentiale vollständig genutzt werden.

2. Theoretische Grundlagen und Stand von Wissenschaft und Technik

2.1. Grundlagen Biokunststoffe

2.1.1. Definition, Unterscheidung Biopolymer / Biokunststoff

Bevor definiert wird, was das "Bio" in Biopolymer bzw. Biokunststoff für eine Bedeutung hat, muss zuvor noch geklärt werden, wo der Unterschied zwischen Polymer und Kunststoff liegt. So definiert *Kaiser*^[1] ein Polymer als „Substanz / Stoff aus vielen gleichartigen Polymermolekülen, die sich durch ihre Formmasse unterscheiden“, wobei es sich bei einem Polymermolekül um „ein Makromolekül, dass aus gleichen oder gleichartigen Teilchen (Monomeren) aufgebaut ist“, handelt. Kunststoffe werden von *Kaiser* folgendermaßen definiert: „Kunststoffe sind synthetisch-organische Werkstoffe, die als wesentliche Bestandteile Makromoleküle enthalten“, bzw. zusammengefasst Kunststoff = Polymer + Zusatzstoffe. Die Beschreibungen in dieser Arbeit orientieren sich an den Definitionen von *Kaiser*. Den kommerziell verfügbaren Polymeren werden bereits vom Hersteller geringe Mengen an Zusatzstoffen (z. B. Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, ...) zugegeben, weswegen diese im Folgenden als Kunststoffe bezeichnet werden. Bei der Zugabe zusätzlicher Additive (z. B. Hydrolysestabilisatoren, Füllstoffen ...) in dieser Arbeit, wird von Compounds gesprochen.

Ob ein Kunststoff oder ein Polymer nun als "Bio-" bezeichnet wird, definiert sich im Allgemeinen darüber, ob,^[5, 6]

- Das Polymer bzw. der Kunststoff biologisch abbaubar ist
und/oder
- aus nachwachsenden (biobasierten) Rohstoffen aufgebaut ist.

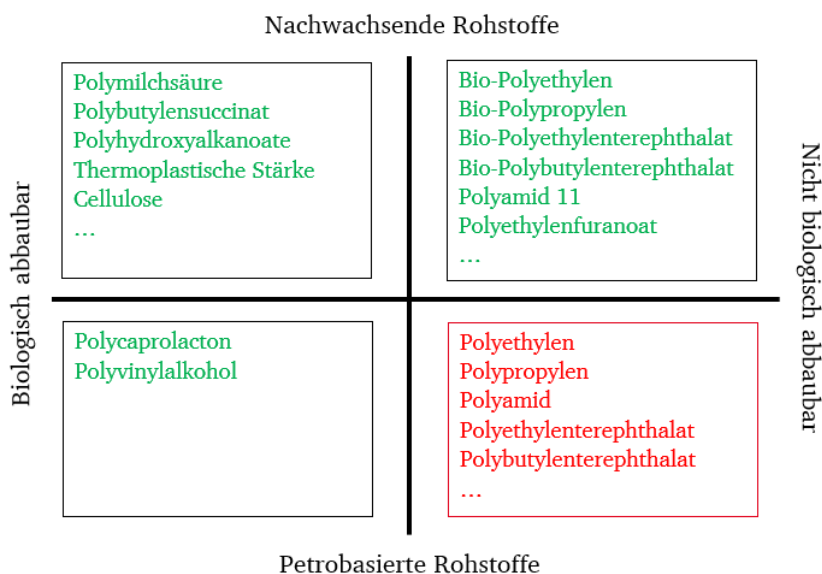


Abbildung 1: Zuordnung der Biokunststoffe (in Anlehnung an^[6, 9])

In Abbildung 1 ist diese Unterscheidung anhand einiger Beispielmateriale erläutert. Unter die petrobasierten, nicht abbaubaren Kunststoffe fallen die meisten heute gängigen Kunststoffe wie PE, PP, PA, PBT und PET. Zu den petrobasierten und abbaubaren Kunststoffen zählen Polyvinylalkohol und Polycaprolacton. Zu den biobasierten, aber nicht bioabbaubaren Kunststoffen werden viele biobasierte Counterparts (Drop-in-Lösungen) der petrobasierten Kunststoffe zugeordnet sowie z. B. Polyethylenfuranolat, welches bisher nicht von kommerzieller Bedeutung ist. Zu den biobasierten, bioabbaubaren Kunststoffen gehören unter anderem PLA und PBS, wobei bei letzterem zwischen biobasierten und nicht biobasierten Monomeren unterschieden werden muss, sodass PBS heutzutage nur teilweise (~ 50 %) biobasiert ist.

Darüber hinaus wird bei den aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Polymeren bzw. Kunststoffen zusätzlich unterschieden, ob bereits die Polymermoleküle von der Natur bereitgestellt werden, wie dies z. B. bei Cellulose, Stärke, Lignin und Kautschuk der Fall ist oder die Monomerbausteine der daraus synthetisierten Polymermoleküle. Insbesondere letztere spielen heutzutage bei den thermoplastischen Biokunststoffen eine deutlich größere Rolle. Die Monomere werden durch biotechnologische oder chemische Prozesse gewonnen.^[5]

Eine weitere Unterscheidung besteht zwischen sogenannten Drop-In-Lösungen für gewöhnlich petrobasierte Kunststoffe und den "klassischen" Biokunststoffen wie zum Beispiel PLA oder PBS. Auf Grund der identischen Eigenschaften zu ihrem petrobasierten "Äquivalent" wird der Einsatz von Drop-In-Lösungen bevorzugt, da existierende Prozesse und Infrastrukturen genutzt werden können.^[10] Neben der fehlenden Bioabbaubarkeit, welche für technische Anwendungen keine Relevanz hat, gibt es weitere Gründe, warum der Einsatz von Drop-in-Lösungen im Vergleich zu Biokunststoffen wie PLA und PBS nachteilig bzw. nicht nachhaltig ist.

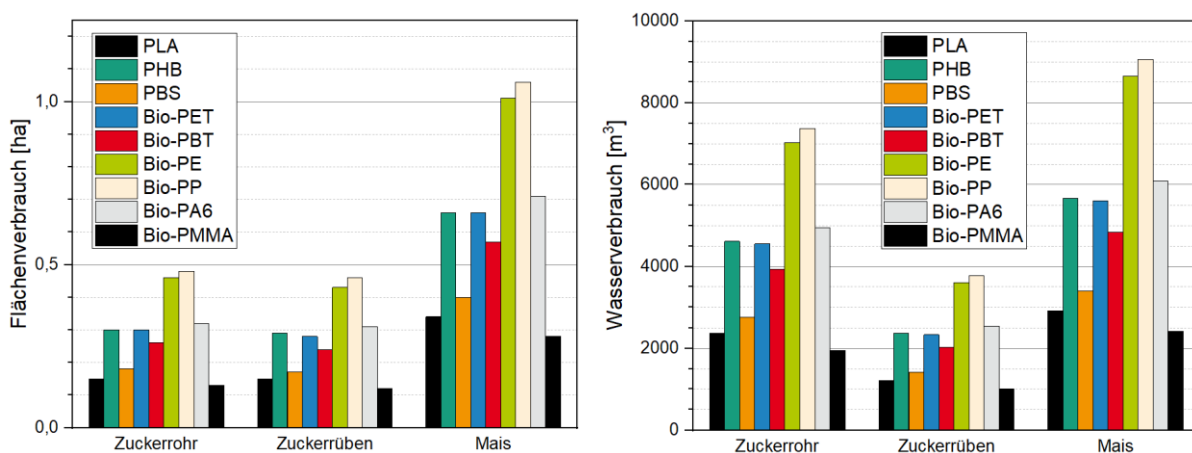


Abbildung 2: Flächen- und Wasserverbrauch versch. Biokunststoffe (Daten aus^[11])

In Abbildung 2 ist der Flächen- und Wasserverbrauch für die Anpflanzung der Ausgangsrohstoffe verschiedener biobasierter Materialien dargestellt. Als Rohstoff werden mit Zuckerrohr (Südamerika), Zuckerrüben (Europa, Asien) und Mais (Nordamerika) die drei gängigsten Pflanzenprodukte zur Herstellung von Biokunststoffen betrachtet. Auffällig ist, dass die Kunststoffe mit 100 % biobasierten Monomeren PLA, PBS und Bio-PMMA, die mit Abstand geringsten Flächen- und Wasserverbräuche aufweisen. Die Bilanz für PMMA ist allerdings nur so gut, da von Bio-Ethen ausgegangen wird, das mit Methanol, Kohlenmonoxid und Formaldehyd, die in der Berechnung nicht berücksichtigt wurden, zu Methylmethacrylat umgesetzt wird. Bei der Betrachtung von Bio-Polyestern wie PET und PBT und Bio-Polyamid 6 fällt auf, dass der Flächenverbrauch um 75–100 % größer ist wie bei PLA und damit einhergehend auch der Wasserverbrauch. Eine weitere Problematik besteht in der hohen Anzahl an benötigten Prozessschritten. Während bei PLA und PBS nach der Fermentation und Filtration bereits weitestgehend die Ausgangsmonomere für die Polymerisation zur Verfügung stehen, müssen bei PET, PBT und PA 6 auf Basis von Bioethanol eine Vielzahl an Zwischenschritten durchgeführt werden, bis die Ausgangsmonomeren vorliegen. Wie zuvor bei Bio-PMMA werden zusätzliche Chemikalien benötigt, die bei der Bilanzierung nicht berücksichtigt, bzw. nicht aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Bei biobasierten Polyolefinen wie PE und PP ist die Anzahl der Prozessschritte deutlich geringer, da Ethen, bzw. Propylen vergleichsweise direkt aus Bioethanol gewonnen werden kann. Problematisch sind die geringen Ausbeuten, so wird für 1 t Bio-PE eine Menge von 2,08 t Bioethanol benötigt, was wiederum ca. 4,36 t Zucker bzw. ca. 4,95 t Stärke erfordert. Bei PLA liegen diese Werte bei 1,47 t Zucker und 1,67 t Stärke. Daraus ergibt sich ein um 200 % erhöhter Flächenverbrauch, der mit einem entsprechend gesteigerten Wasserverbrauch einhergeht.^[11]

Auf Basis dieser Datenlage lässt sich festhalten, dass der Einsatz von Drop-in-Lösungen auf Grund identischer Materialeigenschaften zwar “einfacher“ ist, die Betrachtung aus ressourcentechnischen bzw. wirtschaftlichen Gesichtspunkten hingegen zeigt, dass der Einsatz von “klassischen“ Biokunststoffen zu bevorzugen ist. Damit diese Biokunststoffe ebenso für technische Anwendungen einsetzbar sind, was auf Grund von thermischen und hydrolytischen Eigenschaften aktuell nicht möglich ist, sollen in dieser Arbeit Additivsysteme entwickelt und erprobt werden.

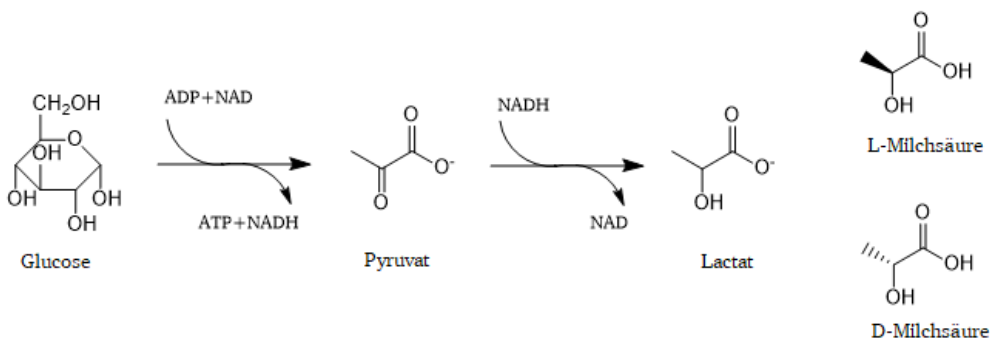
2.1.2. Herstellungsverfahren

2.1.2.1. Herstellung der monomeren Bausteine

Wie zuvor definiert, muss ein Biokunststoff entweder aus nachwachsenden (biobasierten) Rohstoffen hergestellt werden oder biologisch abbaubar sein. Da die in dieser Arbeit entwickelten Compounds in technischen Anwendungen eingesetzt werden sollen, liegt der Fokus auf den aus nachwachsenden Rohstoffen bzw. biobasierten Monomeren aufgebauten Kunststoffen PLA und PBS. Im Folgenden wird die Herstellung/Gewinnung der monomeren Bestandteile von PLA (Milchsäure) und PBS (1,4-Butandiol; Bernsteinsäure) betrachtet.

Gewinnung von Milchsäure für die PLA-Herstellung

Kommerziell verfügbare Milchsäure wird fast ausschließlich über die Fermentation von Kohlenhydraten hergestellt. Als Ausgangsstoff dient zumeist reiner Zucker (Glukose). Jedoch werden auch alternative Quellen wie Stärke (Mais, Kartoffeln, Weizen, ...), Melasse oder Cellulose untersucht, um den Einfluss der Milchsäureproduktion auf die Nahrungskette zu minimieren.^[12]



Schema 1: Umwandlung von Glucose zu Milchsäure (nach^[13, 14])

In Schema 1 ist die Umwandlung von Glucose zu Milchsäure dargestellt. Die Glucose wird von Mikroorganismen in deren Zellen in verschiedenen enzymatischen Schritten zu Pyruvat umgewandelt und Energie in Form von ATP (Adenosintri-phosphat) und reduktionsäquivalentem NADH wird frei. Das Pyruvat wird anschließend weiter zu Milchsäure reduziert, um das NADH zu regenerieren. In Abhängigkeit der Herkunft der Ausgangsstoffe wird entweder L- oder D-Milchsäure produziert, wobei in der Natur die Ausgangsstoffe für die L-Milchsäure geläufiger sind.^[13] Im Anschluss an die Fermentation muss die Milchsäure separiert und aufgereinigt werden.

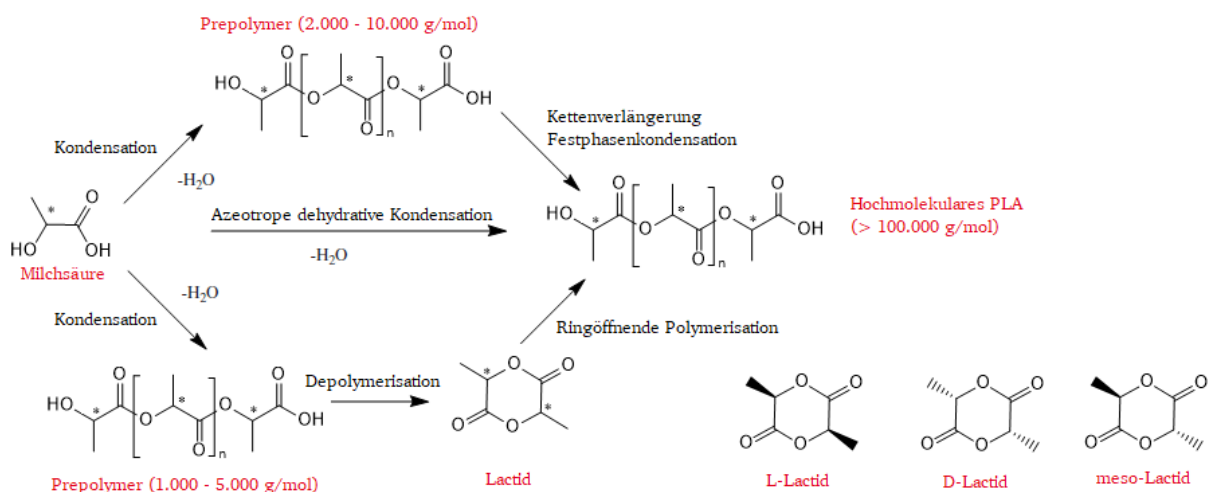
Gewinnung von Bernsteinsäure für die PBS-Herstellung

PBS basiert auf den Monomeren 1,4-Butandiol und Bernsteinsäure. Während die monomeren Bausteine von PLA ausschließlich biobasiert hergestellt werden, wird bei PBS häufig noch auf

petrobasierte monomere Bausteine zurückgegriffen. Kommerziell verfügbares biobasiertes PBS hat aktuell einen Bio-Anteil von ca. 50 %, da nur die Bernsteinsäure aus erneuerbaren Ressourcen produziert wird.^[15] Die Herstellung von 1,4-Butandiol kann jedoch über die Desoxidation von Bernsteinsäure ebenfalls biobasiert erfolgen.^[11] Ebenso wie die Milchsäure wird die Bernsteinsäure über die Fermentation von Glukose hergestellt. Dabei wird entweder über den reduktiven oder oxidativen Weg des Citratzyklus oder über den Glyoxylatzyklus gegangen.^[16, 17] Da beim oxidativen Weg eine Umwandlung des Succinats zu Fumarat möglich ist, muss das *sdhA* Gen (succinate dehydrogenase) deaktiviert werden.^[17] Für einen wirtschaftlichen Prozess ist es notwendig, dass die Bernsteinsäure effizient von den verschiedenen Nebenprodukten getrennt und aufgereinigt wird.^[16]

2.1.2.2. Herstellung und Eigenschaften von Polymilchsäure (PLA)

Um aus dem Monomer Milchsäure das Polymer PLA herzustellen, gibt es verschiedene Syntheserouten, welche in Schema 2 dargestellt sind.



Schema 2: Verschiedene Syntheserouten für hochmolekulares PLA (nach^[18])

Bei der ersten Variante kommt es zur Polykondensation der Milchsäure zu einem Prepolymer, welches im Anschluss entweder in der Schmelze mittels Kettenverlängerer hochpolymerisiert^[19] oder in der Festphase nachkondensiert wird.^[20] Bei der zweiten Variante wird die Polykondensation in einer azeotropen Lösung ohne die Zugabe von Kettenverlängerern o. ä. reaktiven Molekülen durchgeführt.^[21] Die Route, über die kommerziell verfügbares PLA heute hergestellt wird, ist über eine Kondensation, bei der zuerst ein PLA-Prepolymer entsteht. Im nächsten Schritt wird das Prepolymer kontrolliert zum zyklischen Dimer (Lactid) depolymerisiert, wobei verschiedene Konfigurationen des Lactids (L-, D- bzw. meso-Lactid)

entstehen. Im Anschluss wird das aufgereinigte Dimer über eine Ringöffnungspolymerisation (ROP) zu hochmolekularem PLA polymerisiert.^[22, 23] Als Katalysator wird bei der ROP z. B. Zinn(II)-2-ethylhexanoat verwendet.^[23] Dieser Prozess wird bevorzugt, da es so möglich ist, ein PLA mit definierter Zusammensetzung an L- und D-Lactid zu erhalten, wobei der meso-Lactid Anteil möglichst gering sein sollte, um gute thermische und mechanische Eigenschaften zu erzielen.^[24] Der Kristallisationsgrad und die Schmelztemperatur hängen primär vom D-Anteil ab. Während das Homopolymer einen Schmelzpunkt von ca. 180 °C aufweist, besitzt ein PLA mit einem D-Anteil von mehr als 10 % amorphe Eigenschaften und erweicht oberhalb von T_g (~ 60 °C). Die thermischen Eigenschaften lassen sich weiter verbessern, indem Block Copolymere (Stereoblock-PLA) oder Blends (Stereokomplex-PLA) aus Homo-PLLA bzw. -PDLA verwendet werden.

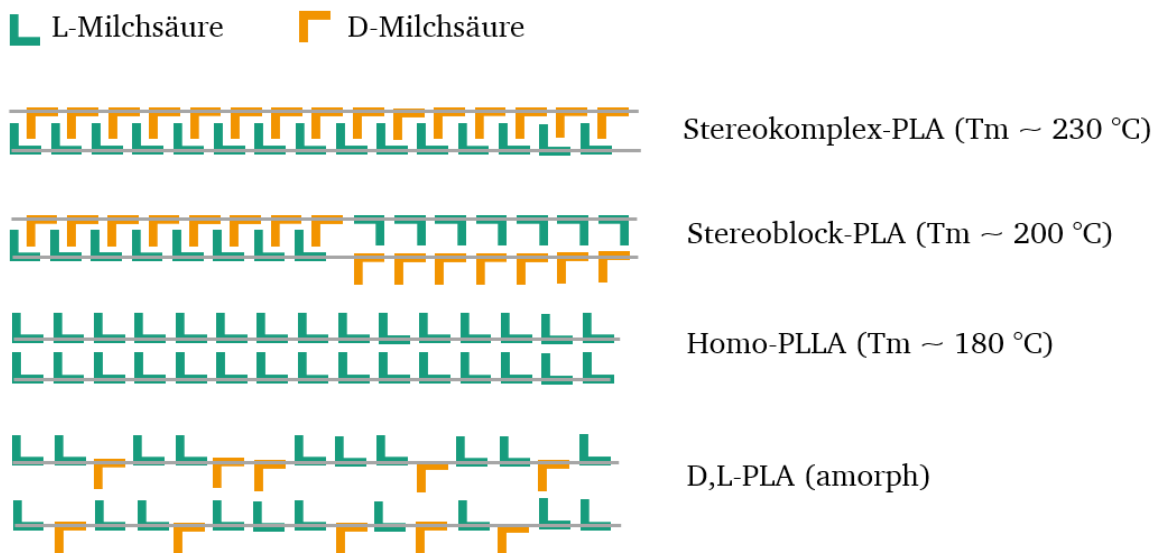


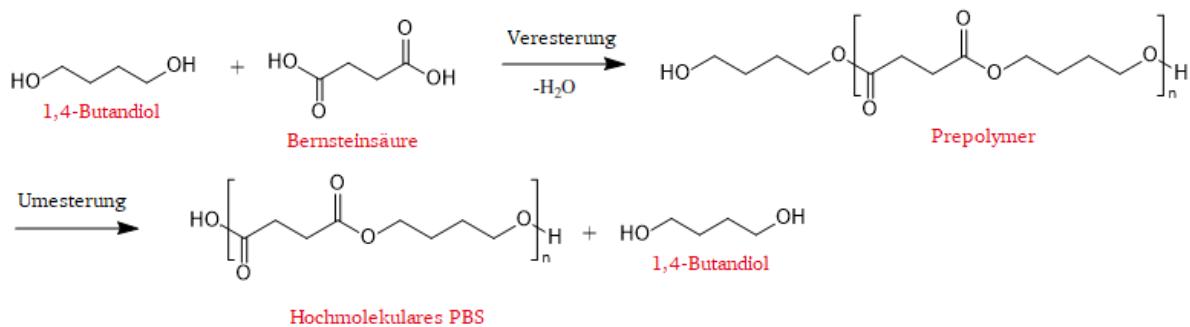
Abbildung 3: Thermische Eigenschaften versch. PLA Konfigurationen (nach^[25, 26])

Das Homopolymer PLLA weist eine Dichte von $1,24 \text{ g/cm}^3$ auf, welche vergleichbar mit anderen technischen Kunststoffen ist. Auch der E-Modul ($> 3.500 \text{ MPa}$) und die Zugfestigkeit ($\sim 70 \text{ MPa}$) liegen im Bereich technischer Kunststoffe. Die Bruchdehnung und die Schlagzähigkeit sind hingegen vergleichsweise gering. Problematisch für mögliche technische Anwendungen ist die niedrige Wärmeformbeständigkeitstemperatur von 60 °C auf Grund der schlechten Kristallisationseigenschaften. Erst bei hohen Kristallisationsgraden, welche bei normalen Verarbeitungsbedingungen nicht ohne Zusätze erreichbar sind, liegt diese oberhalb von 100 °C.^[24, 27]

Bisherige Anwendungen für PLA waren unter anderem im Bereich der Medizintechnik (z. B. Implantate), Verpackungen für Lebensmittel (Joghurtbecher, Getränkeflaschen, ...) oder Kosmetikbehälter, Einwegbesteck, Mulchfolien und Tragetaschen.^[13, 24]

2.1.2.3. Herstellung und Eigenschaften von Polybutylensuccinat (PBS)

Die Synthese von PBS erfolgt in einem zweistufigen Prozess (Schema 3). Im ersten Schritt kommt es zu einer Veresterung der beiden Monomere, wobei das 1,4-Butandiol mit einem 5 mol% Überschuss zugegeben wird. Die Reaktion läuft bei erhöhtem Druck und Temperatur ab. Im zweiten Schritt findet eine Umesterung bei noch einmal erhöhter Temperatur und Unterdruck statt. Als Katalysator werden z. B. verschiedene Titanverbindungen verwendet.^[28]



Schema 3: Syntheseroute für PBS (nach^[28])

Im Vergleich zu PLA weist es eine ähnliche Dichte (1,26 g/cm³) auf. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften weichen jedoch deutlich ab. So liegt die Schmelztemperatur von PBS bei nur 115 °C und die Glasübergangstemperatur bei ca. -40 °C. Das Kristallisationsverhalten ist im Vergleich zu PLA signifikant besser, was sich in einer Wärmeformbeständigkeitstemperatur von ca. 95 °C bemerkbar macht. Während die mechanischen Eigenschaften von PLA mit denen technischer Thermoplaste vergleichbar sind, liegen die mechanischen Eigenschaften von kommerziellem PBS eher im Bereich der Polyolefine. Der E-Modul beträgt weniger als 700 MPa und die Zugfestigkeit liegt unter 40 MPa. Im Gegenzug ist die Bruchdehnung bei Werten von über 200 %.^[29]

Anwendungen von PBS sind bisher unter anderem in Lebensmittelverpackungen, Einwegbesteck, Tragetaschen und Mulchfolien.^[15]

2.1.3. CO₂- und Ökobilanz von Biokunststoffen gegenüber petrobasierter Kunststoffe

Einer der Hauptgründe für den Einsatz von Biokunststoffen ist der Gedanke des zirkulären Wirtschaftens. Allerdings reicht es nicht aus, Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, es müssen sich klare Vorteile ggü. petrobasierten Kunststoffen, neben der reduzierten Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen, ergeben, um einen Markt zu schaffen. In Kapitel 2.1.1 wurde dargestellt, dass die Biokunststoffe PLA und PBS ggü. biobasierten Drop-in-Lösungen in Sachen Nachhaltigkeit im Vorteil sind. Im Folgenden soll gezeigt werden, wo der Vorteil biobasierter Kunststoffe im Vergleich zu den petrobasierten Kunststoffen liegt. Eine wichtige Kennzahl ist das Global Warming Potential (GWP). Hiermit wird angegeben, wie viel Kilogramm CO₂ pro Kilogramm Kunststoff freigesetzt wird. Morão et al.^[30] untersuchten das GWP für das von TotalEnergies Corbion (Gorinchem, NL) produzierte PLA, welches auch in dieser Arbeit verwendet wird, und kamen auf einen Wert von rund 0,5 kg CO₂/kg PLA (grüner Balken in Abbildung 4), wobei das Potential für ein GWP von ca. – 0,9 kg CO₂/kg PLA besteht. Hierbei handelt es sich um eine Studie, welche direkt vom Materialhersteller durchgeführt wurde. Eine Untersuchung von Benavides et al.^[31] kam auf einen Wert von 1,7 kg CO₂/kg PLA (gelb-grüner Balken). Deutlich schlechter wird die Bilanz, wenn das Material am Ende des Lebenszyklus biologisch abbaut, da die 1,8 kg CO₂/kg PLA, welche zuvor negativ in die Berechnung eingehen, wieder freigesetzt werden (roter Balken). So würde das GWP über bzw. im Bereich erdölbasierter Kunststoffe liegen. Da in der zirkulären Wirtschaft das Recycling im Vordergrund steht und der Bioabbau nur in speziellen Anwendungen (z. B. Mulchfolien) bzw. als Worst Case Szenario im Falle einer ungewollten Freisetzung in der Umwelt gewünscht ist, sollte dies vernachlässigt werden. Vergleichswerte petrobasierter Kunststoffe sind in Abbildung 4 dargestellt.

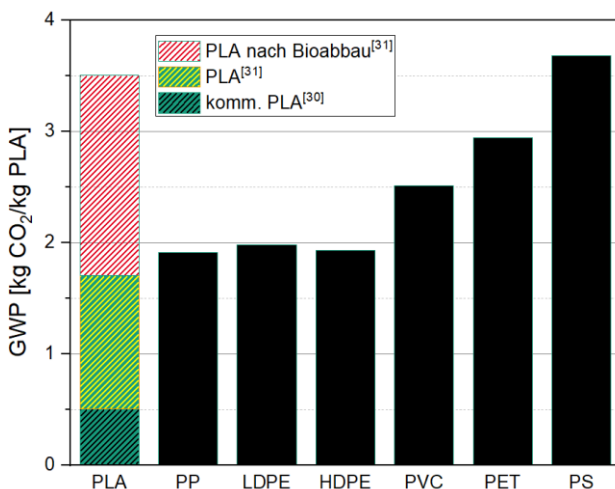


Abbildung 4: GWP verschiedener Kunststoffe (Daten aus^[4, 30, 31])

Ein häufiger Kritikpunkt bei der Verwendung von Biokunststoffen ist die Nutzung landwirtschaftlicher Flächen, welche in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen. Die zitierten Daten zeigen demgegenüber, dass im Jahr 2020 nur 0,017 % zur Verfügung stehende Agrarflächen zum Anbau für Rohstoffe der Biokunststoffherstellung verwendet wurden.^[11] Demgegenüber lag der Flächenverbrauch zur Gewinnung des in Europa verwendeten Biodiesels um den Faktor sieben höher (0,75 Mio. ha vs. 5,4 Mio. ha). Die Gewinnung von Bioethanol allein in den USA ist noch einmal um den Faktor 2,5 höher (13,7 Mio. ha). Auch der Anbau von Tabak verbrauchte 2015 ca. sechsmal so viel Agrarfläche (4,1 Mio. ha).^[32] Im Vergleich dazu werden für die Nahrungsmittelgewinnung ca. 25 % der zu Verfügung stehenden Flächen genutzt, während ca. 70 % Weideland sind.^[11]

2.2. Alterung und Abbaumechanismen aliphatischer Polyester

Wie jeder Kunststoff sind die Biokunststoffe über den gesamten Produktlebenszyklus unterschiedlichsten Bedingungen ausgesetzt, die zu einer Alterung des Kunststoffs führen. Darunter versteht man nach *Ehrenstein* die „Gesamtheit von chemischen und physikalischen Änderungen dieser Materialien im Laufe der Zeit, die zur Veränderung von deren mechanischen Eigenschaften derart führen, dass die Anwendbarkeit von Kunststoffprodukten zeitlich reduziert wird.“^[33] Bzgl. der Ursachen wird zwischen inneren und äußeren Alterungsvorgängen unterschieden,^[34] welche in nachfolgender Tabelle aufgezählt sind.

Tabelle 1: Innere und äußere Alterungsvorgänge nach^[34]

Innere Alterungsvorgänge	Äußere Alterungsvorgänge
Unvollständige Polymersynthese	Energiezufuhr durch Wärme oder Strahlung
Eigenspannungen	Temperaturwechsel
Orientierungsspannungen	Chemische Einflüsse
Begrenzte Mischbarkeit von Zusätzen und Polymermaterial	Mechanische Beanspruchungen
	Kombinierte Belastungen bei Bewitterung

Diese führen zu chemischen und physikalischen Änderungen der Kunststoffe, welche wie folgt in der DIN 50035 beschrieben sind.^[35] Unter physikalischer Alterung versteht man Änderungen der molekularen Ordnung (Morphologie) oder von Konzentrationsverhältnissen, entweder durch Relaxation, Nachkristallisation bzw. Additivmigration. Unter chemischer Alterung versteht man hingegen Änderungen der chemischen Zusammensetzung, der Molekülstruktur und der Molekülgröße, entweder durch Nachpolymerisation oder Degradation der

Polymerketten. Aus diesen Alterungsvorgängen resultieren wiederum Rissbildung, Verfärbung und insbesondere Veränderungen der mechanischen und rheologischen Eigenschaften sowie eine Vielzahl weiterer Materialveränderungen.^[35] Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Schutz der Polymerketten vor chemischen Alterungsvorgängen bzw. im Speziellen der Polymerkettendegradation. Die relevanten Abbaumechanismen für Biokunststoffe sind:^[13]

- **Hydrolytischer Abbau**
- **Thermischer Abbau**
- Strahlungsinduzierter Abbau
- Bioabbau (enzymatisch, mikrobiell)

Primär sollen die beiden ersten Abbaumechanismen berücksichtigt werden, da diese bei Verarbeitung und im Dauergebrauch als Erstes einsetzen. Der strahlungsinduzierte Abbau spielt bei PLA hingegen eine untergeordnete Rolle, da C-C und C-H Bindungen nur Strahlung in Wellenlängenbereichen unter 180 nm absorbieren. Einzig die C=O Bindung ist hier relevant. Bioabbau (enzymatisch oder mikrobiell) ist primär bei der Entsorgung/Kompostierung interessant. Für die Entwicklung technischer Biokunststoffcompounds spielen sie keine Rolle.^[13]

2.2.1. Hydrolytischer Abbau

Der dominierende Abbaumechanismus bei der alterungsbedingten Degradation von PLA bzw. Biokunststoffen im Allgemeinen ist der hydrolytische Abbau. Dies ist auf die chemische Struktur der Polymerketten zurückzuführen. Bei der Verknüpfungsstelle der einzelnen Monomere handelt es sich um Ester-Bindungen, welche unter Einwirkung von Feuchtigkeit und eines Katalysators (H^+/OH^-) aufgespalten werden.^[13] Da es sich bei den Biokunststoffen PLA und PBS um aliphatische Polyester handelt, sind diese im Vergleich zu aromatischen Polyestern wie PET und PBT besonders anfällig gegen Hydrolyse.^[36-38]



Schema 4: Sauer katalysierte Ester-Hydrolyse am Beispiel von PLA

In Schema 4 ist die sauer katalysierte Ester-Hydrolyse am Beispiel von PLA dargestellt. Damit es zu einer Kettendegradation kommt, werden zwei Faktoren benötigt:

-
1. Feuchtigkeit (H_2O)
 2. Katalysator (H^+ / OH^-)

Die Feuchtigkeit gelangt über Diffusionsvorgänge aus der Umgebung in den Kunststoff. Ähnliches gilt auch für den Katalysator, wobei zu berücksichtigen ist, dass bei Polyestern häufig Carboxyl-Endgruppen vorliegen, welche ein Proton abspalten und daher zusätzlich autokatalytisch wirken.^[39, 40] Weiterhin tritt durch die Eigendissoziation der aufgenommenen Feuchtigkeit eine katalysierende Wirkung ein.

Bei der Hydrolyse wird das Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe protoniert und am Kohlenstoffatom entsteht eine positive Ladung, an der das Sauerstoffatom des Wassermoleküls angreift. Unter der erneuten Abspaltung des Protons entsteht ein Polymerkettenrest mit Carboxyl-Endgruppe sowie ein Polymerkettenrest mit Hydroxyl-Endgruppe. Die entstandene Carboxyl-Endgruppe katalysiert den Abbau weiter.^[39-41] Der Abbau startet in den amorphen Bereichen, da hier die Diffusion des Wassers beginnt und erst im Anschluss kommt es zu einem Abbau in den kristallinen Grenzschichten des Polymers.^[24, 42] Weiterhin liegen die Carboxyl-Endgruppen primär in den amorphen Bereichen vor, was den Abbau in diesen Bereichen weiter begünstigt.^[43] Die Kettenspaltung beinhaltet eine Kombination aus zufälligen Kettenbrüchen sowie Kettenbrüchen an der letzten Ester-Bindung der Polymerkette,^[44] wobei nach Shih^[45] der Effekt der Hydrolyse an der endständigen Ester-Bindung überwiegt. Gleadall et al.^[46] folgerten, dass der endständige Kettenabbau für den beobachteten Masseverlust durch Migration verantwortlich ist, während die Molekulargewichtsreduktionen durch zufällige Kettenbrüche verursacht werden. Zusätzlich wird zwischen einer Degradation an der Oberfläche (surface) und im Inneren des Polymers (bulk) unterschieden.^[47] Jedoch wurde festgestellt, dass auf Grund der autokatalytischen Wirkung der Endgruppen der Abbau ab einer bestimmten Probengröße im Inneren schneller abläuft als an der Oberfläche.^[13, 48-50]

Auswirkungen unterschiedlicher Einflussfaktoren auf den hydrolytischen Abbau

Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Esterspaltung hängt neben der Anwesenheit von Feuchtigkeit und Katalysator von einer Reihe weiterer Faktoren ab:^[51]

- Temperatur
- pH-Wert
- Morphologie / Kristallinität
- Taktizität auf Grund verschiedener optischer Isomere
- Molekulargewicht

Wie jede chemische Reaktion ist die hydrolytische Esterspaltung stark temperaturabhängig (van-'t-Hoff'sche Regel). So beobachteten z. B. Xu et al.^[52], dass eine Erhöhung der Temperatur um 12 °C (25 °C -> 37 °C) bereits eine Vervierfachung des Abbaus mit sich brachte. Auch in vielen weiteren Arbeiten wurde festgestellt, dass der Abbau durch erhöhte Temperaturen schneller vorangeht.^[53] Als besonders kritisch ist die Glasübergangstemperatur anzunehmen. So wurde in verschiedenen Arbeiten gezeigt, dass sich bei Temperaturen oberhalb T_g die Abbaurrate drastisch erhöht.^[54, 55] Dies wird zum einen auf eine erhöhte Wasseraufnahme der Proben durch die gesteigerte Kettenbeweglichkeit bei höheren Temperaturen, insbesondere über T_g , zurückgeführt^[56, 57] und zum anderen auf die veränderte kinetische Konstante der Hydrolyse.^[51, 58–60]

Ein weiterer Einflussfaktor ist der pH-Wert des Umgebungsmediums, da dieser sowohl auf die Reaktionskinetik als auch auf den Reaktionsmechanismus wirkt.^[51] Bei der Betrachtung von PLA zeigte sich, dass in einem pH-Bereich von 3,0 – 8,0 bei pH-Werten über 7 der hydrolytische Abbau signifikant schneller abläuft als bei pH-Werten von 3,0 und 6,0.^[52] Ähnliches beobachteten Finniss et al.^[61] bei der Hydrolyse von PLA bei pH-Werten von 4,0, 7,0 und 10,0. Hier stieg mit steigendem pH-Wert die Abnahme der komplexen Viskosität von PLA-Proben. Untersuchungen zur Abbaukinetik an oligomerem PLA wiesen, wie in Abbildung 5 zu sehen, ebenfalls eine Abhängigkeit der Degradationskonstante vom pH-Werts nach. Bei einem pH-Wert von 4,0 ist der Abbau am geringsten und nimmt mit sinkendem bzw. steigendem pH-Wert zu.

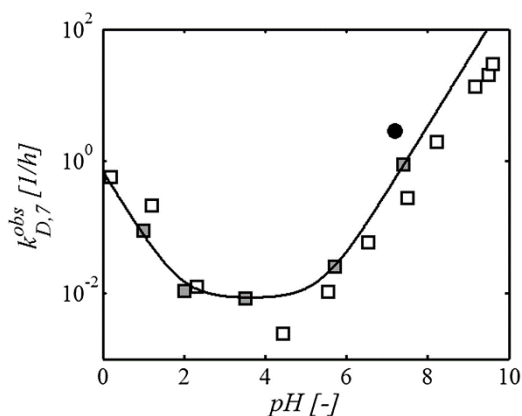


Abbildung 5: Degradationskonstante gegen den pH-Wert^[62] (Daten aus^[59, 41, 63])

Wie zuvor beschrieben, beginnt der hydrolytische Abbau in den amorphen Regionen,^[24] weswegen davon auszugehen ist, dass der Kristallisationsgrad maßgeblich die Abbaugeschwindigkeit beeinflusst. So zeigte sich bei verschiedenen Untersuchungen unter vergleichbaren Bedingungen ein deutlich schnellerer Abbau von amorphem PLA im Vergleich zu Teilkristallinem.^[64–66] Andere Studien hingegen deuten auf gegenteilige Effekte. So wurde in PLA^[43, 67–69] bzw. PLA-Copolymeren^[70] ein beschleunigter Abbau für teilkristallines PLA ggü.

amorphem PLA festgestellt. Dies wurde auf eine erhöhte Wasseraufnahme im amorphen Bereich des teilkristallinen PLA, auf Grund von Fehlstellen durch Kristallite, sowie einer erhöhten Hydrophilie auf Grund der Konzentration der Polymerendgruppen in den amorphen Bereichen zurückgeführt. Dadurch kommt es zu einem schnelleren Abbau in den amorphen Bereichen des teilkristallinen PLA. Ebenso steigt die Anzahl der katalytisch wirkenden Endgruppen im amorphen Bereich durch die erhöhte Kristallinität.^[71] Weiter ist zu berücksichtigen, dass während der Hydrolyse auf Grund der veränderten Kettenbeweglichkeit eine Nachkristallisation stattfindet,^[51] was wiederum Auswirkungen auf die Abbaugeschwindigkeit hat.

Zu berücksichtigen ist, dass bei Untersuchungen der Kristallisationsgrad durch Tempern bzw. Nachkristallisation der Proben erhöht wurde, während bei Untersuchungen mit kommerziellen PLA-Typen unterschiedlichen D-Anteils und damit veränderter Kristallinität, ein positiver Effekt des Kristallisationsgrads bzw. des reduzierten D-Anteils zu erkennen war.^[72] Tsuji et al.^[40] synthetisierten PLLA, PDLA und PDLLA und untersuchten das Hydrolyseverhalten der Polymere sowie von PLLA/PDLA Blends und stellten für PDLLA den stärksten hydrolytischen Abbau, gefolgt von PLLA und PDLA, fest. Ein Blend aus PLLA und PDLA wies die höchste Stabilität auf. Dies wurde auf intramolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt, welche bei PDLLA auf Grund der Taktizität der Ketten am niedrigsten ist, während ein Blend aus PDLA/PLLA hohe intramolekulare Wechselwirkungen aufweist (vgl. beispielhafte Darstellung in Abbildung 6).

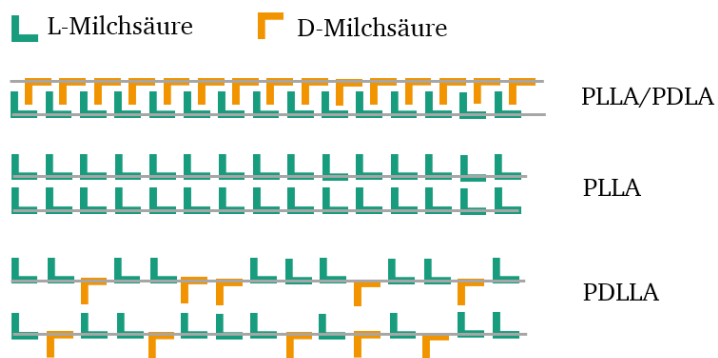


Abbildung 6: Beispielhafte Darstellung der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen PLA-Typen (nach^[26])

Saha et al.^[73] beobachteten ebenfalls, dass die Zugabe geringer Mengen an D-Lactid die Hydrolyse von PLLA begünstigt.

Der Einfluss des Molekulargewichts auf den Abbau von PLA wurden von Saha et al.^[73, 74] näher untersucht. Hier trat bei Molekulargewichten (M_n) jenseits 80.000 g/mol kein signifikanter Effekt auf. Lag M_n unter 40.000 g/mol trat ein beschleunigter Abbau ein, welcher auf erhöhte Kettenbeweglichkeit und eine erhöhte Anzahl an Polymerendgruppen zurückgeführt wurde. Vergleichbares stellten auch Porfyrus et al.^[75] fest. Eine Erhöhung des Molekulargewichts bei

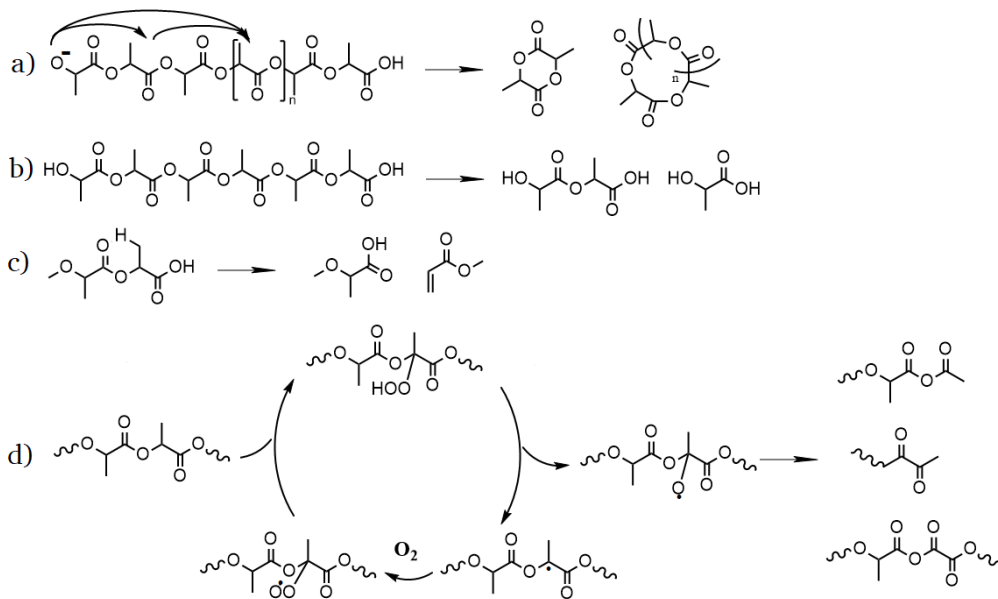
Molmassen von über 100.000 g/mol (mit und ohne Kettenverlängerer) zeigte in diesen Untersuchungen keinen signifikanten Effekt bzgl. des hydrolytischen Abbaus.

Deutlich weniger umfangreich als bei PLA, wurde der hydrolytische Abbau von PBS erforscht. Da es sich ebenfalls um einen aliphatischen Polyester handelt, verläuft der Abbau, wie anhand von Schema 4 für PLA dargestellt, äquivalent dazu. Auch hier wirken sich die zuvor genannten Faktoren auf die Hydrolyse der Polymerketten aus. Kanemura et al.^[76] wiesen nach, dass mit erhöhter Temperatur (25 °C -> 50 °C -> 75 °C) der Molekulargewichtsabbau durch Hydrolyse signifikant beschleunigt wird. Der Einfluss des pH-Werts auf den hydrolytischen Abbau von PBS wurde von Morales-Huerta et al.^[77] erforscht. So kam es bei einem pH-Wert von 2,0 zu einem signifikant schnelleren Gewichtsverlust von PBS-Proben als bei einem pH-Wert von 7,4.

Wie auch mit PLA hat auch bei PBS die Morphologie der Polymerketten einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des hydrolytischen Abbaus. Cho et al.^[78] veränderten die Kristallinität bzw. die Kristallitmorphologie durch isotherme Nachkristallisation bzw. Tempern bei verschiedenen Temperaturen. Dabei wiesen die Proben mit steigender Kristallinität geringere Abbauraten bei einer hydrolytischen Lagerung in NaOH-Lösung auf. Zusätzlich ergab sich bei identischer Kristallinität ein langsamerer Abbau bei dichtgepackten Kristalliten. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch von Jin et al.^[79] erzielt. Proben mit einer höheren Kristallinität bauten ebenfalls langsamer ab als bei niedrigen Kristallisationsgraden. Weiterhin wurde die Auswirkung des Molekulargewichts auf die Abbaugeschwindigkeit analysiert. Wie auch bei PLA kann nur bei geringen Molmassen (< 20.000 g/mol) ein Einfluss erkannt werden. Bei Molekulargewichten oberhalb davon, ist kein Effekt des Molekulargewichts auf die Hydrolysegeschwindigkeit wahrzunehmen.

2.2.2. Thermischer Abbau

Der zweite Faktor für die Alterung von Kunststoffen ist der thermische Abbau. Der thermische Abbau erfolgt bei der Verarbeitung ($T > 180\text{ °C}$ (PLA); $T > 130\text{ °C}$ (PBS)) und in der späteren Anwendung ($T < 150\text{ °C}$ (PLA); $T < 100\text{ °C}$ (PBS)). Der thermische Abbau bei PLA wird auf verschiedene Abbaureaktionen zurückgeführt. Bei diesen handelt es sich um einen Kettenabbau am Ende der Polymerkette (a), intra-/intermolekulare Umesterungsreaktionen (b), cis-Elimination (c) und eine zufällige Degradation an der Hauptkette (d) (vgl. Schema 5).



Schema 5: Mechanismen der thermischen Degradation von PLA (nach^[13, 24, 80, 81])

Beim “backbiting“ (a) der endständigen Wiederholeinheit spaltet sich ein H-Radikal der Hydroxyl-Gruppe ab. Der negativ geladene Sauerstoff greift in Folge eine Estergruppe an und ein ringförmiges (Oligo-)lactid wird abgespalten. Lee et al.^[82] zeigten, dass besonders die Hydroxyl-Endgruppe diesen Abbau begünstigt. PLLA mit COOH-, NH₂- und Cl-Endgruppen wies hingegen eine deutlich höhere Stabilität auf. Bei den Umesterungsreaktionen (b) hingegen, kommt es zu einer Spaltung der Esterbindung in der Polymerhauptkette und der Entstehung linearer PLA-Oligomere. Vergleichbares entsteht bei der cis-Eliminierung (c) bei der sich ein H-Radikal der Methyl-Seitengruppe an die Carbonyl-Gruppe anlagert und die Kette unter Entstehung einer Carboxyl- bzw. Vinyliden-Endgruppe spaltet. Hierbei handelt es sich um nicht-radikalische Prozesse. Weiterhin findet ein radikalischer Kettenabbau an der Hauptkette statt (d), bei dem sich am tertiären Kohlenstoffatom der Hauptkette ein Radikal bildet, mit Sauerstoff reagiert und anschließend unter drei verschiedenen β -Spaltungsmechanismen degradiert.^[80, 83]

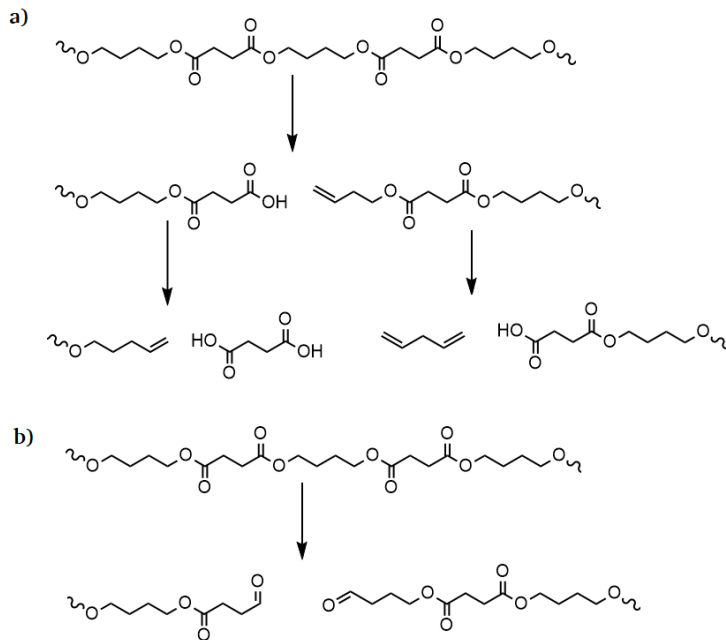
Der Fokus bisheriger Forschungsarbeiten liegt auf der Untersuchung des thermischen PLA-Abbaus bei Temperaturen oberhalb von 200 °C. Kopinke et al.^[81, 84] vermuteten, dass der Abbau bei aliphatischen Polyestern bei über 200 °C auf alle oben beschriebenen Reaktionen zurückzuführen ist, was auch in anderen Veröffentlichungen postuliert wurde.^[85, 86] Von Interesse für diese Arbeit ist primär das Verhalten während der Verarbeitung in der Schmelze. Als relevante Faktoren für den Abbau bei der Verarbeitung wurden Feuchtegehalt, Temperatur, Verweilzeit und Katalysatoren aus der Synthese identifiziert.^[87-90] Insbesondere unter Berücksichtigung der Kreislaufwirtschaft ist das Verhalten bei mehreren Extrusionszyklen interessant, was einem mechanischen Recycling entsprechen würde. Dieses Verhalten wurde

von Amarin et al.^[91] mit fünf aufeinanderfolgenden Extrusionszyklen bei unterschiedlichen Temperaturprofilen nachgestellt. Das unstabilierte PLA zeigte bei jedem Extrusionszyklus einen höheren MVR-Wert, was ein reduziertes Molekulargewicht bedeutet. Ebenfalls wurde festgestellt, dass es neben radikalisch induzierter Degradation primär zu Kettenverkürzung durch nicht-radikalische Mechanismen kommt.

Bei Langzeitanwendungen ist wiederum der thermische Abbau bei Temperaturen bis maximal 150 °C interessant. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Untersuchungen findet der Abbau hierbei nicht in der Schmelze, sondern in der Festphase statt und wurde bisher kaum untersucht. Rasselet et al.^[80] unterzogen PLA Folien einer Ofenalterung bei 100 °C, 130 °C und 150 °C. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde eine drastische Reduktion des Molekulargewichts festgestellt. Bei 150 °C wurde eine 50-prozentige Reduktion bereits nach rund 100 Stunden beobachtet, bei 100 °C lag dieser Wert bei ca. 400 Stunden. Auffällig waren jedoch die geringen Änderungen im Polydispersitätsindex. Diese lagen über den kompletten Beobachtungszeitraum für alle drei Temperaturen im Bereich von 2,0 – 2,5. Daraus folgerten die Autoren eine zufällige radikalische Kettenspaltung an der Hauptkette (vgl. Schema 5 (d)). Bei einem Abbau am Kettenende wäre hingegen eine Steigerung des PDI auf Grund der oligomeren Anteile zu erwarten gewesen. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, dass bei einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck von 0,2 -> 30 bar, ein deutlich schnellerer Abbau stattfindet. Sie schließen daher, dass bei Langzeitanwendungen mit erhöhter Temperatur die Ketten primär thermo-oxidativ abbauen und Degradation durch Hydrolyse etc. vernachlässigbar ist.

Weniger umfangreich untersucht ist die thermische Degradation von PBS. Resch-Fauster et al.^[92] und Georgousopoulou et al.^[93] unterzogen kommerzielle PBS-Typen einer Mehrfachextrusion. Erstere beobachteten einen Anstieg im MVR bzw. eine Reduktion des Molekulargewichts im Verlauf mehrerer Extrusionszyklen, wobei dieses Verhalten primär auf einen hydrolytischen Abbau zurückgeführt wurde. Zweitere entdeckten in dem dort verwendeten PBS gegenteilige Effekte. Es kam zu einer Reduktion des MVR bzw. einem Anstieg des Molekulargewichts bei mehreren Verarbeitungsschritten, welcher jedoch durch Zugabe von Antioxidantien unterbunden werden konnte. Daher wird hier von einer radikalisch induzierten Verzweigung ausgegangen, was jedoch bisher in keiner weiteren Veröffentlichung reproduziert wurde. Dagegen stellten Kanemura et al.^[76] bei einer Mehrfachextrusion von hydrolytisch gealtertem PBS eine Nachkondensation der abgebauten Polymerketten fest. Weiterhin wurde der thermische Abbau von Kim et al.^[94] mit einer Ofenalterung in der Schmelze getestet. Oberhalb von 170 °C kam es ebenfalls zu einer Reduktion der Viskosität und damit einhergehend des Molekulargewichts. Mit der Zugabe von Antioxidantien wurde

überraschenderweise keine Verbesserung erreicht. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass diese Versuche im Ofen durchgeführt wurden und daher mit der Verarbeitung in einem Extruder bzw. einer Spritzgussmaschine kaum vergleichbar sind. Die thermischen Degradationsmechanismen von Polyalkylsuccinaten wurden von Bikiaris et al.^[95] mittels Pyrolysegaschromatographie-Massenspektrometrie erforscht. Dabei stellte sich heraus, dass die Polymere primär, wie in Schema 6 dargestellt, durch eine β -Kettenspaltung (a) degradiert werden, bzw. zu einem geringeren Teil durch eine homolytische α -Kettenspaltung (b).

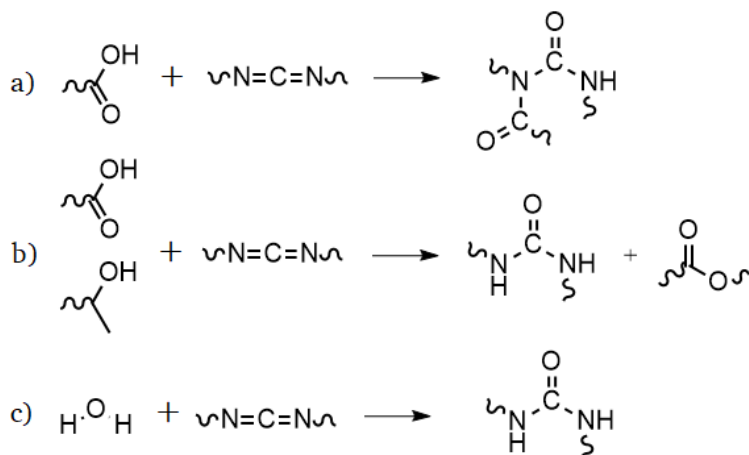


Schema 6: Mechanismen der thermischen Degradation von PBS (nach^[95])

2.3. Stabilisierung gegen hydrolytischen und thermischen Abbau

2.3.1. Endgruppeninhibition und Kettenverlängerung

Wie im vorherigen Kapitel anhand der hydrolytischen und thermischen Degradationsmechanismen gezeigt wurde, hängt der Abbau der Polymerkette maßgeblich von der endständigen funktionellen Gruppe ab. Während bei der Hydrolyse der autokatalytische Effekt der Carboxyl-Endgruppe zum Tragen kommt, wird der thermische Abbau primär durch die Hydroxyl-Endgruppe induziert. Als primäre Strategie zur Stabilisierung von Biokunststoffen und im speziellen von PLA hat sich in der Literatur daher die Endgruppeninhibition herauskristallisiert. Als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau sind vorrangig die Carbodiimide zu nennen, welche kommerziell zur Stabilisierung von PA, PET, PBT und PUR eingesetzt werden.^[96] Auch für PLA bzw. PBS wurde diese Additivgruppe bereits vielfach untersucht.^[75, 97–103]



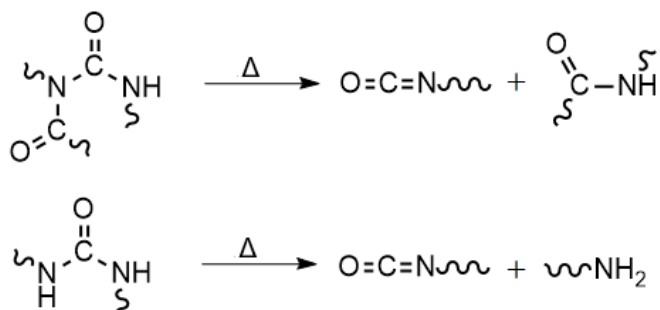
Schema 7: Postulierte Stabilisierungsmechanismen der Carbodiimide (nach^[96, 103])

In Schema 7 sind die Stabilisierungsmechanismen der Carbodiimide dargestellt. Bei der Reaktion mit der Carboxyl-Endgruppe (a) kommt es zu einem Angriff des partiell negativ geladenen Sauerstoffatoms auf das Kohlenstoffatom. Dabei gehen die C=N-Bindungen auf und an die beiden Stickstoffatome wird das Proton bzw. die negativ geladene Carbonyl-Gruppe angelagert. Zudem tritt in Kombination mit Hydroxyl-Endgruppen eine Kettenverlängerung des Polymers ein (b). Neben der Reaktion mit der Carboxyl-Endgruppe findet eine Reaktion des Carbodiimids mit der in den Kunststoff diffundierenden Feuchtigkeit statt (c). Auch hier erfolgt der Angriff des partiell negativ geladenen Sauerstoffatoms am Kohlenstoffatom und einer Anlagerung der beiden Protonen an die beiden Stickstoffatome. Diese Mechanismen wurde von Yang et al.^[103] mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen. Auf Grund der verschiedenen Stabilisierungsmechanismen, Reaktion mit der Endgruppe sowie der Feuchtigkeit, sind Carbodiimide besonders gut für die Hydrolysestabilisierung geeignet. Insgesamt gibt es am Markt verschiedene Typen. Es wird zwischen monomeren und polymeren Carbodiimiden unterschieden. Bei den polymeren Carbodiimiden unterscheidet man weiterhin zwischen aliphatisch, aromatisch und zyklisch, wobei die aromatischen Carbodiimide am gängigsten sind.^[96, 104]

Der Einfluss des Carbodiimid-Typs auf die hydrolysestabilisierende Wirkung wurde von Porfyris et al.^[75] untersucht. Es wurden ein monomeres Carbodiimid sowie aliphatische und aromatische polymere Carbodiimide in amorphem und teilkristallinem PLA betrachtet. Es zeigte sich, dass in teilkristallinem PLA nur die polymeren Carbodiimide eine deutliche Stabilisierung gegen Hydrolyse bewirken, während in amorphem PLA das monomere Carbodiimid einen vergleichbaren Effekt erreicht. Dies wird auf eine "Einlagerung" der Moleküle des monomeren Carbodiimid in den kristallinen Bereichen zurückgeführt, sodass zu Beginn der Hydrolyse in den amorphen Bereichen keine Stabilisierung auftritt. Durch die polymeren Carbodiimide wird

die Kristallisation eingeschränkt, weswegen das Additiv in den amorphen Bereichen vorliegt. Neben der verbesserten Hydrolysebeständigkeit wurde durch die Reaktion mit den Polymerendgruppen eine erhöhte thermische Stabilität bei 200 °C beobachtet. Stloukal et al.^[97] untersuchten den Einfluss des Carbodiimid-Gehalts (monomeres Carbodiimid) auf die Alterungsdauer bis ein signifikanter Abbau eintritt. Dabei ergab sich ein deutlicher konzentrationsabhängiger Effekt. Während bis 1,25 % Additiv nur eine geringe Stabilisierung erreicht wird, kommt es ab einer Konzentration von 1,5 % zu einer sprunghaften Verlängerung der Dauer bis zum Einsetzen des Abbaus. Ebenfalls wurde der Einfluss des Carbodiimids auf PLA-Nanokomposite mit Montmorillonit (MMT) getestet. Hier zeigte sich ebenfalls eine gute Verarbeitungs- und Hydrolysestabilisierung, wobei die Compounds mit MMT einem schnelleren Abbau unterliegen.^[98] Die Wirkung eines organischen Füllstoffs in Form von Holzmehl in Kombination mit einem Carbodiimid in PLA wurde von Holcapkova et al.^[99] betrachtet. Auch bei diesem Biokomposit, der bedingt durch den Einsatz des hydrophilen Holzmehls eine geringe Verarbeitungsstabilität aufweist, sorgte die Zugabe des Carbodiimids für eine thermische und hydrolytische Stabilisierung. Kim et al.^[100, 101] betrachteten Carbodiimide in PBS und PBS/Holzmehl Compounds. Auch hier wurde in Abhängigkeit des Carbodiimid-Gehalts eine Stabilisierung anhand verbesserter mechanischer Eigenschaften von Prüfkörpern festgestellt. Auf Grund der guten Stabilisierungswirkung wurden diese Systeme bereits in einer Reihe von Patenten geschützt,^[105-112] daher werden in dieser Arbeit neue Systeme entwickelt, evaluiert und mit dem Stand der Technik verglichen.

Der Nachteil der Carbodiimide liegt zum einen in den hohen Kosten durch die aufwendige Herstellung, was in Kombination mit Zugabemengen von über 1 % zu einem merklichen Anstieg der Compoundpreise führt und zum anderen in der Toxizität der Stoffe und im Besonderen deren Abbauprodukte.

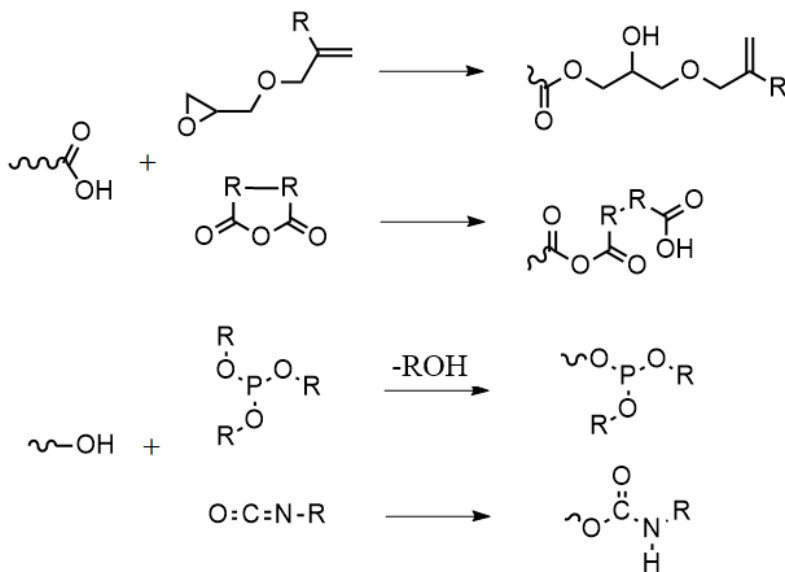


Schema 8: Zersetzung der Carbodiimide zu Isocyanaten (nach^[104])

Wie in Schema 8 dargestellt, kommt es unter Temperatureinwirkung zu einer Spaltung der abreagierten Carbodiimid-Gruppe. Dies führt zur Bildung von stark riechenden und

gesundheitsschädlichen Isocyanat-Verbindungen.^[107] Um dies zu unterbinden, müssen zyklische Carbodiimide eingesetzt werden, bei denen beide Stickstoffatome miteinander verbunden sind, wodurch die Isocyanat-Gruppe gebunden und immobilisiert wird.^[104]

Neben den Carbodiimiden gibt es eine Reihe weiterer funktioneller Additive/Gruppen, die in PLA untersucht wurden, um Endgruppen zu blockieren und die Stabilität zu erhöhen. Zu diesen gehören u.a. Epoxide, Isocyanate, Anhydride und Phosphite.^[102] Mögliche Reaktionen sind in Schema 9 dargestellt.



Schema 9: Endgruppenreaktionen verschiedener funktioneller Additive ^[13, 75, 113, 114]

Die am häufigsten untersuchte Additivgruppe sind die multifunktionellen epoxidbasierten Kettenverlängerer. Diese zeigen im Allgemeinen auf Grund der Reaktivität mit Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen einen starken Viskositätsanstieg durch Kombination der Polymerketten bei der Verarbeitung und verhindern bzw. gleichen damit den Kettenabbau während der Verarbeitung aus.^[75, 115–119] Weiterhin testeten Göttermann et al.^[120] im Vergleich zum multifunktionellen Epoxid ein Dicumylperoxid, Maleinsäureanhydrid-Copolymer und Diisocyanat. Letzteres wurde zudem mit Isocyanurat und Bisoxazolin kombiniert. Eine thermische Belastung über mehr als 30 Minuten zeigte für die ersten drei einen Kraftanstieg bzw. Stabilisierung, während bei dem reinen PLA und den Diisocyanat-Systemen ein Absinken der Viskosität zu beobachten war. Die Reaktion von PLA-Endgruppen und die oxidative Stabilisierung mit Phosphiten wurde von Meng et al.^[113, 121] untersucht. Es wurde eine Kettenverlängerung festgestellt, welche jedoch bei hohen Verarbeitungszeiten in eine Degradation auf Grund der Reaktion mit Abbauprodukten des Phosphits umschlug.^[113] Zusätzlich wurde der Einfluss des Substituenten am Sauerstoff evaluiert, wobei sich zeigte, dass

bei steigender sterischer Hinderung die Reaktivität des Phosphits mit dem PLA sinkt.^[121] Im Vergleich mit einem epoxidischen Kettenverlängerer bewirkt Trisnonylphenylphosphit nur eine geringere Viskositätssteigerung. Eine thermogravimetrische Analyse ergab für PLA/Clay Komposite eine erhöhte Stabilität durch das Phosphit im Vergleich zu einem epoxidischen Kettenverlängerer.^[115] Wie bei den Carbodiimiden gilt bei den anderen funktionellen Additiven, die zur Endgruppenreaktionen eingesetzt werden, dass sie auf Grund ihrer Reaktivität häufig gesundheitsschädlich sind. Eine weitere Strategie welche im Besonderen zum Schutz vor thermischem Abbau, induziert durch die Hydroxyl-Endgruppe, untersucht wurde, ist die Acetylierung der Endgruppe mittels Essigsäureanhydrid. Fan et al.^[122] zeigten, dass durch Zugabe von Essigsäureanhydrid die Abbauphase deutlich erhöht wurde. Neben der Acetylierung der Endgruppe führt die Zugabe des Essigsäureanhydrids zu einer Reduktion des rückständigen Katalysators aus der Polymersynthese, welcher ebenso einen signifikanten Einfluss auf die thermische Degradation des PLA hat.^[123]

Auch in PBS wurden, neben den Carbodiimiden, verschiedene Endgruppenreaktive Additive getestet. Dabei lag der Fokus bisher jedoch meist auf einer Modifikation der Eigenschaften bzw. der Kompatibilisierung mit Füllstoffen und Co-Polymeren.^[124] Wie auch in PLA werden hier vor allem multifunktionale Epoxide, Säureanhydride, Diisocyanate und Bisoxazoline eingesetzt. Der Einfluss auf die thermische Degradation wurde dabei jedoch nicht näher betrachtet.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass durch die Zugabe von endgruppenreaktiven Additiven eine Verbesserung der thermischen Stabilität erreicht wird. Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Carbodiimiden wird keine bzw. nur eine geringe Verbesserung der Hydrolysestabilisierung beobachtet. Hieraus lässt sich schließen, dass die Endgruppeninhibierung zwar eine thermische Stabilisierung bringt, eine Hydrolysestabilisierung jedoch nur zu einem geringen Teil auf die Anwesenheit einer Carboxyl-Endgruppe zurückzuführen ist. Die eindringende Feuchtigkeit ist relevanter, da diese dissoziiert und selbst katalytisch wirkt. Einzig die Carbodiimide, die eine direkte Reaktion mit der Feuchtigkeit eingehen, erhöhen daher Hydrolysestabilität.

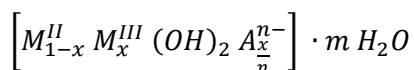
2.3.2. Säure- und Feuchtereulation

Wie in Schema 4 dargestellt, wird die Hydrolyse durch Feuchtigkeit und einen Säurekatalysator verursacht. Neben den im vorherigen Kapitel vorgestellten Inhibitoren, welche durch eine chemische Reaktion mit beiden Komponenten wechselwirken, gibt es weitere Strategien zur Regulation von Säure- und Feuchtegehalt. Wie in Abbildung 5 gezeigt, sind insbesondere der pH-Wert und damit der Säuregehalt ein maßgebender Faktor für die Hydrolysegeschwindigkeit.

Als Additive kommen die sogenannten Säurefänger in Frage, welche bisher in der Kunststoffindustrie als Co-Stabilisatoren in Polyolefinen (Abfangen von Katalysatorrückständen) oder halogenierten Polymeren, wie Polyvinylchlorid (PVC) (Abfangen von Salzsäure), eingesetzt werden. Als Wirkmechanismus hat man eine klassische Neutralisationsreaktion zwischen einer Brönsted-Base und einer freien Brönsted-Säure. Bei diesen Basen handelt es sich um Oxide und Hydroxide der ersten und zweiten Hauptgruppe bzw. der zweiten Nebengruppe, wobei insbesondere die Oxide bzw. Hydroxide von Calcium, Magnesium und Zink vielversprechende Optionen sind. Zu diesen Verbindungen zählen auch komplexere Verbindungen wie z. B. Hydrotalcite, welche im Folgenden näher betrachtet werden. Beim zweiten Stabilisierungsmechanismus kommt es zu einer Reaktion eines Fettsäuresalzes (z. B. Ca-,Mg- oder Zn-Stearat) mit der zu neutralisierenden Säure.^[125]

Struktur und Eigenschaften von Hydrotalciten (Layered Double Hydroxide (LDH))

Hydrotalcite kommen sowohl als natürlicher Bestandteil anionischer Lehmmaterialien als auch in Form synthetischer Hydrotalcite vor, wobei die Synthetischen auf Grund Ihrer Reinheit je nach Verwendungszweck vorzuziehen sind.^[125-128] Die allgemeine Strukturformel lautet:^[127]



M^{II}: Mg, Ca, Ni, Zn, ...

M^{III}: Al, Fe, B, Ni, ...

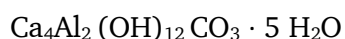
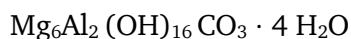
A: OH⁻, HCO³⁻, CH₃COO⁻, C₆H₅COO⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻

n: 1-2

x: > 0,2; < 0,4

m: 0-20

Die Summenformeln des natürlich vorkommenden Magnesiumhydrotalcit und des in dieser Arbeit primär verwendeten Calciumhydrotalcit lauten:^[127]



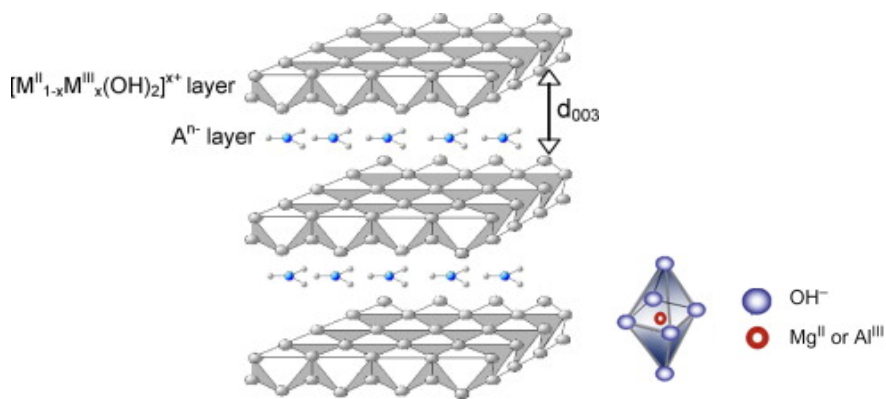


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Hydrotalcit-Kristallstruktur (aus^[129] und^[130])

In Abbildung 7 ist die allgemeine Kristallstruktur der Hydrotalcite dargestellt. Wie aus der Bezeichnung (Layered Double Hydroxide) bereits hervorgeht, handelt es sich um Doppelschichtstrukturen, bei denen die Hauptschicht aus Hydroxid-Ionen (OH^-) Oktaedern besteht, in deren Lücken zwei- bzw. dreiwertige Metallionen (M^{II} ; M^{III}) verteilt sind (vgl. Abb. r. u.). In der Zwischenschicht lagern die Anionen und das Wasser.^[129, 130] Die Säurefängereigenschaften beruhen auf den Anionen der Zwischenschicht. Die in dieser Arbeit verwendeten Ca- und Mg-Hydrotalcite unterscheiden sich neben dem Metallion auch im Schichtebenenabstand (0,76 nm vs. 0,79 nm)^[131, 132] und dem theoretischen Wassergehalt (12 % vs. 15,8 %).^[133]

Der Einsatz von Hydrotalciten in Biokunststoffen wurde bereits an verschiedenen Stellen in der Literatur beschrieben, wobei der Fokus auf der thermischen Charakterisierung lag. Chiang et al.^[134] untersuchten PLA/LDH Nanokomposite und stellten fest, dass durch einen steigenden LDH-Gehalt die thermische Degradation bei TGA-Messungen früher eintrat, was auf die Anwesenheit von metallischen Anionen zurückgeführt wurde, welche bereits in anderen Publikationen eine beschleunigte thermische Degradation begünstigten.^[135] Der Einfluss von LDH auf PLA bei der Verarbeitung in Schmelze wurde von Gerds et al.^[136] betrachtet. Es zeigte sich, dass in der Schmelze ein deutlich stärkerer Abbau auftritt, welcher auf die Magnesium-Ionen zurückzuführen war. Eine hydrolytische Degradation durch freigesetztes Wasser aus den Zwischenschichten scheint eine untergeordnete Rolle zu spielen. Der Einsatz in PBS wurde von Wei et al.^[137] und Sisti et al.^[138] untersucht. Auch hier wurde in beiden Arbeiten eine beschleunigte Degradation während der TGA bzw. in der Schmelze festgestellt. Von Ersteren wurde weiterhin beobachtet, dass die Zugabe von LDH zu einer Verbesserung der Kristallisationseigenschaften führt.

Weiterhin besteht die Möglichkeit die Carbonat-Ionen, welche die Zwischenschicht darstellen, auszutauschen^[139] oder die Zwischenschicht bei der LDH-Synthese zu funktionalisieren. Amaro

et al.^[140] substituierten die Anionen der Zwischenschicht von kommerziellem Magnesiumhydrotalcit mit Antioxidantien, um die thermische Stabilität von PLA zu erhöhen und das Migrationsverhalten der Additive zu reduzieren. Coelho et al.^[141] funktionalisierten die Zwischenschicht mit Zimtsäure bzw. Derivaten (Ferulasäure und Kaffeesäure) für eine verbesserte UV-Stabilisierung von PBS, während Sisti et al.^[138] LDH mit verschiedenen organischen Anionen funktionalisierten. Die Auswirkungen von Hydrotalciten auf das Hydrolyseverhalten wurden von Valentina et al.^[142, 143] untersucht. Hierfür wurden unterschiedlich funktionalisierte Zwischenschichten (Magnesium- bzw. Aluminiumcarbonat, bzw. -nitrat, Bernsteinsäure, Fumarsäure und Ascorbinsäure) betrachtet. Bei der Verarbeitung in der Schmelze wurde auch hier ein erhöhter Abbau beobachtet. Bei Hydrolysealterungen zeigte sich, dass die Compounds mit LDH eine deutlich höhere Hydrolysestabilität aufwiesen. Dies wurde von den Autoren einer erhöhten Kristallinität, nicht jedoch einem säureregulierenden Effekt, zugeschrieben.

Weitere Additive, um den Säuregehalt zu manipulieren, sind die Säureregulatoren, welche zum Beispiel in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, um einen bestimmten pH-Wert einzustellen und diesen zu halten.^[144] Zu diesen gehören organische Carbonsäuren und ihre Salze, anorganische Säuren und Salze wie Phosphate und Sulfate sowie die bereits zuvor genannten Oxide, Carbonate und Hydroxide. Eine Übersicht über die in Lebensmitteln zugelassenen Säureregulatoren und deren dazugehörigen E-Nummern findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Liste der in der EU zugelassenen Säureregulatoren^[145]

Säureregulator	E-Nummer(n)
Calciumcarbonat	E 170
Essigsäure und Acetate	E 260-263
Milchsäure und Lactate	E 270 / E 325-327
Äpfelsäure und Malate	E 296 / E 350-352
Fumarsäure	E 297
Citronensäure und Citrate	E 330-333
Weinsäure und Tartrate	E 334-337
Orthophosphate	E 339-341
Adipinsäure und Adipate	E 355-357
Di-, Tri- und Polyphosphate	E 450-452
Carbonate	E 500-504
Salzsäure und Chloride	E 507
Schwefelsäure und Sulfate	E 513-517

Hydroxide	E 524-528
Oxide	E 529-530
Gluconsäure und Gluconate	E 574-578

Der Einsatz von Phosphaten in PLA bzw. das Abbauverhalten der Compounds wurde von Heidemann et al.^[146, 147] untersucht. Betrachtet wurde das in-vivo Abbauverhalten von PDLA Implantaten mit Tricalciumphosphat (TCP) und Calciumhydrogenphosphat (CHP).^[146] Bei der Zugabe von TCP und CHP nahmen die mechanischen Eigenschaften und das Molekulargewicht deutlich langsamer ab als bei dem PDLA Vergleichsmaterial. Begründet wird dies mit einem Neutralisierungseffekt durch die beiden Additive. Bei der Zugabe von Natriumhydrogenphosphat wurde kein vergleichbarer Effekt beobachtet.^[147] Imai et al.^[148, 149] stellten ebenfalls einen stabilisierenden Effekt von TCP in PLA bzw. PLA-Blends fest, was auf Wechselwirkungen des TCP mit den Carboxyl-Endgruppen zurückgeführt wird. Auch die Zugabe von Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$) stabilisierte PLA Compounds gegen Hydrolyse.^[150, 151] In der Patentliteratur wird der hydrolysestabilisierende Effekt von (alkali)metallischen Phosphorsäuresalzen in PLA ebenfalls beschrieben.^[152-154]

Beim Einsatz von Carbonsäuren zeigte sich eine verbesserte Verarbeitungsstabilität, während das Hydrolyseverhalten negativ beeinträchtigt wurde.^[142] Dies ist mutmaßlich auf die erhöhte Anzahl an Carboxyl-Gruppen zurückzuführen, welche den Abbau katalysieren. Der pH-Wert wird hier auf einen zu niedrigen Wert reguliert. Eine Stabilisierung bei der Verarbeitung wird ebenfalls durch die Verwendung von Salzen organischer Carbonsäuren beobachtet.^[155, 156] Untersuchungen, in denen die hydrolysestabilisierende Wirkung der Carbonsäuresalze betrachtet wurde, sind nicht bekannt.

Metalloxide wie Calcium- und Magnesiumoxid wurden von Fan et al.^[135] auf ihre Auswirkung auf die thermische Degradation von PLA hin evaluiert. Das basischere Calciumoxid führt zu einem stärkeren Abbau, welcher auf eine endgruppeninduzierte Lactid-Abspaltung zurückgeführt wurde. Der Effekt von hydrophob modifiziertem Zinkoxid auf den hydrolytischen Abbau wurde von Benali et al.^[157] betrachtet. Es wurde ein verzögerter Abbau festgestellt, was auf eine Hydrophobierung durch das modifizierte Zinkoxid zurückgeführt wurde. Bei der Zugabe von Titandioxid hingegen war der Abbau beschleunigt.^[158] Deutlich umfangreicher betrachtet wurde der Einfluss von Calciumcarbonat auf den hydrolytischen Abbau von PLA bzw. PLA-Co-Polymeren. Li et al.^[159] untersuchten den Einfluss von Coral (Hauptbestandteil CaCO_3) auf PDLA. Es wurde ein merklich langsamerer Abbau beobachtet, der mit einer puffernden Wirkung des Calciumcarbonats erklärt wurde. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass Zugabemengen von 40 % eingesetzt wurden. Tsunoda^[151] untersuchte den Effekt von 50 %

Calciumcarbonat in PGLA. Es wurde eine deutliche Stabilisierung festgestellt, wobei kein Effekt bzgl. Partikelgröße oder -form zu erkennen war. Allerdings lag die Partikelgröße in einem engen Bereich zwischen 0,7 und 3 μm . Um den Einfluss der Basizität auf den hydrolytischen Abbau zu klären, arbeiteten Ara et al.^[160] verschiedene Calcium-basierte Verbindungen in PGLA ein. Eingesetzt wurden Calciumdihydrogenphosphat (CDHP), Calciumhydrogenphosphat (CHP), Calciumphosphat (CP) und Calciumcarbonat (CC). Sie bestimmten die Konstante der Degradationsrate, welche zum pH-Wert einer wässrigen Lösung des Additivs in Korrelation gesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt und eine klare Korrelation zwischen Basizität und Degradationsrate ist zu erkennen.

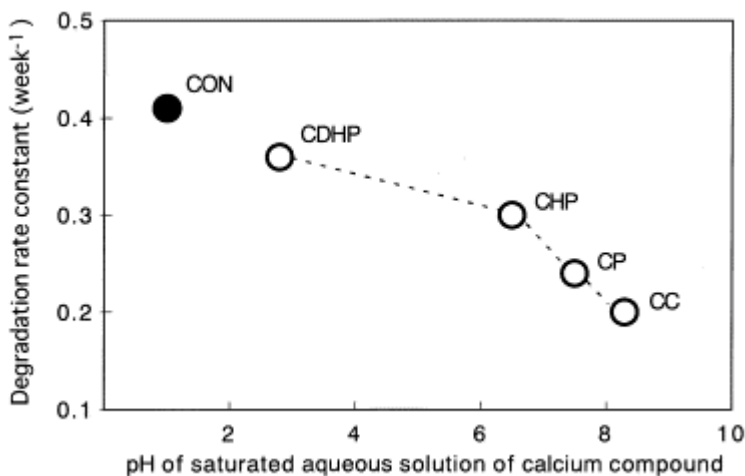


Abbildung 8: Degradationsrate als Funktion des pH-Werts ausgewählter wässriger Calciumsalzlösungen (aus^[160])

Die Abbaurate der unstabilisierten Vergleichsprobe ist als ausgefüllter schwarzer Kreis (CON) eingezeichnet. Die hier betrachteten Versuche wurden jeweils mit hohen Konzentrationen (~ 30 %) durchgeführt und zielten auf den Einsatz von PLA bzw. PLA-Co-Polyestern in medizinischen Produkten ab.^[161]

Es lässt sich festhalten, dass es eine große Bandbreite an Säurefängern/-regulatoren gibt, welche prinzipiell in Biokunststoffen einsetzbar sind. Umfangreichere Untersuchungen zur Auswirkung auf die Hydrolysestabilisierung wurden bisher für Calciumcarbonat und verschiedene Calcium-basierte Phosphatsalze durchgeführt. Zudem fokussieren sich diese Untersuchungen auf biomedizinische Anwendungen. Mögliche Einsätze in technischen Anwendungen wurden nicht betrachtet. Insbesondere bei Hydrotalciten gibt es nur wenige Publikationen bzgl. der Hydrolysestabilisierung und Erklärungsversuche warum eine solche zu beobachten ist. Deswegen soll dieser Aspekt in dieser Arbeit näher betrachtet werden.

Strategien zur Regulation des Feuchtegehalts basieren zum einen auf der Bindung der Feuchtigkeit im Polymer mittels verschiedener Additive und zum anderen auf der reduzierten

Wasseraufnahme durch die Ausbildung von Barrierschichten. Eine Additivgruppe, die dafür eingesetzt werden kann, sind die sogenannten Molsiebe bzw. Zeolithe. Neben einem pH-regulierenden Effekt sind diese in der Lage Feuchtigkeit in ihrer Gitterstruktur aufzunehmen.

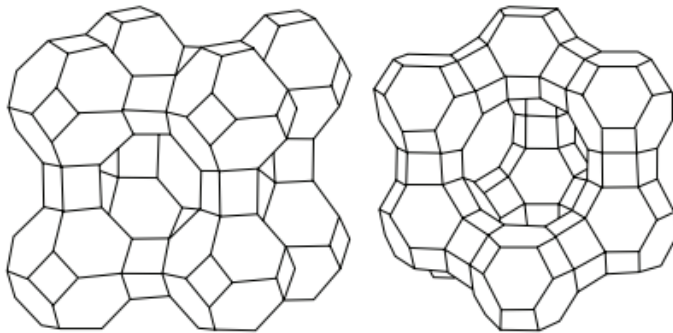
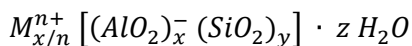


Abbildung 9: Zeolith Typ A (li.) und Typ X/Y (re.) (aus^[162])

Bei Zeolithen handelt es sich um kristalline Alumosilikate, die in verschiedenen Modifikationen in der Natur vorkommen bzw. synthetisch hergestellt werden. Insgesamt gibt es mehr als 200 verschiedene Zeolithe (150 Synthetische).^[163] Auf Grund von Verunreinigungen werden in der Kunststoffindustrie nur die synthetischen Zeolithe eingesetzt.^[125] In Abbildung 9 sind zwei mögliche Gerüststrukturen dargestellt. Die allgemeine Summenformel lautet:^[163]



M: Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetalls z. B. Na, Mg, Li, K, ...

n: Ladung des Kations (i.d.R. 1 oder 2)

z: Menge der Wassermoleküle die im Kristall aufgenommen werden können.

Die Gerüststruktur der Zeolithe besteht aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern. Die Al- und Si-Atome werden durch die Sauerstoffatome miteinander verbunden. Die Gerüstladung ist daher anionisch. Die Kationen befinden sich an den inneren und äußeren Oberflächen der Gerüststruktur und sind bei wasserhaltigen Zeolithen häufig gelöst. Das in dieser Arbeit verwendete Zeolith des Typ X hat folgende Zusammensetzung:^[163]



Die Auswirkung von Zeolithen bei der Verarbeitung von PLA wurden von Pires et al.^[164] näher betrachtet. Insgesamt wurden verschiedene kommerzielle und selbst synthetisierte Zeolithe bzw. Molsiebe (3A, 4A, 5A, 13X, Y) in unterschiedlichen Vorbehandlungen eingesetzt. In Abhängigkeit der Basizität wurde ein Abbau während der Verarbeitung festgestellt. Nur bei dem aktivierten (bei > 350 °C getrocknet) Zeolith 13X lag keine Reduktion des Molekulargewichts vor, daher soll diese Zeolithtype in dieser Arbeit Verwendung finden. Eine beschleunigte

thermische Degradation von PLA mit Zeolith 4A beobachteten auch Yuzay et al.^[165]. Die Betrachtung weiterer Compoundeigenschaften zeigte zusätzlich eine Verbesserung der Kristallinität und der mechanischen Eigenschaften.^[166] Zwar sank durch Zeolithzugabe die Wasserdampfdurchlässigkeit,^[167] ein Einfluss auf den hydrolytischen Abbau wurde bisher nicht betrachtet.

Eine weitere Strategie zur Bindung von Feuchtigkeit durch Additivzugabe und Reduktion des hydrolytischen Abbaus ist der Einsatz sogenannter Superabsorber-Polymere (SAP). SAPs sind dreidimensional verknüpfte Polymere aus Polyacrylsäure und Natriumpolyacrylat, welche durch Hydratation der Natriumionen bis zum 1000-fachen des Eigengewichts quellen.^[168] Der Einsatz von SAP in PLA wurde von Sartore et al.^[169, 170] evaluiert. Eine deutliche Zunahme der Wasseraufnahme wurde beobachtet, welche durch das SAP gebunden wird. Allerdings kam es zu einem Auswaschen des SAP aus dem Compound und der Entstehung einer porösen Struktur. Auf Grund der geringen Kompatibilität ist daher nicht von einer stabilisierenden Wirkung auszugehen.

Neben der Absorption der Feuchtigkeit durch Additive gibt es weitere Strategien, um den Feuchtegehalt durch Ausbildung einer Barrierschicht zu reduzieren. Als mögliche Additive bieten sich Schichtsilikate an. Ein gängiges Schichtsilikat, das als Barrierefüllstoff eingesetzt wird, ist das Montmorillonit (MMT/Clay). Es wird angenommen, dass durch die Zugabe eines Schichtsilikats die Transportwege der Feuchtigkeit im Polymer verlängert werden,^[171] wie in Abbildung 10 schematisch dargestellt ist.

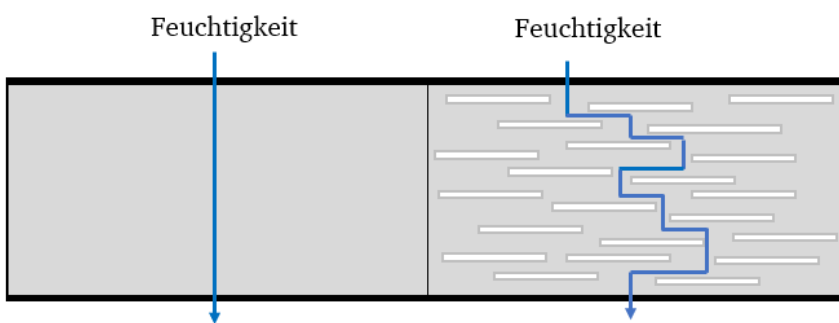


Abbildung 10: Behinderung der Feuchtediffusion durch plättchenförmige Füllstoffe (in Anlehnung an^[172])

Andererseits handelt es sich bei Schichtsilikaten i.d.R. um hydrophile Füllstoffe, welche wiederum die Feuchteaufnahme steigern und daher in verschiedenen Veröffentlichungen auch eine Zunahme des hydrolytischen Abbaus in aliphatischen biobasierten Polyestern beschrieben wurde.^[173–176] Von Phua et al.^[177] wurde hingegen in PBS eine verbesserte Beständigkeit festgestellt. Ein weiterer Füllstoff, der zur Verbesserung der Barriereigenschaften genutzt

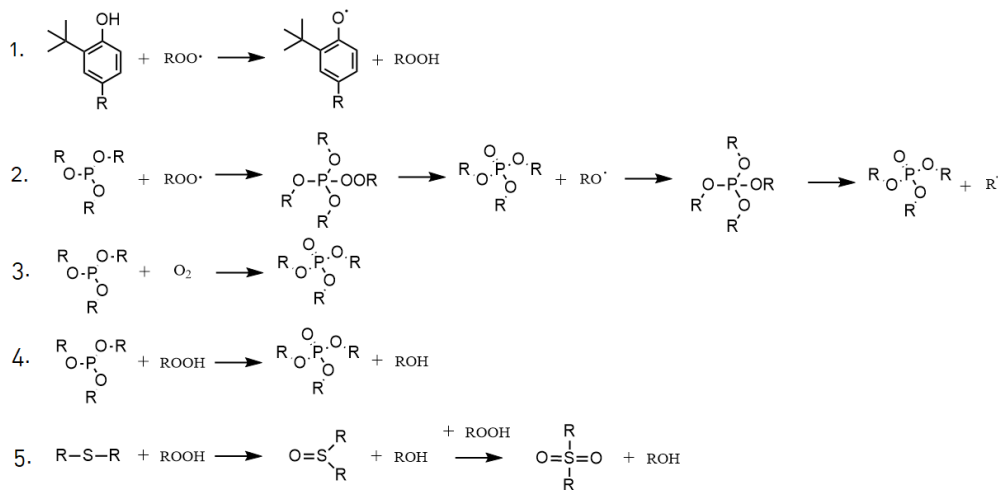
wurde, sind Cellulose Nanowhisker.^[178] Luiz de Paula et al.^[179] zeigten zudem, dass durch die reduzierte Feuchteaufnahme die Hydrolysestabilität in PDLA erhöht wurde.

Strategien zur Verbesserung der Kristallinität und damit zu einer erhöhten Wasserbarriere werden an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt. Dies erfolgt in Kapitel 2.3.4.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur Regulation der Feuchtigkeit der Zusatz von Additiven, die einen Beitrag zur Bindung der eingedrungenen Feuchtigkeit leisten, ein vielversprechenderer Ansatz sind. Additive einzusetzen, die zur Verbesserung der Barrierewirkung beitragen, wäre nur dann interessant, wenn eine Feuchteaufnahme des Polymers durch eine Barrierschicht komplett verhindert wird. Dies erfordert jedoch eine hydrophobe Beschichtung. Auf Grund des hohen Aufwands und der geringen Praktikabilität wird dies in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

2.3.3. Antioxidative Stabilisierung

Neben den endgruppeninduzierten Abbaumechanismen, deren Stabilisierung in Kapitel 2.3.1 betrachtet wurde, gibt es weitere Abbaumechanismen, bei denen bevorzugt radikalische Prozesse stattfinden. Insbesondere in der thermisch anspruchsvollen Langzeitanwendung scheinen radikalische Prozesse zu überwiegen.^[80] Der Verlauf des radikalisch induzierten Abbaus, welcher zudem autoxidativ wirkt, ist in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Additive, die den radikalisch induzierten Abbau unterbinden, sind die sogenannten Antioxidantien, welche sich in unterschiedliche Gruppen (primär/sekundär) unterteilen lassen. Bei den primären Antioxidantien handelt es sich um H-Donoren wie z. B. sterisch gehinderte Phenole oder aromatische Amine. Bei den sekundären Antioxidantien handelt es sich u. a. um Hydroperoxidzersetzer, wie z. B. Phosphite, Phosphonite oder Thiosynergisten. Weiterhin werden Alkylradikalfänger wie sterisch gehinderte Amine (HAS), Hydroxylamine oder Benzofuranone und Metalldesaktivatoren eingesetzt.^[125]



Schema 10: Stabilisierungsmechanismen primärer und sekundärer Antioxidantien (nach^[125, 180])

In Schema 10 sind beispielhaft die Wirkmechanismen von primären Antioxidantien (1.) am Beispiel eines sterisch gehinderten Phenols und die Wirkung sekundärer Antioxidantien (2. - 5.) am Beispiel eines Phosphits bzw. Thiosynergists dargestellt. Primäre Antioxidantien wirken, indem sie ein H-Radikal abgeben, welches mit einem Peroxyradikal zu einem Phenoxyradikal und einem Hydroxyperoxid reagiert (1.).^[125] Dadurch wird das Polymerradikal deaktiviert und reagiert nicht mit weiteren Polymerketten, um neue Polymerradikale zu bilden. Das entstehende Phenoxyradikal ist auf Grund seiner sterischen Hinderung stabilisiert und verliert an Reaktivität.

Bei den sekundären Antioxidantien findet eine Deaktivierung der Peroxyradikale durch eine Reduktion statt. Wie in (2.) zu sehen ist, oxidiert das Phosphit zum Phosphat und das Peroxyradikal wird zu einem Alkoxyradikal reduziert. In einem zweiten Schritt reagiert das Alkoxyradikal zu einem Alkylradikal, welches disproportioniert oder fragmentiert. Ein weiterer Stabilisierungsmechanismus, welcher von Neri et al.^[180] und Malik et al.^[181] postuliert wird, ist eine direkte Reaktion des Phosphits mit molekularem Sauerstoff zu einem Phosphat, wodurch die initiale Bildung der Peroxyradikale verhindert wird (3.). Bei der Kombination primärer und sekundärer Antioxidantien wirken die Phosphite zudem synergistisch zu den primären Antioxidantien, da die dort gebildeten Hydroperoxide zu nichtreaktiven Produkten umgesetzt werden (4.). Bei der Stabilisierung mittels Thiosynergist kommt es ebenfalls zu einer Reduktion des Hydroperoxids zu einem Alkohol und der Oxidation des Thioethers zu einem Sulfoxid und in einem weiteren Schritt zu einem Sulfon (5.), wobei die genauen Stabilisierungsmechanismen der Hydroperoxidzersetzer bis heute nicht vollständig erforscht sind.^[182] Die Art der zu verwendenden Antioxidantien hängt vom Temperaturbereich ab, in dem eine Stabilisierung gewünscht ist (vgl. Abbildung 11).

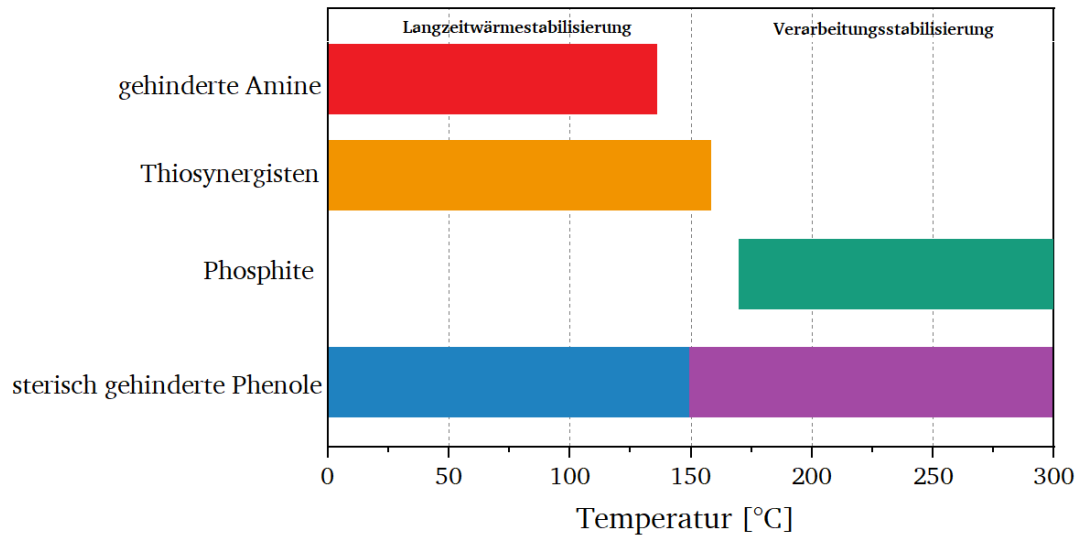


Abbildung 11: Einsatzbereich verschiedener Antioxidantien (nach^[125])

Zur Untersuchung des Einflusses von Antioxidantien bei der Verarbeitung von PLA unterzogen Amorin et al.^[91] stabilisiertes und unstabilisiertes Material mehreren Extrusionszyklen. Die Kombination aus primärem und sekundärem Antioxidans bewirkte die höchste Stabilisierung des Molekulargewichts nach fünf Zyklen. Der Stabilisierungseffekt der einzelnen Antioxidantien blieb dagegen deutlich unter den Erwartungen, was mit dem Abbau durch nichtradikalische Mechanismen erklärt wurde. Sirishina et al.^[183] hingegen zeigten, dass die Zugabe von Phosphiten in Konzentrationen bis 0,5 % einen verarbeitungsstabilisierenden Effekt bringt. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Degradation ein. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Zugabe von Phosphiten einen negativen Einfluss auf die Hydrolysebeständigkeit von PLA hat. Ein Einsatz in technischen Anwendungen wäre daher problematisch. Der stabilisierende Effekt geringer Mengen Phosphit während der Verarbeitung wurde ebenfalls von Cicero et al.^[184] nachgewiesen.

Eine Kombination aus primären und sekundären Antioxidantien in PBS brachte nach Kim et al.^[94] hingegen keinen stabilisierenden Effekt. Diese Aussage wurde allerdings für ein PBS getroffen, welches einer Ofenalterung in der Schmelze bei 210 °C unterzogen wurde. Georgousopoulou et al.^[93] beobachteten hingegen eine Verarbeitungsstabilisierung bei der Mehrfachextrusion von PBS mit entsprechender Additivierung. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass es bei den unstabilisierten Compounds zu einer deutlichen Viskositätserhöhung kam, welche vermutlich durch radikalisch induzierte Kettenverzweigungen hervorgerufen wurde. Eine detaillierte Erläuterung für diese Effekte wurde von den Autoren nicht geliefert. Ein solches Verhalten ist bei PBS aus anderen Publikationen bisher nicht bekannt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Zugabe der Antioxidantien, insbesondere bei der Verarbeitung von PLA, nur geringe Effekte zeigt, da nicht-radikalische Abbaumechanismen überwiegen, weswegen der Einsatz von Antioxidantien in PLA in der Verarbeitung sekundär betrachtet wird. Bei PBS hingegen scheinen bisher nicht näher ergründete Effekte einen Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten zu haben, welche näher betrachtet werden müssen. Bei höheren Temperaturen in der Anwendung ($< 150\text{ °C}$) scheint der radikalische Abbau dagegen einen größeren Effekt zu haben und Untersuchungen zur Stabilisierungswirkung von Antioxidantien sind nicht bekannt, weswegen dies in dieser Arbeit näher betrachtet wird.

2.3.4. Kristallisationsverhalten und Nukleierungsmittel

Die Kristallisation von Polymeren findet statt, wenn sich Polymerketten mit ausreichend gleichmäßiger Struktur untereinander organisieren und Nukleierungskeime bilden. Dies wird auch als primäre Nukleierung bezeichnet. Diese Keime bilden wiederum Ausgangspunkte, an denen sich weitere Polymerketten zu Lamellen anlagern. Aus diesen wachsen im weiteren Verlauf des Kristallwachstums Sphärolithe und andere Mikrostrukturen. Dies wird als sekundäre Nukleierung bezeichnet.^[125]

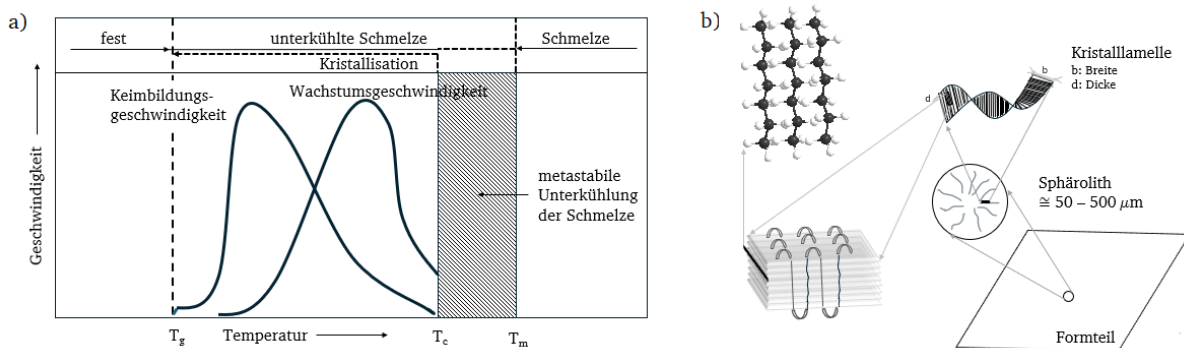


Abbildung 12: Kristallisationsgeschwindigkeit und kristalline Überstrukturen (nach^[34] (a); nach^[185] (b))

Dies ist in Abbildung 12 dargestellt. Beim Abkühlen aus der Schmelze liegt zuerst ein metastabiler Zustand vor, in dem keine stabilen Kristallisationskeime vorliegen. Beim weiteren Abkühlen liegt eine unterkühlte Schmelze vor in der Kristallisationskeime gebildet werden und wachsen, wie es in der rechten Seite der Abbildung (b) zu erkennen ist.^[185] Das Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit ist bei niedrigeren Temperaturen als das Maximum der Wachstumsgeschwindigkeit.^[34] Die genauen Verläufe der Temperaturabhängigkeit sind für jedes Polymer unterschiedlich. In Abhängigkeit von Polymer, Kühlrate, etc. kommt es zu einer unterschiedlichen Ausprägung der kristallinen Überstrukturen und damit des

Kristallisationsgrads. Unterhalb von T_g findet keine Kristallisation statt, da die Polymerketten “eingefroren“ sind.

Wie bereits beschrieben, findet eine Kristallisation nur statt, wenn die Polymerketten eine gleichmäßige Struktur aufweisen. Bei PLA hängt die Gleichmäßigkeit der Struktur von der Auswahl des Dimers ab. Um möglichst gleichmäßige Polymerketten zu erhalten, sollten diese eine hohe enantiomere Reinheit aufweisen. Da bei der Fermentation neben der primär erzeugten L-Milchsäure zusätzlich D-Milchsäure entsteht und die Aufreinigung nicht vollständig ist,^[186] kommt es in der Polymerkette zu Fehlstellen durch die “falsch“ ausgerichtete Methyl-Seitengruppe. Dadurch wird das Kristallisationsverhalten beeinflusst und die Kristallisationsgeschwindigkeit ist deutlich niedriger als bei anderen teilkristallinen technischen Kunststoffen.^[187, 188] Die Kettenbeweglichkeit und damit das Kristallisationsvermögen wird weiterhin vom Molekulargewicht beeinflusst. Die Zusammenstellung von Daten aus unterschiedlichen Untersuchungen von Saeidlou et al.^[186] zeigten jedoch, dass bei Molekulargewichten, welche bei kommerziellem PLA üblich sind, der Effekt minimal ist.

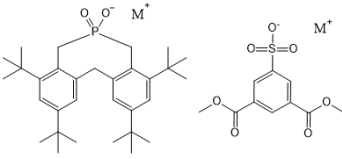
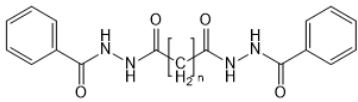
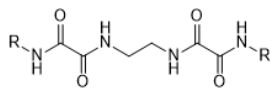
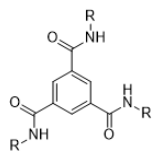
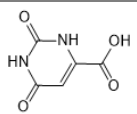
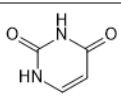
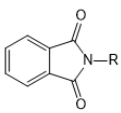
Um PLA in technischen Anwendungen einzusetzen, ist ein hoher Kristallisationsgrad essenziell. Neben der Verwendung von PLLA mit möglichst niedrigem D-Anteil, muss weiterhin die Dichte der primären Kristallisationskeime erhöht werden, um einen hohen Kristallisationsgrad und eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit zu erreichen. Dazu können verschiedene Nukleierungsmittel eingesetzt werden, welche verschiedene Arten der primären Nukleierung begünstigen:^[125]

- Physikalische/Heterogene Nukleierung
 - o Selbstnukleierung
 - o Epitaxie
- Chemische Nukleierung

Bei der physikalischen/heterogenen Nukleierung werden Füllstoffe/Additive eingesetzt, welche nicht aufschmelzen oder in der Polymerschmelze unlöslich sind. Diese wirken beim Abkühlen der Schmelze als Keimbildner, an denen die Polymerschmelze kristallisiert. Weiterhin gibt es heterogene Nukleierungsmittel die in der Schmelze löslich sind, hier kommt es zur selbstorganisierten Kristallisation der Nukleierungsmittel in der abkühlenden Polymerschmelze oberhalb der Kristallisationstemperatur des Polymers, welche anschließend wiederum als Nukleierungskeime für die Polymerketten dienen. Eine Besonderheit ist zudem die Selbstnukleierung durch nicht aufgeschmolzene Polymerkristalle, welche als Nukleierungskeime wirken. Weiterhin treten epitaxiale Wechselwirkungen zwischen Nukleierungsmittel und Polymer auf. Bei der chemischen Nukleierung werden Salze

anorganischer Verbindungen eingesetzt, die unter Kettenspaltung ionische Kettenenden bilden, welche wiederum in Ionenclustern ausfallen und als Nukleierungskeime wirken.^[125] Beispiele für verschiedene Nukleierungsmittel und ihre Wirkweisen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Übersicht versch. Nukleierungsmittel in PLA bzw. Biokunststoffen

Nukleierungsmittel	Allg. Struktur	Art der Nukleierung	Literatur
Metallsalze (anorg.)		--	[71, 189–193]
Hydrazidderivate		heterogen selbstorganisierend	[189, 194, 195]
Oxalamidderivate		heterogen selbstorganisierend	[189, 196–198]
Tricarboxylamide		heterogen selbstorganisierend	[199–203]
Orotsäure		heterogen Epitaxie	[189, 204, 205]
Uracil		heterogen Epitaxie	[206, 207]
Phthalimide		heterogen	[208, 209]
Füllstoffe/Fasern	--	heterogen unlöslich	[189, 191, 192, 210–216]

Als erste Nukleierungsmittelklasse sind die anorganischen Metallsalze zu nennen. Während die Phosphonate insbesondere in PP eingesetzt werden und als Clarifier wirken,^[125] waren in PLA zwar Verbesserungen der Kristallinität zu beobachten (-> 11 %),^[189] im Vergleich zu anderen Nukleierungsmitteln fiel diese gering aus. Eine deutlich höhere Nukleierung ließ sich durch die Zugabe der Sulfonate erreichen. So wurde durch die Zugabe von 1 % des Kaliumsalzes der Kristallisationsgrad auf ca. 30 % erhöht und die Kristallisationshalbwertszeit auf ca. 2 Minuten reduziert.^[191] Damit wurden Werte erzielt, welche vergleichbar mit der Zugabe von Talk sind.^[191, 192] Das Natriumsalz zeigte im Vergleich zum Kaliumsalz vergleichbare Effekte.^[193] Der genaue Nukleierungsmechanismus ist bisher nicht eindeutig identifiziert, es wird jedoch angenommen, dass es zu Wechselwirkungen zwischen Polymer und Additivoberfläche

kommt.^[193] Organische Metallsalze (z. B. Na-Benzolat) die in PET als chemisches Nukleierungsmittel wirken,^[217] bewirkten in PLA hingegen keine Verbesserung der Kristallisation.^[218]

Eine deutlich verbesserte Nukleierungswirkung wurde bei der Verwendung von Hydrazid- und Oxalamidderivaten beobachtet. Bei diesen handelt es sich um Additive, die in der Polymerschmelze löslich sind und sich beim Abkühlen auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen in fibrillartigen Strukturen selbst organisieren und als Nukleierungskeime in der PLA Schmelze wirken.^[195, 198] Feng et al.^[189] zeigten, dass mit 0,5 % Additiv der Kristallisationsgrad auf über 45 % und die Kristallisationstemperatur auf größer 120 °C erhöht wurde und damit eine höhere Nukleierungseffizienz aufweist als Talk, Orotsäure und die anorganischen Metallsalze (Phosphat, Sulfonat). Die Effizienz der Nukleierungsmittel hängt maßgeblich von der Struktur ab. Insbesondere die Länge des Spacers zwischen Hydrazid- bzw. Oxalamid-Gruppe und die Struktur der Substituenten am Molekülende spielten eine Rolle.^[195–197] Die verschiedenen Oxalamidderivate sind bisher nicht kommerziell verfügbar. Eine weitere Gruppe der selbstorganisierenden Nukleierungsmittel sind die Tricarboxylamide. Diese neigen ebenfalls zur Ausbildung fibrillartiger Strukturen an denen die Polymerschmelze kristallisiert.^[199] Auch bei den Tricarboxylamiden spielt der Endgruppensubstituent eine signifikante Rolle bzgl. der Nukleierungseffizienz und es wurden signifikant höhere Kristallisationsgrade erreicht (> 30 %) als bei den Phosphatsalzen.^[201]

Besonders interessant bei biobasierten Kunststoffen ist der Einsatz von Nukleierungsmitteln, welche ebenso auf Naturstoffen basieren wie z. B. Orotsäure oder Uracil. Die Nukleierungswirkung wird auf ein epitaxiales Kristallwachstum auf der Oberfläche der Nukleierungsmittel zurückgeführt.^[205, 206] Qiu et al.^[205] beobachteten bei der Zugabe von 0,3 % Orotsäure eine Erhöhung des Kristallisationsgrads auf mehr als 35 % und eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf über 120 °C. In anderen Untersuchungen hingegen zeigten sich deutlich geringere Effekte, speziell im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Nukleierungsmitteln.^[189] Problematisch ist, dass es sich hierbei um eine organische Säure handelt, welche unter Umständen den PLA-Abbau beschleunigt, so erhöhte sich zum Beispiel bei Zugabe von Orotsäure die Bioabbaurate.^[204] Mit der Zugabe von Uracil wurde ebenfalls ein deutlich erhöhter Kristallisationsgrad (> 40 %) und Kristallisationstemperatur (> 120 °C) erreicht.^[206]

Eine weitere Gruppe die in Kunststoffen vielfach als Nukleierungsmittel eingesetzt werden, sind heterogene Füllstoffe, wie z. B. Talk, Kreide (CaCO₃), Titandioxid, Siliciumdioxid oder Bornitrid. Insbesondere Talk bewirkt eine effektive Nukleierung. So wurden vergleichbare

Werte wie bei den Sulfonaten erzielt,^[192] ggü. den Hydrazid- und Oxalamidderivaten sind die Effekte dennoch deutlich geringer.^[189] Eine Verbesserung des Kristallisationsgrads, nicht jedoch der Kristallisationstemperatur, wurde mit Bornitrid beobachtet.^[215] Die Zugabe von CaCO₃ und TiO₂ zeigte hingegen erst bei der Nachkristallisation einen positiven Effekt.^[212, 213] Neben den Füllstoffen sorgt auch die Zugabe von Glasfasern für einen positiven Effekt bei der Nachkristallisation.^[216]

Neben der Nukleierung durch Additive/Füllstoffe ist bei PLLA weiterhin die Selbstnukleierung durch die Zugabe von PDLA von großer Bedeutung. Man spricht hier von stereokomplexer Nukleierung. So kommt es bei der Mischung von reinem PLLA und PDLA zu einer Erhöhung der intermolekularen Wechselwirkungen. Dadurch bildet sich stereokomplexes PLA (scPLA), welches erst bei 230 °C schmilzt (vgl. Abbildung 6), wodurch es als Kristall in der PLLA-Schmelze vorliegt und als primärer Nukleierungskeim wirkt.^[186] Yamane et al.^[219] untersuchten die Zugabe von PDLA unterschiedlicher Molekulargewichte auf das Kristallisationsverhalten. Sie stellten fest, dass mit steigendem Molekulargewicht des PDLA sich das Kristallisationsverhalten der Compounds verbessert. Die Bildung der scPLA Kristallite muss bei der Verarbeitung erfolgen. Liegt die Verarbeitungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des scPLA, schmelzen die scPLA Kristallite auf und bilden sich beim Abkühlen nicht schnell genug neu. Durch die Zugabe von PDLA ist es möglich, höhere Kristallisationsgrade zu erreichen als bei der Zugabe eines Sulfonatsalzes oder Talk.^[190, 220] Bereits geringe Mengen (> 0,2 %) reichen aus, um einen deutlichen Effekt zu erzielen.^[221] Neben der Zugabe von PDLA können dem Compound auch direkt scPLA Kristallite hinzugegeben werden, um das Kristallisationsverhalten zu verbessern.^[222, 223]

Es lässt sich festhalten, dass es eine große Anzahl an Nukleierungsmitteln gibt, die zur Erhöhung der Kristallinität in PLA geeignet sind. Da ein Vergleich verschiedenster Literaturergebnisse auf Grund der unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen schwierig ist, werden in dieser Arbeit eine Reihe unterschiedlicher Nukleierungsmittel betrachtet und evaluiert werden. Insbesondere der Einfluss auf die Abbaueigenschaften in Kombination mit Hydrolysestabilisatoren steht im Fokus der Untersuchungen.

3. Zielsetzung und Konzept

3.1. Aufgaben- und Zielstellung

In technischen Anwendungen werden heutzutage fast ausschließlich Kunststoffe eingesetzt, welche aus petrobasierten Rohstoffen hergestellt werden. Ausgenommen hiervon sind biobasierte Drop-in-Lösungen, welche weder wirtschaftlich noch aus Umweltaspekten sinnvoll sind. Der Einsatz von "klassischen" Biokunststoffen, welche unter diesen Gesichtspunkten besser abschneiden, ist bisher nicht möglich, da die Materialeigenschaften den geforderten Anforderungen nicht gerecht werden. Insbesondere unter den Gesichtspunkten der hydrolytischen Langzeitstabilität sowie der Dauergebrauchstemperaturen und Prozessfähigkeit schneiden Biokunststoffe wie PLA und PBS schlechter ab als z. B. PET, PBT, Polyamide oder PP. Dennoch würden sich Biokunststoffe, wie PLA und PBS, auf Grund der mechanischen Eigenschaften prinzipiell als Substitute für andere technische Kunststoffe eignen. So zeigt PLA eine Steifigkeit und Festigkeit, welche mit unverstärkten Polyestern und Polyamiden vergleichbar ist, während PBS ein Dehnungsverhalten aufweist, welches vergleichbar mit PP ist.

Die Aufgabenstellung, welche in dieser Arbeit verfolgt wird, ist Biokunststoffe mittels Additivierung so anzupassen, dass über den gesamten Produktlebenszyklus (PLZ) die Eigenschaften, wie z. B. Zug- und Biegefestigkeit, Steifigkeit etc. des Compounds erhalten bleiben, um eine mit technischen Kunststoffen, wie z. B. PA 6 oder PBT, vergleichbare Lebensdauer zu erzielen. Das geht von der Verarbeitung über das gesamte Produktleben bis hin zu einem möglichen Recycling.

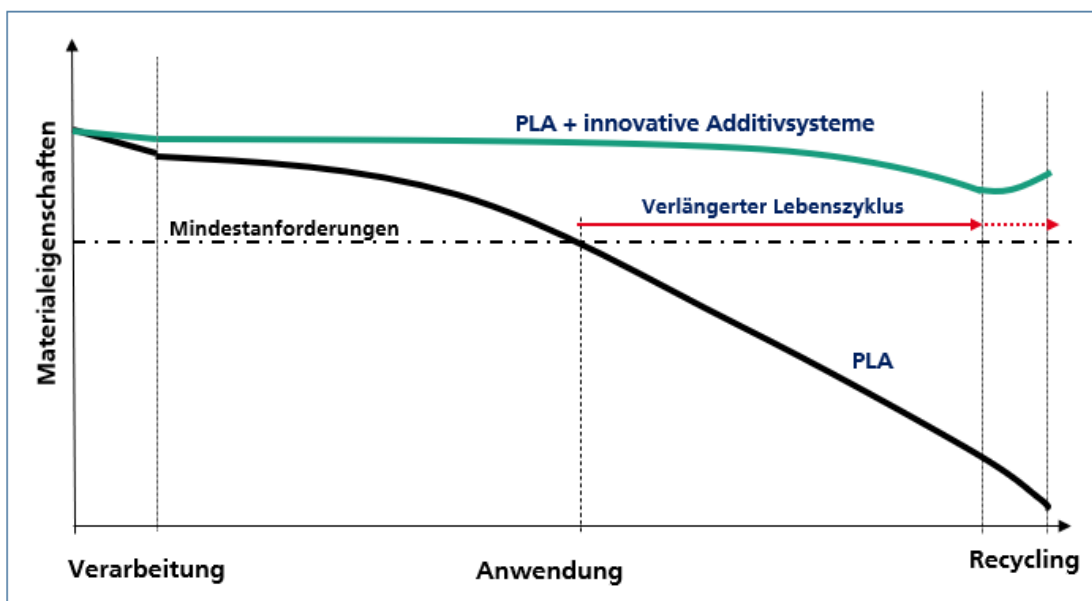


Abbildung 13: Materialeigenschaften von PLA über den gesamten Produktlebenszyklus

So müssen bei der Verarbeitung Additive hinzugegeben werden, welche zum einen die Verarbeitungsstabilität gewährleisten und zum anderen, insbesondere bei PLA, das Kristallisationsverhalten beschleunigen. Auf Grund der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit wird PLA "amorph" hergestellt, was auf Grund der niedrigen Glasübergangstemperatur zu einer geringen Wärmeformbeständigkeit führt. Um dies zu vermeiden, müssen im Spritzguss Werkzeugtemperatur und Zykluszeit erhöht werden, was die Wirtschaftlichkeit einschränkt. Ein Teilziel dieser Arbeit ist daher die Auswahl und Evaluation von Additiven bzgl. ihrer Verarbeitungsstabilisierung und ihrer nukleierenden Wirkung. Neben der Beobachtung der Effekte steht die Ergründung der Wirkmechanismen im Vordergrund, um mögliche synergistische bzw. antagonistische Effekte mit weiteren Additiven zu verstehen. Nach der Verarbeitung geht es in den "eigentlichen" Lebenszyklus, bei dem das Produkt, bzw. das eingesetzte Material, die gestellten Anforderungen erfüllen muss. Auf Grund von Alterungseffekten (siehe Kapitel 2.2) kommt es zu einem Materialabbau und damit einhergehendem Verlust der Materialeigenschaften (vgl. Abbildung 13). Hier müssen wiederum andere Additive eingesetzt werden, welche die Materialalterung verhindern. Ziel ist es, geeignete Additivsysteme auszuwählen, welche zum einen den Hauptabbaumechanismus (Hydrolyse) unterbinden, aber auch gegen weitere Abbaumechanismen (thermo-oxidativ) schützen. Der Fokus liegt in erster Linie auf der Identifikation von Hydrolysestabilisatoren und ihren Wirkmechanismen. Am Ende des Produktlebenszyklus steht wiederum die Rezyklierfähigkeit.

Die Materialziele lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Verarbeitung:

- Keine Veränderung der Materialeigenschaften während der Verarbeitung
- Verbesserung der Kristallisationsgeschwindigkeit für kürzere Zykluszeiten

2. Langzeiteigenschaften:

- Stabilisierung der Polymerketten gegen Hydrolyse
- Stabilisierung der Polymerketten gegen thermo-oxidativen Abbau
- Erhöhung der Dauergebrauchstemperatur

3. Recycling:

- Erhalt der Additiveigenschaften über mehrere Verarbeitungsschritte ($\hat{=}$ post-industriell Recycling)
- Vergleichbare Wirkung der Additivsysteme in Rezyklaten ($\hat{=}$ post-consumer Recycling)

Wobei einige dieser Ziele direkt zusammenhängen und sich gegenseitig sowohl im positiven als auch im negativen Sinn beeinflussen. So sorgen zum Beispiel Hydrolysestabilisatoren auch bei der Verarbeitung für eine verbesserte Stabilität, da es hier auch zu hydrolytischem Abbau kommt, welcher entsprechend unterbunden wird. Ähnliches gilt auch für Stabilisatoren gegen thermo-oxidativen Abbau, welche sowohl in der Verarbeitung als auch in der Langzeitanwendung wirken. Auf der anderen Seite ist jedoch bekannt, dass bestimmte Additive (z. B. Phosphite), die verarbeitungsstabilisierend wirken, einen negativen Effekt auf die Hydrolysebeständigkeit ausüben.^[183, 224, 225]

Zudem wird die Dauergebrauchstemperatur durch eine verbesserte Kristallinität erhöht. Dies geschieht durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln, welche auch im Prozess für ein verbessertes Kristallisationsverhalten sorgen und somit die Zykluszeiten reduzieren können. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass bestimmte Hydrolysestabilisatoren (z. B. polymere Carbodiimide) negativ auf das Kristallisationsverhalten wirken und damit die Dauergebrauchstemperatur reduzieren.^[75]

Die Entwicklung eines Compounds auf Basis eines Biokunststoffs ist nur möglich, wenn die oben benannten Teilziele, insbesondere bzgl. Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften, erreicht und die gestellten Anforderungen in technischen Anwendungen erfüllt werden. In dieser Arbeit soll sich darauf fokussiert werden, allgemeine Anforderungen an technische Kunststoffe abzudecken, Anforderungen, die aus spezifischeren Anwendungen wie z. B. Flammenschutz resultieren, werden in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

3.2. Konzepte und methodisches Vorgehen

Um die im vorherigen Kapitel vorgestellte Zielstellung zu erarbeiten, ist es notwendig, entsprechende Konzepte zu entwickeln und diese mittels einer zuvor definierten Methodik abzuarbeiten. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Stabilisierung gegen Hydrolyse während des Produktlebens. Neben der Hydrolysestabilisierung muss weiterhin die thermo-oxidative Stabilisierung sowohl während der Verarbeitung als auch im Dauergebrauch betrachtet werden. Basierend auf den in Kapitel 2 beschriebenen Erkenntnissen werden folgende Strategien zur Stabilisierung untersucht:

1. Inhibitoren

- Carbodiimide (kommerzielle Referenz)
- Epoxide
- Aziridine
- ...

2. Säureregulatoren

- Salze org. Säuren
- Salze anorg. Säuren
- Hydrotalcite
- ...

3. Feuchteregulatoren

- Kieselgel (Silica)
- Zeolithe
- ...

4. Antioxidantien

- Sterisch gehinderte Phenole
- Phosphite
- Thiosynergisten
- ...

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, erfolgt der hydrolytische Abbau von Polyestern durch die Einwirkung von H_2O und eines Katalysators (H^+ / OH^-), wobei sowohl die Feuchtigkeit durch Dissoziation als auch die Carboxyl-Endgruppen des Polymers katalysierend wirken. Der Einsatz der vier zuvor beschriebenen Strategien soll die Einwirkung der beiden Komponenten unterbinden. Da die Inhibitoren sowohl mit der Feuchtigkeit als auch mit der Carboxyl-Endgruppe reagieren, stellen sie den wichtigsten Part im Stabilisierungskonzept. Die kommerziell eingesetzten Carbodiimide^[75, 97–102] dienen als Referenz, gegen den die neuen Inhibitoren verglichen werden. Weiterhin soll eine direkte Säure- und Feuchteregulation durch entsprechende Additive erfolgen. Zur Verbesserung der thermo-oxidativen Stabilität wird auf bekannte Lösungen, wie sterisch gehinderte Phenole etc., zurückgegriffen. Neben der Einzelbetrachtung der Additive werden die Additive zusätzlich in Kombination getestet, um synergistische und antagonistische Effekte zu ermitteln. Um das eingesetzte Konzept besser zu verstehen, werden parallel verschiedene mechanistische Untersuchungen zur Stabilisierungswirkung durchgeführt.

Der zweite zentrale Punkt ist die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens, da hiermit die Zykluszeit und dadurch die Wirtschaftlichkeit bei der Verarbeitung verbessert wird und die Dauergebrauchstemperatur erhöht wird. Hier werden folgende Strategien verfolgt:

1. Stereokomplexierung
 - PLLA/PDLA Blends
 - PDLA als Nukleierungsmittel
2. Nukleierungsmittel
 - Sorbitolderivate
 - Hydrazidderivate
 - Tricarboxylamide
 - Orotsäure
 - ...
3. Füllstoffe
 - Talk
 - ...

Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, gibt es verschiedene Strategien zur Verbesserung des Kristallisationsverhaltens von PLA. Neben der stereokomplexen Nukleierung werden in dieser Arbeit verschiedene kommerziell erhältliche Nukleierungsmittel und Füllstoffe eingesetzt und der Einfluss auf die PLA-Kristallisation untersucht.

Im nächsten Schritt erfolgt die Betrachtung der Kombination der beiden vorgestellten Strategien. Da die Verbesserung einer der beiden Eigenschaften nicht ausreicht, um PLA bzw. Biokunststoffe in technischen Anwendungen einzusetzen, muss auch die Kombination der beschriebenen Strategien in beiden Zielstellungen die gewünschten Eigenschaften bringen.

Als dritte Zielstellung wird das Recycling beschrieben. Hier muss man zwischen post-industriell und post-consumer Recycling unterscheiden. Beim post-industriell Recycling geht es primär um die Wiederverwendung von Produktionsabfällen, z. B. Ausschuss während des Spritzgusses und der Extrusion. Je nach Art der Verarbeitung fallen große Mengen an Produktionsabfällen an, die nach Möglichkeit wiederzuverwenden sind. Da es sich um bekannte Materialströme handelt, welche häufig im gleichen Prozess wieder eingebracht werden können, wird dies mittels einer Mehrfachextrusion simuliert.

Im Gegensatz hierzu ist ein Post-Consumer Rezyklat, ein Material, welches bereits mindestens einen Produktlebenszyklus mit allen dazugehörigen Belastungen hinter sich hat. Da das verwendete Rezyklat aus verschiedenen (Abfall-)strömen kommt und damit eine unbekannt Materialhistorie aufweist, soll hier eine "Readditivierung" erfolgen und die

Stabilisierungswirkung der Additive im Vergleich zur Neuware betrachtet werden. Die eingesetzte Methodik wird in folgender Abbildung schematisch beschrieben.

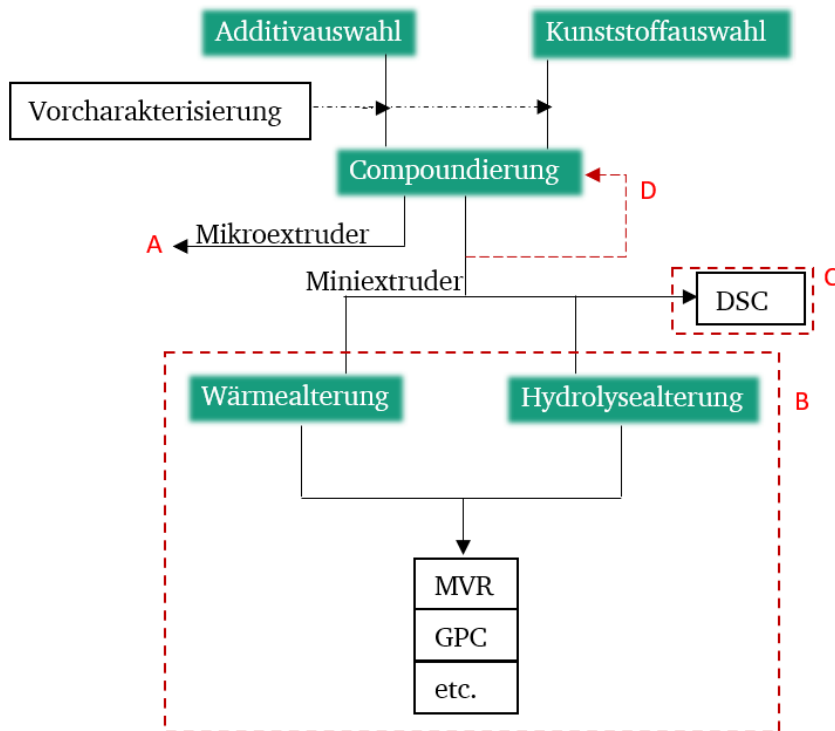


Abbildung 14: Methodisches Vorgehen

Zu Beginn steht die Additivauswahl. Abhängig von der zu untersuchenden Zielstellung, werden auf Basis des vorgestellten Konzeptes die entsprechenden Additive ausgewählt. Mit Hilfe analytischer Methoden, vorzugsweise der thermo-gravimetrischen Analyse (TGA), wird getestet, ob die ausgewählten Stoffe für die Einarbeitung in den Kunststoff geeignet sind. Neben den Additiven muss weiterhin eine Auswahl und Voruntersuchung der zu verarbeitenden Biokunststoffe getroffen werden. Hier ist im Besonderen die richtige Materialvorbereitung (Materialtrocknung) wichtig, um keinen unerwünschten Kettenabbau bei der Verarbeitung zu erhalten. Die Verarbeitung erfolgt in einem ersten Schritt mittels Extrusion. Zu Beginn steht die Verarbeitungsstabilisierung im Vordergrund, bei der die Compounds mittels Mikroextruder verarbeitet werden (A). Dabei wird die Polymerschmelze über ein Rücklaufventil, für einen definierten Zeitraum bei definierten Bedingungen, im Kreis geführt. Während die Schmelze im Kreislauf geführt wird, wird mittels Kraftsensor die Belastung auf das Extruderbarrel gemessen. Diese Kraft korreliert direkt mit der Viskosität der Polymerschmelze. Über den Extrusionszeitraum wird die Kraft sekundlich erfasst und gibt damit eine Aussage, wie sich die Viskosität der Schmelze in Abhängigkeit der Verarbeitungszeit ändert. Somit ist es möglich eine Aussage darüber zu treffen, wie stabil die Polymerketten während der Verarbeitung gegen Abbau sind oder ob es sogar zu einem Molekulargewichtsaufbau durch die Zugabe

endgruppenreaktiver Additive kommt (Kraft ↓ -> Viskosität ↓ => Kettenabbau ↑). Somit lassen sich im Kleinstmaßstab hohe Verarbeitungsbelastungen simulieren.

Nach den Untersuchungen zur Verarbeitungsstabilisierung erfolgt im nächsten Schritt die Betrachtung der Langzeitstabilisierung (B). Hierzu werden Compounds unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders im Labormaßstab hergestellt und einer Ofenalterung unterzogen. Diese Alterung erfolgt auch unter Medieneinwirkung (dest. Wasser), um die Hydrolysebeständigkeit zu überprüfen. Erste Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der Additivierung liefern die Daten aus der Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) der gealterten Granulate. Das Granulat wird dazu aufgeschmolzen und bei definierter Temperatur mittels Prüfgewicht durch eine Düse gedrückt. Je schneller das Material durch die Düse fließt, desto höher der MVR. Ein hoher MVR bedeutet daher eine niedrige Schmelzeviskosität. Daraus lassen sich auf Grund des Zusammenhangs zwischen Viskosität und Molekulargewicht^[226] Rückschlüsse auf die Kettendegradation ziehen. Für ausgewählte Formulierungen wird das Molekulargewicht mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt, um die Ergebnisse zu verifizieren. Neben dem allgemeinen methodischen Vorgehen, welches an dieser Stelle beschrieben wird, werden weitere spektroskopische Analysemethoden (z. B. NMR) eingesetzt, um die Hintergründe für das beobachtete Verhalten zu analysieren.

Das Kristallisationsverhalten (C) wird ebenso an Compounds untersucht, welche an einem Doppelschneckenextruder hergestellt wurden. Die Charakterisierung erfolgt dazu mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC).

Das Nachstellen der Rezyklate bzw. von Recyclingschritten erfolgt zum einen mittels Mehrfachextrusion (D) und zum anderen mittels Hydrolysealterung analog zu (B).

Weitere Analysemethoden, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird, finden eine ausführliche Darstellung im Experimenterteil.

4. Ergebnisse und Auswertung

4.1. Betrachtung des Verarbeitungsverhaltens von Biokunststoffen

4.1.1. Verarbeitungsstabilität von Polymilchsäure (PLA)

Im Produktlebenszyklus eines Kunststoffbauteils ist der erste Schritt, wenn man von der eigentlichen Polymersynthese absieht, die Verarbeitung. Da bei technischen Anwendungen die Eigenschaften des Basispolymers nicht den Anforderungen genügen, werden häufig zwei Verarbeitungsschritte bis zum Endprodukt benötigt. Der Erste ist die Compoundierung, bei der Additive, Füllstoffe etc. in das Basispolymer eingearbeitet werden. Anschließend erfolgt die eigentliche Formgebung in einem zweiten Verarbeitungsschritt, z. B. über Spritzguss oder Profilextrusion. Während dieser Zeit ist das Material einer hohen thermischen sowie Scherbelastung ausgesetzt, welche zur Degradation der Polymerketten führen. Da die Verarbeitung von Kunststoffen auf Grund des erhöhten Aufwandes nicht unter inerten Bedingungen stattfindet, kommt es zudem zu einer oxidativen Degradation. Weiterhin ist das Material auf Grund der Ester-Bindungen in der Polymerkette empfindlich gegenüber hydrolytischem Abbau.^[13] Obwohl das Material vor der Verarbeitung getrocknet wird, ist eine vollständige Elimination der Feuchtigkeit aus dem Material nicht möglich. Feuchtemessungen zeigen, dass der Restfeuchtegehalt nach Trocknung bei rund 200 – 250 ppm liegt. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, erfolgt die Betrachtung des Verarbeitungsverhaltens an einem Mikrocompounder. Die durch die Polymerschmelze wirkende Kraft auf das Barrel wird währenddessen über einen längeren Zeitraum (30 Minuten) aufgezeichnet, um über die Veränderungen in der Kraft den Polymerabbau zu quantifizieren.

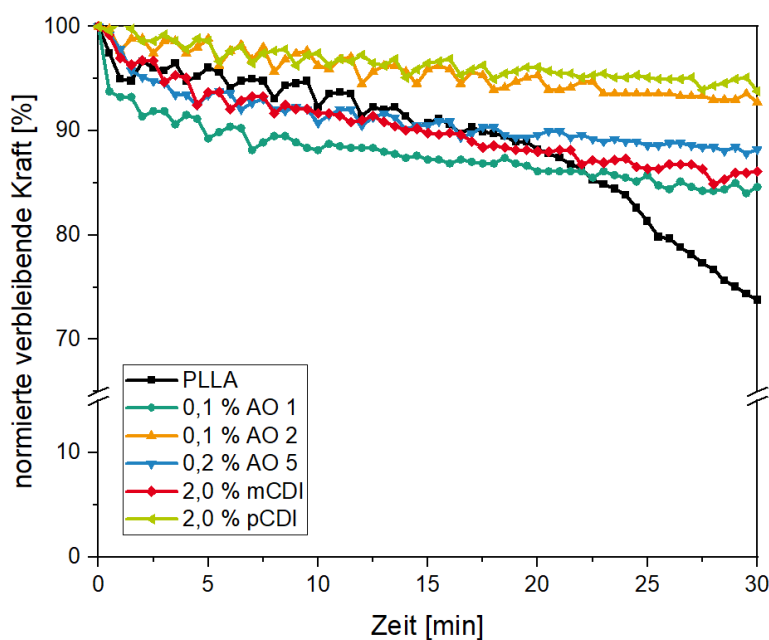


Abbildung 15: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion (210 °C) mit versch. Stabilisatoren

In Abbildung 15 sind Kraftverläufe (normiert auf die Ausgangskraft zu Beginn der Messung) für die (un-)stabilisierten PLLA-Proben dargestellt. Die Normierung der Kräfte erfolgt, da neben der Viskosität auch der Füllgrad einen Einfluss auf die wirkende Kraft hat. Zudem kommt es durch weichmachende Effekte der Additive zu Änderungen in der Viskosität und damit der gemessenen Kraft zu Beginn der Messung. Um diese Faktoren zu eliminieren und nur den viskositätsändernden Effekt durch Kettenabbau zu quantifizieren, wird auf den Ausgangswert der wirkenden Kraft normiert. Bereits bei dem unadditivierten PLLA ist zu Beginn der Messung ein stabiler Kraftverlauf zu erkennen. Erst nach ca. 15–20 Minuten kommt es zu einer Änderung im Kurvenverlauf, welche über die verbleibende Zeit zu einem signifikanten Kraftverlust (–25 %) führt. Zur Stabilisierung wurden zum einen Antioxidantien (AO 1,2 und 5) gegen den radikalischen induzierten Abbau und Carbodiimide (mCDI (monomer) und pCDI (polymer)) gegen hydrolytischen bzw. endgruppeninduzierten Abbau, in für die Additivklasse üblichen Konzentrationen, eingesetzt. Die Zugabe der Antioxidantien führt zu einer deutlichen Stabilisierung über den gesamten Verarbeitungszeitraum. Die höchste Stabilisierungswirkung wird bei dem phosphitischen Antioxidans (AO 2) erreicht, während das phenolische Antioxidans (AO 1) bzw. die Kombination aus Phosphit und Phenol (AO 5), einen etwas höheren Kraftverlust zeigt (–14 % (AO 1); –12 % (AO 5); –10 % (AO 2)). Die Unterschiede liegen jedoch auf einem niedrigen Niveau. Es ist anzunehmen, dass der leicht höhere Krafterhalt, neben der antioxidativen Wirkung durch eine mögliche Endgruppenreaktivität der Phosphite zu erklären ist.^[113, 121] Die Zugabe der beiden Carbodiimide sorgt ebenfalls für eine deutliche Stabilisierungswirkung, wobei die polymeren Carbodiimide (pCDI) etwas besser als die Monomeren abschneiden. Der Krafterhalt ist auf dem Niveau bzw. leicht über dem der Phosphite (–6 %), während bei den monomeren Carbodiimiden (mCDI) der Krafterhalt auf dem Niveau der phenolischen AO liegt (–15 %).

Es ist festzuhalten, dass sowohl durch die Zugabe von Antioxidantien als auch durch Zugabe von Inhibitoren eine deutliche Stabilisierung des PLLA zu erkennen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass bei verarbeitungsüblichen Temperaturen sowohl ein radikalischer Abbau als auch ein hydrolytischer bzw. endgruppeninduzierter Abbau stattfindet. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus vorangegangenen Publikationen.^[75, 91, 98, 99, 183, 184] Das führt zu der Annahme, dass sich durch eine Kombination von Antioxidans und Inhibitor der Kraftverlust noch einmal reduzieren lässt, was durch die Kombination des polymeren Carbodiimids und AO5 belegt wird. Hier liegt der Kraftverlust noch einmal reduziert bei 4 %. Wird das polymere Carbodiimid durch eine monomere Struktur in der Kombination ersetzt, steigt der Krafterhalt noch einmal um 5 % ggü. dem Compound mit nur mCDI (beide Kurven nicht in der Abbildung dargestellt).

Es ist festzuhalten, dass sowohl die Zugabe gängiger Verarbeitungsstabilisatoren als auch die Zugabe von Hydrolysestabilisatoren im kommerziellen PLLA zu einer hohen Verarbeitungsstabilität führen, wobei bereits das reine PLLA-Grade eine vergleichsweise hohe Verarbeitungsstabilisierung aufweist. Es ist daher davon auszugehen, dass die Systeme, welche im weiteren Verlauf zur Hydrolysestabilisierung eingesetzt werden, ausreichen, um eine gute Verarbeitungsstabilität zu erzielen, weswegen an dieser Stelle nicht vertieft darauf eingegangen wird.

4.1.2. Verarbeitungsstabilität von Polybutylensuccinat (PBS)

Vergleichbare Einschränkungen, wie sie bei der Verarbeitung von PLA gegeben sind, liegen auch bei der Verarbeitung von PBS vor. Es kommt sowohl zu einer thermo-oxidativen Degradation des Materials bei erhöhter Temperatur als auch zu einem hydrolytischen Abbau auf Grund der Restfeuchte im Material.^[76, 92] Jedoch wurden bei der Verarbeitung von PBS weiterhin Effekte festgestellt, welche bei kommerziellem PLA so bisher nicht zu beobachten waren. Zum einen besteht die Möglichkeit einer Nachkondensation bei der Verarbeitung.^[76] Da PBS kommerziell über eine Polykondensation hergestellt wird, liegen im Material, insofern diese nicht blockiert wurden, Hydroxy- und Carboxyl-Endgruppen vor. Wenn der Feuchtegehalt niedrig und die Endgruppenkonzentration hoch sind, ist eine Nachkondensation möglich. Da PLA großtechnisch über eine Ringöffnungspolymerisation synthetisiert wird, wird die Bedingung bzgl. der Endgruppenkonzentration nicht erfüllt und eine Nachkondensation findet nicht statt. Für PLA, welches über eine Polykondensation hergestellt wird, wurde eine Nachkondensation ebenso beobachtet.^[20] Zum anderen wurde bei einer Mehrfachextrusion ein Anstieg der intrinsischen Viskosität bzw. Reduktion der Schmelzefließfähigkeit festgestellt. Da auf Basis einer Endgruppenanalyse eine Nachkondensation der Polymerketten auszuschließen war, wurde eine radikalische Kettenverzweigung postuliert. Durch die Zugabe von Antioxidantien wurde die Kettenverzweigung verhindert, was als Bestätigung dieser Theorie anzusehen ist.^[93] Ähnliche Phänomene treten bei der Verarbeitung von Polyethylen (PE) auf. Hier ist dieses Verhalten auf die Bildung von Vinyl- ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), Vinylen- ($-\text{CH}=\text{CH}-$) und Vinyliden-Gruppen ($=\text{C}=\text{CH}_2$) während der Polymerisation zurückzuführen.^[227] Dies ist bei PBS nicht zu erwarten. Auf die genauen Hintergründe für dieses Verhalten bei PBS geht die Publikation nicht ein. Auf Grund dessen wurde in diesem Teil der Arbeit der Fokus auf die PBS-Verarbeitung gelegt.

4.1.2.1. Einfluss der Temperatur auf das Verarbeitungsverhalten

Auf Grund der geringen Schmelztemperatur ($\sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}$) von PBS gibt es ein breites Verarbeitungsfenster, welches von $130\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Extrusion) bis $190\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Spritzguss; Polymerblends) reicht. Um den Temperatureinfluss zu betrachten, wurde an einem Mikrocompounder eine "Langzeitextrusion" bei vier verschiedenen Temperaturen ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $210\text{ }^{\circ}\text{C}$) über 30 Minuten durchgeführt.

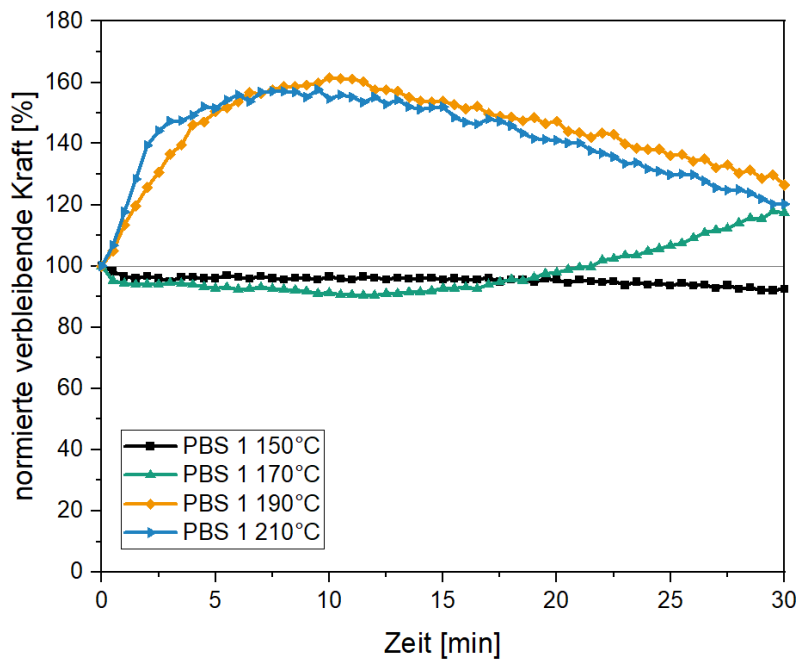


Abbildung 16: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion bei versch. Temperaturen

In Abbildung 16 sind die normierten Kraftverläufe während der 30-minütigen Extrusionen für vier verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei einer Verarbeitungstemperatur von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind keine signifikanten Veränderungen im Kraftverlauf über den Verarbeitungszeitraum zu erkennen. Hieraus lässt sich schließen, dass es zu keinen Veränderungen in der makromolekularen Struktur der Polymerketten durch Degradation oder Verzweigung kommt oder sich diese nivellieren. Auf Grund der geringen Temperaturen ist jedoch von Ersterem auszugehen. Bei einer Temperaturerhöhung um $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist ein verändertes Verhalten der Restkraft zu beobachten. In den ersten 15 Minuten ergibt sich ein Kraftverlauf, welcher vergleichbar mit dem bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist. Jedoch tritt mit fortwährender Extrusionsdauer ein nahezu linearer Anstieg der Kraft von 90% auf 120% Restkraft ein. Diese Veränderung der Kraft ist gleichbedeutend mit einem Viskositätsanstieg, welcher entweder auf eine Verzweigungs- oder Kettenverlängerungsreaktion zurückzuführen ist. Bei einem weiteren Temperaturanstieg auf $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt sich wiederum ein veränderter Kraftverlauf. Bereits unmittelbar nach Beginn der Extrusion steigt die gemessene Kraft um 60% innerhalb von ca. zehn Minuten. Wobei in den

ersten fünf Minuten, wie auch in der Literatur beschrieben, ein steiler Kraftanstieg zu erkennen ist, der anschließend abflacht.^[93] Nach Erreichen des Kraftmaximums kommt es zu einer linearen Reduktion der Kraft bis zum Ende des gewählten Extrusionszeitraums. Analog zu den Beobachtungen bei 170 °C bedeutet das, dass zu Beginn eine Kettenverzweigung bzw. -verlängerung auftritt, welche bei anhaltender Temperaturbelastung in eine Kettenverkürzung (Degradation) übergeht.^[228] Bei einer weiteren Temperaturerhöhung kommt es nur noch zu geringen Änderungen im Kurvenverlauf. So findet der Kraftanstieg bei 210 °C zu Beginn der Extrusion etwas schneller statt und der Peak wird früher erreicht, gleichermaßen ist auch der Kraftabfall ausgeprägter als bei 190 °C.

Es ist festzuhalten, dass das Verarbeitungsverhalten von PBS, wie bei Kunststoffen im Allgemeinen zu erwarten, von der Verarbeitungstemperatur abhängig ist. Nicht zu erwarten ist hingegen der Kraftaufbau bzw. Viskositätsanstieg der Kunststoffschmelze. Basierend auf den Kenntnissen aus der Literatur ist entweder von einer Nachkondensation oder einer radikalischen Verzweigung auszugehen.^[93, 76] Da beide Reaktionen temperaturabhängig sind, müssen weitere analytische Methoden herangezogen werden. Hierfür werden während der Extrusion bei 190 °C Proben entnommen und mittels GPC analysiert, um die Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit von der Extrusionsdauer zu ermitteln.

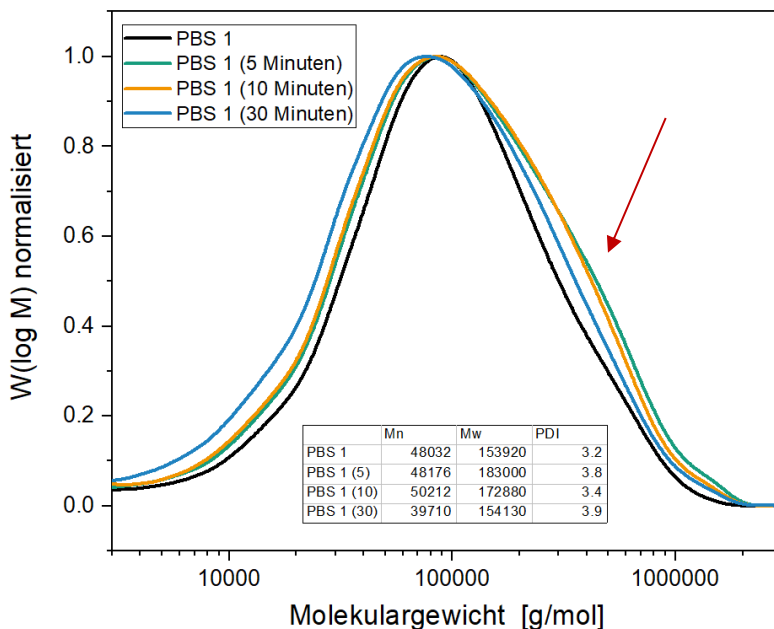


Abbildung 17: Molekulargewichtsverteilung von PBS und nach 5, 10 und 30-minütiger Extrusion

In Abbildung 17 sind die Molekulargewichtsverteilungen nach 5-, 10- und 30-minütiger Extrusion dargestellt. Auffällig ist, dass es ggü. der unextrudierten Referenzprobe zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung kommt. Zudem bildet sich im Bereich von 200.000 – 500.000 g/mol eine Schulter in der Molekulargewichtsverteilung aus (roter Pfeil).

Dies ist insbesondere nach 5 und 10 Minuten der Fall, was sich mit den Kraftverläufen deckt. Bei längeren Extrusionszeiten verschiebt sich die Molekulargewichtsverteilung zu geringeren Molmassen und die Schulter verschwindet. Diese Ergebnisse sind ein Indikator dafür, dass die Molekulargewichtserhöhung durch eine Verzweigungsreaktion hervorgerufen wird und nicht durch eine Nachkondensation. Bei einer Nachkondensation wäre eine Verschiebung und Verengung der Molekulargewichtsverteilung zu erwarten, da bevorzugt kürzere Ketten reagieren. Untersuchungen der Proben mittels Platte-Platte Rheometer bzgl. Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') zeigten ebenfalls, dass die Änderungen im Materialverhalten auf langkettige Verzweigungen zurückzuführen sind.^[229]

Da auf Grund der allgemeinen chemischen Struktur von PBS keine radikalische Verzweigung zu erwarten ist, wurde mittels NMR-Spektroskopie die Struktur des verwendeten kommerziellen PBS näher untersucht.

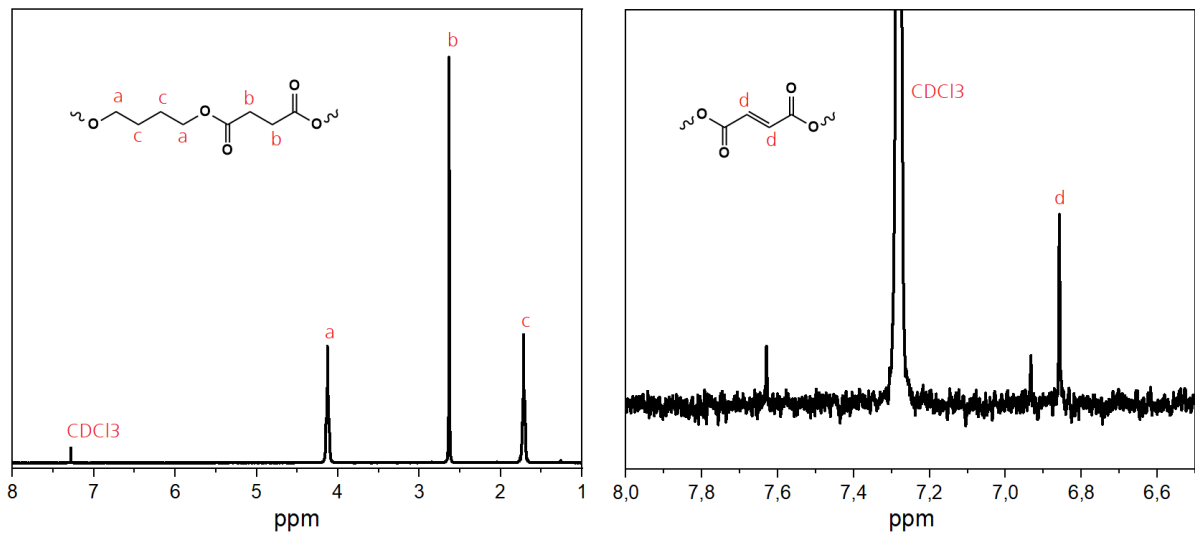


Abbildung 18: ^1H -Spektrum des PBS 1 Rohmaterials

In Abbildung 18 ist das ^1H -Spektrum des PBS-Ausgangsmaterials abgebildet. Auf der linken Seite ist zu erkennen, dass die auftretenden Peaks eindeutig den Protonen der beiden Monomere 1,4-Butandiol (a, c) und Bernsteinsäure (b) zuzuordnen sind. Weitere signifikante Peaks werden nicht detektiert. Wenn man sich den Signalbereich zwischen 6,5 und 8 ppm näher anschaut (rechte Seite), fällt auf, dass neben den drei Signalen für das CDCl_3 bei 7,6; 7,3; 6,9 ppm ein weiteres Signal bei 6,8 ppm zu identifizieren ist. Auf Grund der Lage des Signals wird dieses Signal einer Vinylen-Gruppe auf Basis von Fumarsäure in der Polymerkette zugeordnet.^[230] Die genaue Herkunft der Vinylen-Gruppe in der Kette ist unklar. In der Patentliteratur des Materialherstellers wird die Zugabe von Äpfelsäure als Co-Monomer beschrieben,^[231] welche im Citratzyklus über H_2O -Elimination zu Malein- bzw. Fumarsäure

reagiert.^[16] Eine weitere Möglichkeit ist das Anfallen von Fumarsäure aus dem Citratzyklus als Nebenprodukt der Bernsteinsäureherstellung.^[17] Bei Langzeitmessungen mittels ¹H-NMR wurde näherungsweise der Anteil der Doppelbindungen bestimmt. Dieser lag bei ca. 600 ppm bezogen auf die Bernsteinsäure. Durch die Doppelbindung in der Polymerkette kommt es, analog zur Verarbeitung von PE, zu einem radikalischen Angriff der Polymerradikale an der Doppelbindung,^[227] was zu einem langkettig verzweigten PBS führt, welches die zuvor beschriebenen rheologischen Eigenschaften aufweist. Auf Grund der für Polyester bekannten Abbaumechanismen^[95, 232] wird der in Abbildung 19 dargestellte Mechanismus postuliert und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft.

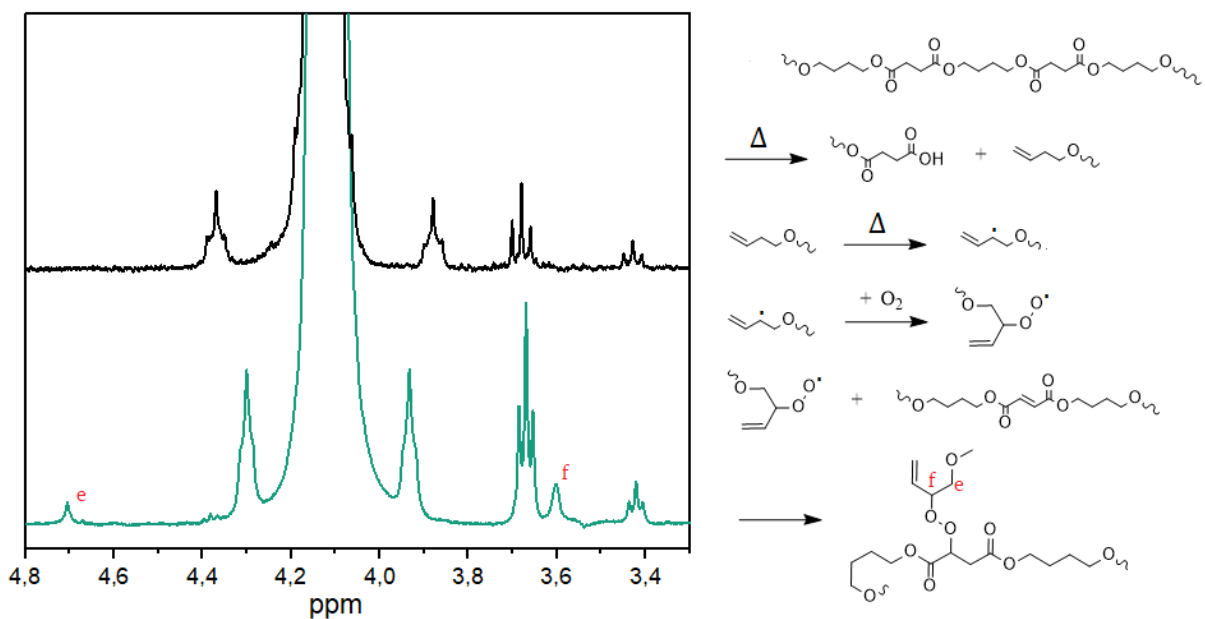


Abbildung 19: Postulierte Verzweigungsreaktion für das kommerzielle PBS und ¹H-Spektrum des PBS vor (o.) und nach (u.) der 30-minütigen Verarbeitung

Durch die thermische Belastung der Polymerketten spaltet sich die Polymerkette durch eine β -Kettenspaltung (vgl. Schema 6). An der entstehenden Vinyl-Endgruppe abstrahiert sich durch die Temperatur ein H-Radikal und es bildet sich ein Polymerradikal. Dieses Polymerradikal reagiert mit dem Luftsauerstoff und greift anschließend wiederum an einer anderen Kette die Doppelbindung an, wodurch zwei Polymerketten miteinander verknüpft werden. Dadurch entstehen langkettige Verzweigungen, welche die Viskosität stark ansteigen lassen, wie es in Abbildung 16 anhand der Kraftkurven im Mikrocompounder zu erkennen ist. Anhand der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoffatom an der Polymerkette und an einem Kohlenstoffatom der ursprünglichen Doppelbindung ist zu erwarten, dass im ¹H-Spektrum neue Signale auftauchen. Beim Vergleich der Spektren vor und nach der Verarbeitung fällt auf, dass im Bereich von 4,7 ppm und 3,6 ppm neue Signale identifiziert werden. Weitere Peaks, denen

Veränderungen in der Polymerkette zugeordnet werden können, wurden nicht identifiziert. Diese Ergebnisse sind ein Indikator, dass es bei der Verarbeitung zu einer thermo-oxidativ induzierten Verzweigung der Polymerketten kommt.

Weiterhin wird zur Verifikation dieser Hypothese überprüft, ob die C=C – Bindung abreagiert. Hier wurden erneut NMR-Spektren aufgenommen. Dazu wird erneut PBS am Mikrocompounder verarbeitet und nach 2,5 bzw. 5 Minuten Proben entnommen. In Abbildung 20 sind die entsprechenden ¹H-Spektren abgebildet. Auf der linken Seite ist die Referenzprobe mit dem Signal bei 6,8 ppm zu erkennen. Nach 2,5 Minuten Verarbeitung bei 190 °C ist ein deutlich abgeschwächtes Signal zu beobachten, während nach fünf Minuten Extrusionsdauer kein Signal mehr zu lokalisieren ist. Dies spiegelt die Kraftverläufe am Mikrocompounder wider, da der Kraftanstieg bzw. die Verzweigung am Anfang stark ausgeprägt ist und mit der Zeit schwächer wird, bevor es in eine thermische Degradation übergeht.

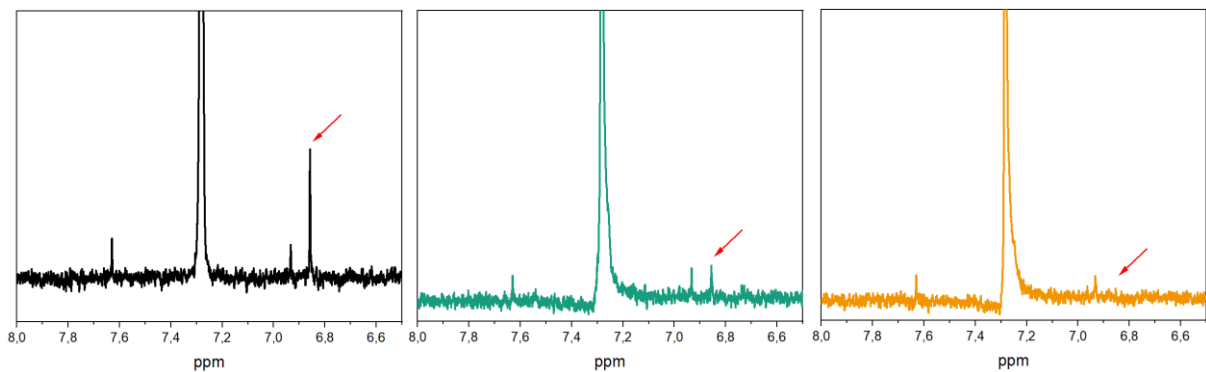


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektren vor (l.), nach 2,5 (m.) und nach 5 (r.) Minuten Verarbeitung

Damit wird gezeigt, dass bei der Verarbeitung von kommerziellem PBS auf Grund von Co-Monomeren bzw. Monomer-Verunreinigungen eine radikalisch induzierte Langkettenverzweigung stattfindet. Das Problem bei diesem Verhalten liegt in der damit einhergehenden Viskositätssteigerung bei der Verarbeitung. Während bei der Extrusion eher niedrigere Temperaturen verwendet werden, um eine hohe Schmelzestabilität zu gewährleisten, wird beim Spritzguss eine hohe Schmelzefließfähigkeit gefordert. Dies wird häufig über eine Temperaturerhöhung realisiert, wodurch die Viskosität sinkt. Kommt es jedoch bei 190 °C innerhalb von wenigen Minuten zu einer deutlichen Steigerung der Viskosität, führt dies dazu, dass im Spritzguss auf Grund der veränderten Schmelzefließfähigkeit keine gleichmäßigen Formteile herstellbar sind.^[233] Während dies bei der Herstellung von Gebrauchsartikeln wie Becher, Besteck etc., auf Grund der kurzen Zykluszeiten unproblematisch ist, erfordert die Herstellung komplexer technischer Teile eine höhere Zykluszeit gleichbedeutend mit einer höheren Verweilzeit des Materials.

4.1.2.2. Einfluss von Antioxidantien auf die Verarbeitung

Da sich gezeigt hat, dass ab einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C bei dem kommerziellen PBS eine radikalische Kettenverzweigung zu beobachten ist, wurden phenolische (AO 4) und phosphitische (AO3) Antioxidantien sowie eine Kombination (AO5) untersucht, welche dieses Verhalten auf Grund ihrer antioxidativen Wirkung unterbinden sollen.

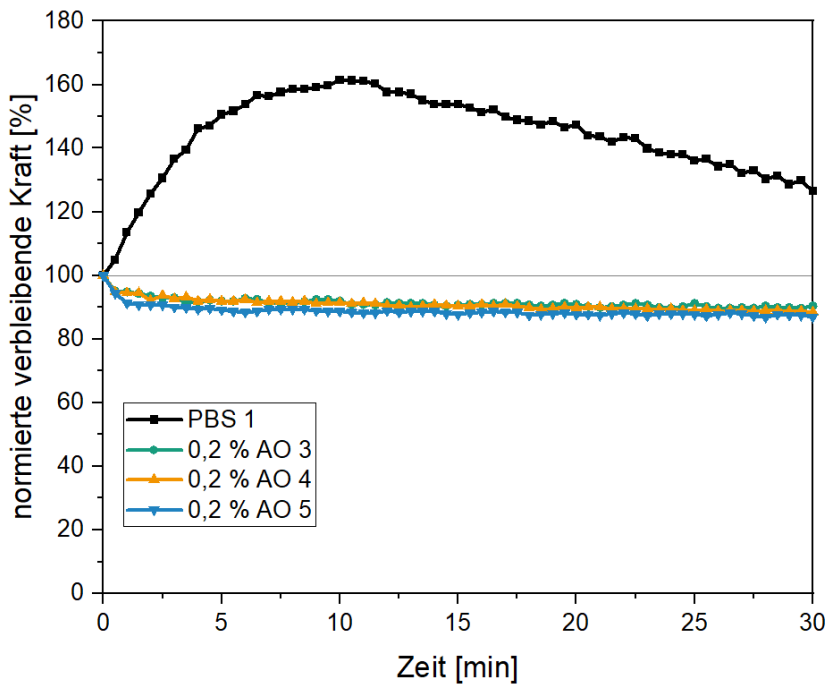


Abbildung 21: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit versch. Antioxidantien

In Abbildung 21 sind die normierten Kraftverläufe für die mit Antioxidantien stabilisierten PBS-Proben im Vergleich zum PBS-Ausgangsmaterial dargestellt. Es zeigt sich, dass es über den 30-minütigen Extrusionszeitraum zu keiner signifikanten Änderung der Kraft kommt. Einzig zu Beginn ist eine leichte Kraftreduktion zu erkennen, welche auf Homogenisierungseffekte der Compounds zurückzuführen ist. Sowohl durch die Zugabe von primären als auch sekundären Antioxidantien werden die radikalischen Verzweigungsreaktionen sowie eine ebenso radikalisch ablaufende thermische Degradation des Materials unterbunden.

Als primäres Antioxidans wurde ein sterisch gehindertes Phenol (AO 4) eingesetzt. Phenole wirken indem sie ein H-Radikal abgeben, welches mit einem Peroxyradikal zu einem Phenoxyradikal und einem Hydroxyperoxid reagiert.^[125] Dadurch wird das Polymerradikal deaktiviert und kann nicht mehr mit der Doppelbindung in der PBS Hauptkette reagieren und langkettig verzweigen. Das entstehende Phenoxyradikal ist auf Grund seiner sterischen Hinderung weniger reaktiv und verursacht keine langkettigen Verzweigungen.

Als sekundäres Antioxidans wurde eine dreiwertige Phosphorverbindung (Phosphit) (AO 3) eingesetzt. Eine Deaktivierung der Peroxyradikale findet durch eine Reduktion dieser statt. Weiterhin ist es möglich, dass es zu einer direkten Reaktion des Phosphits mit molekularem Sauerstoff kommt,^[180, 181] wodurch die initiale Bildung der Peroxyradikale verhindert wird. Bei der Kombination primärer und sekundärer Antioxidantien (AO 5) wirken die Phosphite synergistisch zu den primären Antioxidantien, da sie die gebildeten Hydroperoxide zu unreaktiven Produkten umsetzen.

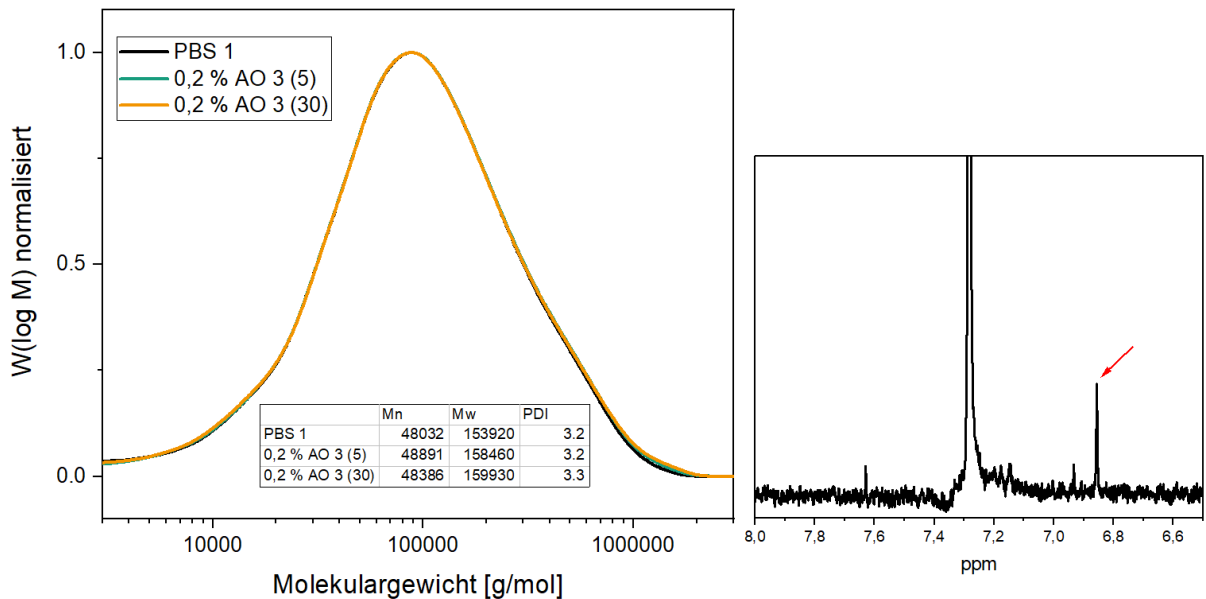


Abbildung 22: Molekulargewichtsverteilung und ¹H-Spektrum des stabilisierten PBS (30 min)

In Abbildung 22 sind die Molekulargewichtsverteilungen nach 5 und 30 Minuten Verarbeitungszeit sowie das ¹H-Spektrum der für 30 Minuten extrudierten Probe abgebildet. Bei Betrachtung der Molekulargewichtsverteilung ergibt sich zwischen dem PBS-Ausgangsmaterial und der beiden extrudierten Proben kein signifikanter Unterschied. Weder ist eine Veränderung von M_n und M_w zu beobachten noch der aufgetragenen Molekulargewichtsverteilung. Zusätzlich wird das Protonenspektrum im Bereich 6,5 – 8 ppm näher betrachtet. Hier ist auch nach 30-minütiger thermischer Belastung noch ein ausgeprägtes Signal für die Protonen der -CH=CH- Bindung in der PBS-Kette identifizierbar. Auf Grund des geringen Co-Monomeranteils und des damit einhergehend vergleichsweise schwachen Signals (vgl. mit den Protonen aus 1,4 – Butandiol und Bernsteinsäure) ist eine präzise quantitative Analyse vor und nach der Verarbeitung kaum möglich. Ein qualitativer Vergleich mit den Spektren aus Abbildung 20 belegt eine hohe Stabilität der Doppelbindung bei der Verarbeitung. Hiermit wird erneut bestätigt, dass das Verhalten während der Verarbeitung auf einen radikalischen Mechanismus zurückzuführen ist.

Neben den kommerziellen Antioxidantien gibt es eine Vielzahl an Naturstoffen, welche auf Grund ihrer Struktur antioxidativ wirken. Bei diesen handelt es sich z. B. um phenolische Strukturen wie Tocopherol, Quercetin, Curcumin, Sylimarin, Rosmarinsäure, Ferulasäure,^[234] Tannin^[235] und viele weitere. Da für biobasierte Polymere bevorzugt ebenso biobasierte Antioxidantien eingesetzt werden sollten, wurde das Verarbeitungsverhalten von PBS mit α -Tocopherol (AO 6) und Gallotannin (AO 7) untersucht.

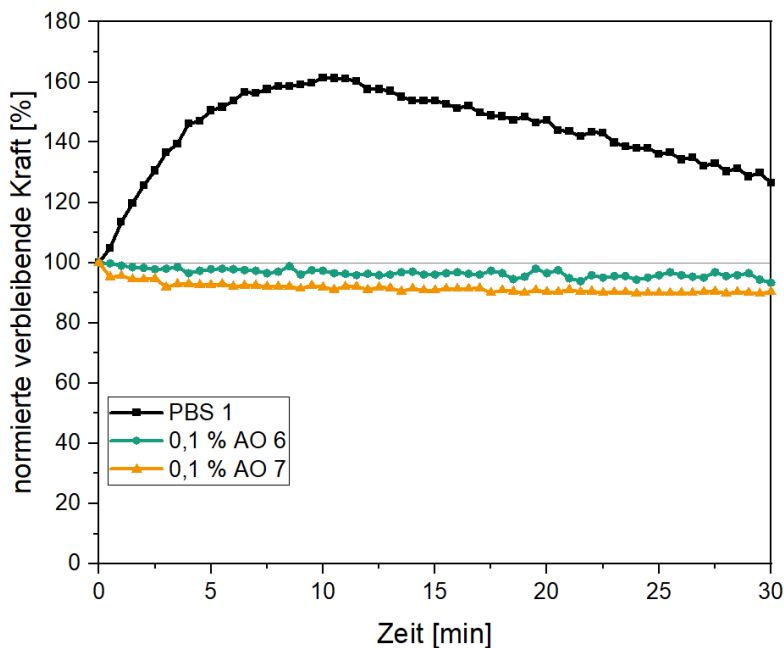


Abbildung 23: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit biobasierten Antioxidantien

In Abbildung 23 sind die normierten Kraftverläufe für die PBS Compounds mit biobasierten Antioxidantien dargestellt. Ebenso wie bei den petrobasierten Antioxidantien ist zu Beginn eine minimale Kraftreduktion, auf Grund der Materialhomogenisierung, zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Extrusion ist keine weitere signifikante Änderung der Kraft zu beobachten. Da es sich bei Tocopherol und Gallotannin um primäre Antioxidantien (bzw. im Speziellen sterisch gehinderte Phenole) handelt, ist der Wirkmechanismus äquivalent zu dem Antioxidans AO 4 (vgl. Schema 10).

Dies zeigt, dass bei der Verarbeitung eines biobasierten Kunststoffes der Einsatz eines biobasierten Antioxidans möglich ist, ohne Abstriche bzgl. der Stabilisierungswirkung machen zu müssen. Ein Nachteil, welcher bei der Zugabe von Tannin zu berücksichtigen ist, ist die eintretende bräunliche Verfärbung, welche bereits bei geringen Konzentrationen deutlich wahrnehmbar ist.

4.1.2.3. Einfluss von Zuckeralkoholen auf die Verarbeitung

Eine weitere Naturstoffgruppe, welche bekanntermaßen über eine stabilisierende Wirkung in der Kunststoffverarbeitung verfügt, sind die sogenannten Zuckeralkohole wie z. B. Erythrit, Mannit, Sorbit, Xylit und viele weitere.^[236]

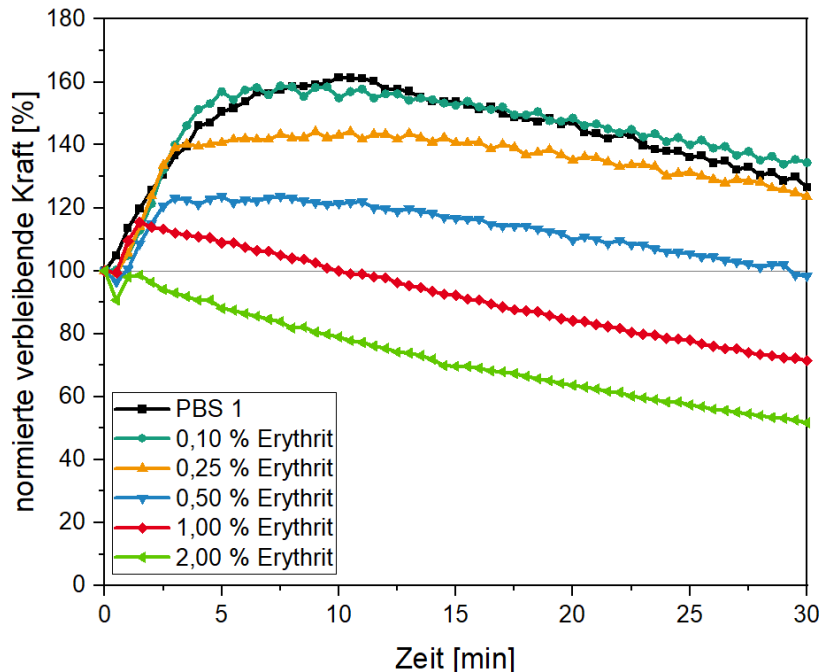


Abbildung 24: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit versch. Erythrit Konzentrationen

In Abbildung 24 sind die normierten Kraftverläufe der PBS Compounds mit verschiedenen Konzentrationen an Erythrit dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der Zugabe von 0,1 % Erythrit kein signifikanter Effekt bei der Verarbeitung zu beobachten ist. Bei einer Steigerung des Erythritgehalts auf 0,25 % ist ein reduzierter Kraftanstieg festzustellen. Der Kraftanstieg findet mit der gleichen Steigung wie bei dem unadditivierten Material statt, stoppt jedoch abrupt, bevor im weiteren Verlauf der Verarbeitung eine Reduktion der Kraft eintritt. Bei einer weiteren Erhöhung des Erythritanteils findet das Stoppen des Kraftanstiegs früher statt, bis zu einer Konzentration von 2 %, bei der kein Kraftanstieg mehr stattfindet. Dieses Verhalten tritt nicht nur bei der Zugabe von Erythrit auf, auch bei der Zugabe weiterer Zuckeralkohole sind vergleichbare konzentrationsabhängige Effekte des Verzweungsverhaltens festzustellen.

Diese Kraftverläufe sind dahingehend überraschend, da zwar eine Reduktion des Verzweungsverhaltens festgestellt wird, die anschließend folgende thermo-oxidative Degradation auch bei der Zugabe größerer Mengen an Erythrit nicht unterbunden wird. Somit ist nicht von einer antioxidativen Wirkung auszugehen. Um zu überprüfen, ob eine direkte Reaktion des Erythrits mit der Doppelbindung stattgefunden hat, werden ¹H-Spektren im

Bereich 6,5 – 8 ppm betrachtet. In Abbildung 25 sind die Spektren des Rohmaterials sowie der Proben mit 1 % Erythrit nach 2,5 Minuten (Ende des Kraftanstiegs im Mikrocompounder) und nach 30 Minuten dargestellt. Nach 2,5 Minuten Verarbeitungszeit, wird qualitativ beobachtet, dass es zu einer geringen Reduktion des Signals kommt. Dies passt zu den Kraftverläufen, da dort nur ein leichter Kraftanstieg durch Verzweigungsreaktionen auftritt. Es zeigt jedoch, dass noch genügend Doppelbindungen in der PBS-Kette vorhanden wären, um weitere Verzweigungsreaktionen zu ermöglichen. Der reduzierte Kraftanstieg ist daher auch nicht auf eine Abreaktion der Doppelbindung mit dem Erythrit zurückzuführen. Nach Ende des Verarbeitungszeitraums von 30 Minuten ist hingegen kein eindeutiges Signal für eine Doppelbindung zu erkennen. Dies spricht dafür, dass im weiteren Verlauf weitere radikalische Reaktionen abgelaufen sind, welche den starken Kraftverlust erklären.

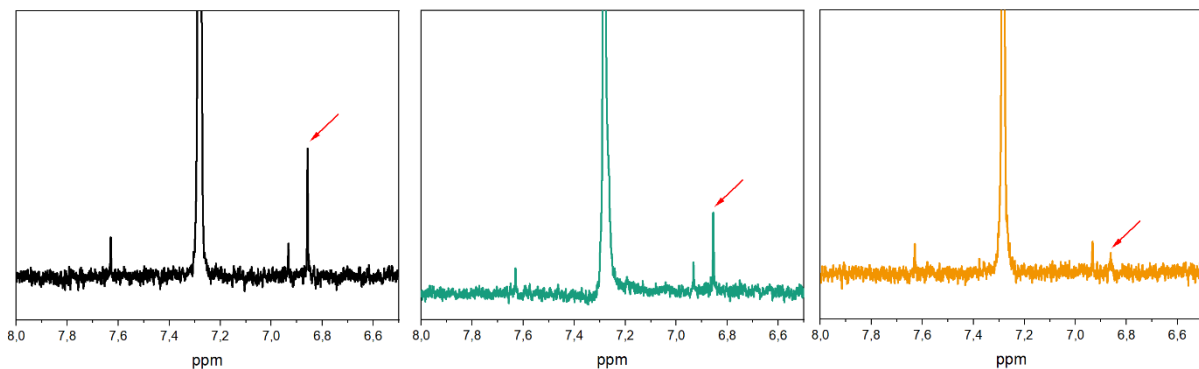


Abbildung 25: ^1H Spektren vor (l.), nach 2,5 (m.) und nach 30 (r.) Minuten Verarbeitung mit 1 % Erythrit

Es ist daher anzunehmen, dass neben der Temperatur und der Doppelbindung weitere Faktoren benötigt werden, um die Verzweigungsreaktionen des PBS zu initiieren. Untersuchungen mit einem im Labormaßstab hergestellten PBS¹, welches ebenfalls Doppelbindungen durch Zugabe von Fumarsäure während der Synthese enthält, scheinen dies zu bestätigen. Hier findet bei identischen Verarbeitungsbedingungen kein Viskositätsanstieg statt. Eine Komponente, die weiterhin eine Rolle spielen könnte, ist der eingesetzte Katalysator bzw. weitere metallische Verunreinigungen aus der Synthese. So ergibt eine Elementaranalyse, dass im kommerziellen PBS 50 ppm Titan, 40 ppm Phosphor und 30 ppm Magnesium verbleiben,² was sich mit den Beschreibungen aus der Patentliteratur deckt.^[237] In anderen Arbeiten mit Zuckeralkoholen als Verarbeitungsstabilisatoren zeigte sich, dass diese unter anderem als Metalldesaktivatoren wirken.^[238] Um dies näher zu erforschen, wird PBS im Folgenden mit anderen Metalldesaktivatoren (Phosphorsäureoctadecylester – MD 1; Calciumstearat – MD 2; Hydrazid-

¹ Das PBS wurde im Rahmen des Fraunhofer Cluster CCPE vom Fraunhofer IAP hergestellt und zur Verfügung gestellt

² Die Analyse wurde im Rahmen des Fraunhofer Cluster CCPE vom Fraunhofer IAP durchgeführt

Phenol-Derivat – MD 3) compounding und untersucht, ob sich ein zu den Zuckeralkoholen vergleichbares Verarbeitungsverhalten einstellt.

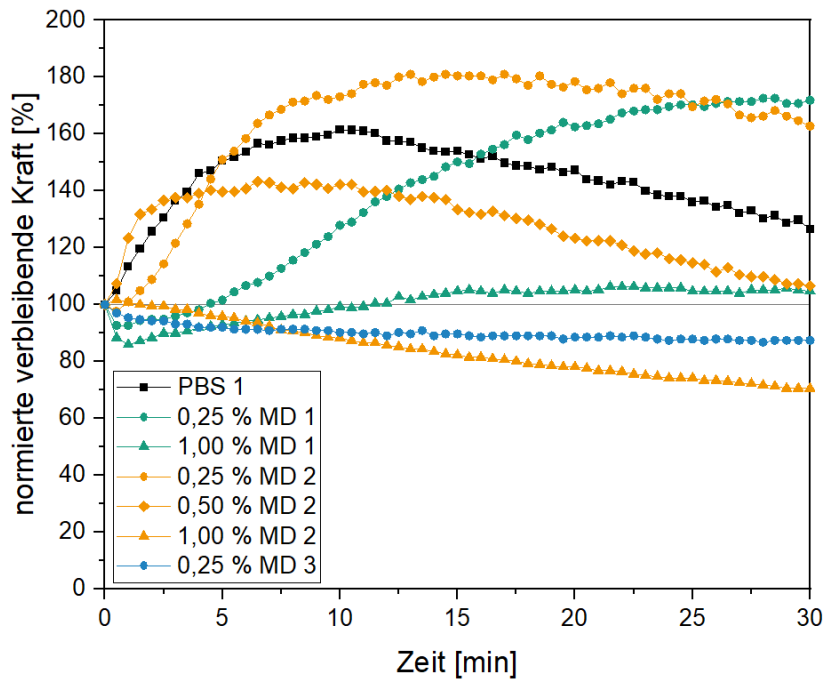


Abbildung 26: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit versch. Metalldesaktivatoren

In Abbildung 26 sind die Kurvenverläufe bei der PBS-Extrusion mit verschiedenen Metalldesaktivatoren dargestellt. Bei der Zugabe von MD 1 (Phosphorsäureoctadecylester) ist zu erkennen, dass es bei geringen Konzentrationen zu einem deutlich verlangsamt Kraftanstieg im Vergleich zu dem unstabilierten PBS kommt. Der maximale Kraftanstieg scheint durch die Zugabe nicht beeinflusst zu werden und liegt bei plus 70 % am Ende der Verarbeitungszeit. Bei Erhöhung des Additivgehalts verlangsamt sich der Kraftanstieg und der maximale Kraftanstieg innerhalb von 30 Minuten ist auf plus 5 % reduziert. Bei der Zugabe des zweiten Metalldesaktivators (Calciumstearat) ist ein ähnliches Verhalten wie bei der Zugabe des Erythrits zu beobachten. Bei geringen Konzentrationen treten keine bzw. nur geringen Effekte auf. Der Kraftanstieg ist mit plus 80 % geringfügig höher als bei dem unstabilierten PBS. Ähnliches zeigte sich bei anderen Zuckeralkoholen. Auch hier kam es bei geringen Konzentrationen zu einer Erhöhung des Kraftanstiegs. Bei Erhöhung des Additivanteils auf 0,5 % ist der Kraftanstieg merklich geringer. Dieser erfolgt zwar ebenso drastisch wie bei dem PBS, stoppt jedoch abrupt nach einem Anstieg von 40 %, bevor die Kraft im weiteren Verlauf durch thermische Degradation der Ketten abfällt. Bei einer weiteren Konzentrationserhöhung ist kein Kraftanstieg und nur eine thermische Degradation zu erkennen. Das Verhalten ähnelt somit stark dem des Erythrits, bzw. der Zuckeralkohole. Bei der Zugabe des MD 3 (Hydrazid-Phenol-Derivat) kommt es zu keinerlei Veränderungen im Kraftverlauf über 30 Minuten. Dies

ist indes auf die molekulare Struktur zurückzuführen. Neben der Funktionalität zur Metalldeaktivierung besitzt es weiterhin phenolische Gruppen, welche antioxidativ wirken.^[125] Dadurch ist ein Verhalten wie bei der Zugabe der Antioxidantien folgerichtig.

Es lässt sich also festhalten, dass bei der Zugabe der Metalldeaktivatoren eine starke Beeinträchtigung bzgl. des Verzweigungsverhaltens zu beobachten ist, welches mit den Erkenntnissen aus den Versuchen mit Erythrit teilweise korreliert. Daher ist anzunehmen, dass das Erythrit, ebenso wie der Phosphorsäureoctadecylester (MD1) und das Calciumstearat (MD2), durch eine Metalldeaktivierung das Verarbeitungsverhalten beeinflusst. Als zweiter Erklärungsansatz könnten weichmachende Effekte einen Einfluss auf das Verzweigungsverhalten haben. Die Degradation und damit die Ursache für die Verzweigung wird ebenfalls durch Scherkräfte beeinflusst.^[93, 239] Bei der Zugabe von Zuckeralkoholen oder Additiven mit langen aliphatischen Ketten $(\text{CH}_2)_{18}$ kann es zu einer Weichmachung und damit zu einer Reduktion der Scherung kommen. Unklar ist hingegen, wieso der Octadecylester (MD1) einen deutlich abweichenden Kraftverlauf ggü. dem Ca-Stearat und den Zuckeralkoholen zeigt. Zudem wurde in anderen Untersuchungen beobachtet, dass auch während MVR-Messungen Verzweigungsreaktionen auftreten, obwohl die Scherkräfte dabei minimal sind.^[240] Daher wird angenommen, dass das Verzweigungsverhalten durch metallische Verunreinigungen ausgelöst bzw. begünstigt wird. Dies wird weiterhin dadurch bestätigt, dass bei Versuchen mit einem im Labor synthetisierten PBS, bei dem Fumarsäure als Co-Monomer hinzugegeben wurde, ein solches Verzweigungsverhalten, bzw. das Verschwinden der Doppelbindungssignale im ^1H -Spektrum, nicht eintritt. Dieses Material wurde zwar ebenfalls mit einem Titan-Katalysator (Tetraisopropylorthotitanat) synthetisiert, eine Zugabe der Magnesiumverbindung (Magnesiumacetat) aus der Patentliteratur fand jedoch nicht statt.

4.1.3. Verarbeitungsverhalten von PLA/PBS – Blends

Nachdem die Betrachtung von reinen PLA bzw. PBS Compounds erfolgte, wurde auch das Verarbeitungsverhalten von PLA/PBS-Blends näher betrachtet. Auf Grund der Eigenschaften von PLA (hohe Steifigkeit, hohe Festigkeit) und PBS (hohe Bruchdehnung) werden diese beiden Polymere häufig miteinander verblendet, um Kunststoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erhalten.^[241] Da sich in den vorhergehenden Versuchsreihen gezeigt hat, dass sich an den Doppelbindungen im PBS bei höheren Temperaturen langkettige Verzweigungen ausbilden, soll zusätzlich das Verhalten der PLA/PBS-Blends am Mikrocompounder betrachtet werden. Auf Grund der Schmelztemperatur von PLA ($> 170\text{ °C}$) werden dafür Temperaturen von mindestens 190 °C benötigt.

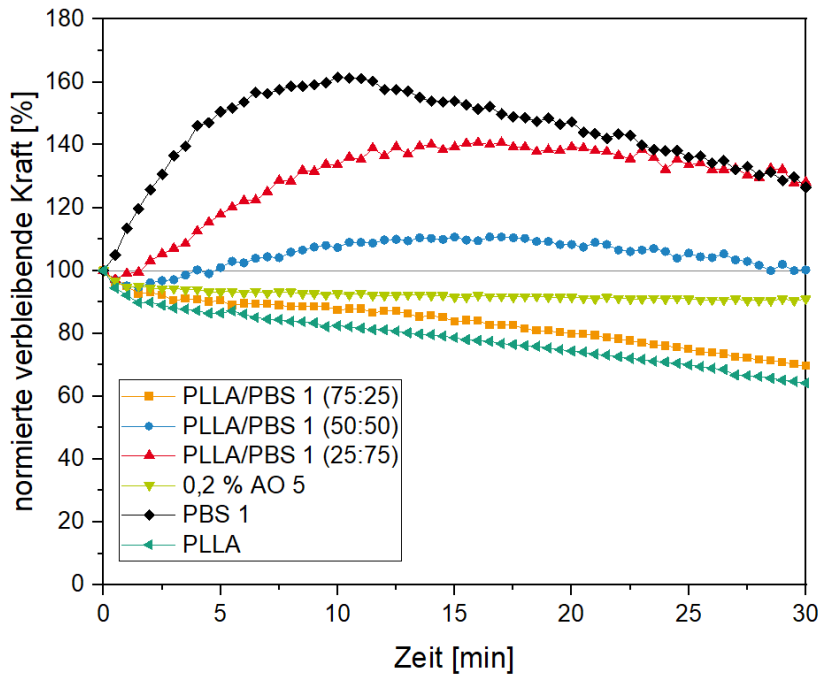


Abbildung 27: Kraftverläufe (normiert) versch. Blends während der Langzeitextrusion bei 190 °C

In Abbildung 27 sind die normierten Kraftverläufe der langzeitextrudierten PLLA/PBS – Blends sowie der beiden Ausgangsmaterialien dargestellt. Weiterhin ist eine mit Antioxidantien (AO 5) stabilisierte Probe (PLA:PBS = 1:3) aufgetragen. Wie zuvor bei den Untersuchungen mit den jeweiligen Kunststoffen beschrieben, kommt es bei der Verarbeitung von PLA primär zu einem hydrolytischen sowie thermo-oxidativen Abbau, während bei der Verarbeitung von PBS, bei höheren Temperaturen ab 170 °C bzw. 190 °C, ein radikalisch induzierter Kettenaufbau über langkettige Verzweigungen auftritt. Bei der Verarbeitung des Blends mit nur 25 % PBS ist ein vergleichbarer Kurvenverlauf wie beim reinen PLA zu erkennen. Mit steigendem PBS-Anteil nähert sich der Kurvenverlauf dem Kraftverlauf des reinen PBS an.

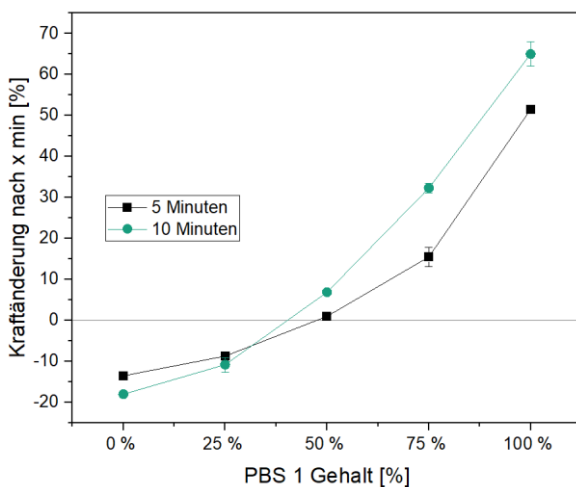


Abbildung 28: Kraftänderung in Abhängigkeit des PBS-Gehalts

In Abbildung 28 wird der prozentuale Kraftanstieg nach 5 bzw. 10 Minuten in Abhängigkeit des PBS-Gehalts aufgetragen. Auch wenn kein linearer Zusammenhang zu beobachten ist, ist eine Konzentrationsabhängigkeit deutlich erkennbar. Dies spricht dafür, dass die beiden vorhandenen PLA- und PBS – Phasen nicht miteinander wechselwirken. Bereits in der Literatur wurde gezeigt, dass die beiden Polymere nur eine geringe Mischbarkeit aufweisen.^[241–243] Auch die vorhandenen Doppelbindungen, welche möglicherweise als Verknüpfungspunkte dienen, scheinen keinen gegenteiligen Effekt zu bewirken. Hier wäre es notwendig, die einzelnen Polymerphasen während der Verarbeitung “aufzubrechen“, damit eine Reaktion stattfinden kann. Bei der Verarbeitung am Mikrocompounder werden jedoch nur geringe Scherkräfte in das Material eingebracht.

Bei Zugabe des Antioxidans AO 5 kommt es erwartungsgemäß zu einem konstanten Kraftverlauf, was auf ein Unterbinden der thermo-oxidativen Degradation des PLA bzw. der radikalischen Kettenverzweigung des PBS zurückzuführen ist.

Es lässt sich festhalten, dass bei der Kombination der beiden Polymere überwiegend die Summe der Einzeleffekte auftritt, und keine Wechselwirkungen der Materialien untereinander detektierbar sind. Um die Eigenschaften der jeweiligen Polymere besser nutzbar zu machen, bietet sich der Einsatz von Kompatibilisatoren an.^[241]

4.1.4. Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Verarbeitungsstabilität

Nachdem die Verarbeitungsstabilität von PLA, PBS sowie eines Blends der beiden Kunststoffe evaluiert wurde, zeigt sich, dass sich für beide Materialien ein gegensätzliches Verarbeitungsverhalten ergibt. Bei der Verarbeitung von PLA findet auf Grund der thermischen Belastung sowie der Restfeuchte im Material eine Degradation der Polymerketten statt. Im Vergleich zu Polyolefinen kommt es jedoch nur zu einem geringfügigen Abbau der Ketten, weswegen sich im weiteren Verlauf auf Polybutylensuccinat fokussiert wurde.

Hier wurde ein Viskositätsanstieg, bedingt durch langkettige Verzweigungsreaktionen, nachgewiesen. Der Zeitpunkt bis zum Auftreten der Verzweigungsreaktion bzw. die Intensität des Kraft-/Viskositätsanstiegs ist stark temperaturabhängig. Mittels NMR wurde nachgewiesen, dass dies durch eine radikalisch induzierte Reaktion an einer Doppelbindung in der Polymerkette hervorgerufen wird. Das Auftreten der Doppelbindung ist auf die biobasierte Herstellung der Ausgangsmonomere zurückzuführen. Wobei angenommen wird, dass die Katalysatoren, welche aus der Synthese im Material verbleiben, die Verzweigungsreaktion begünstigen. Denn neben der Zugabe von Antioxidantien sorgen auch Metalldesaktivatoren für ein Unterbinden der Verzweigungsreaktion.

Bei der Verarbeitung der PLA/PBS-Blends stellt sich das Verarbeitungsverhalten in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses ein. Da beide Polymere nicht miteinander mischbar sind, ist bei hohen PLA-Anteilen eine Kettendegradation und bei hohen PBS-Anteilen ein Viskositätsanstieg zu beobachten.

4.2. Untersuchung der Hydrolysestabilität durch Additivierung

4.2.1. Hydrolysestabilisierung durch Endgruppeninhibierung

Nach der Verarbeitung erfolgt im Produktlebenszyklus des Kunststoffbauteils der Einsatz in einer spezifischen Anwendung. In dieser steht der Erhalt der Materialeigenschaften über den kompletten Einsatzzeitraum im Vordergrund. Um die Materialeigenschaften zu gewährleisten, müssen die Polymerketten vor Alterung geschützt werden. Bei Biokunststoffen ist der maßgebende Alterungsfaktor die Kettendegradation durch hydrolytische Spaltung der Ester-Bindung.^[13] So kommt z. B. bei einer drastischen Reduktion des Molekulargewichts, zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bis hin zu einem kompletten Materialversagen.^[244] In den folgenden Kapiteln wird der hydrolytische Abbau von Biokunststoffen untersucht, welcher durch eine Wasserlagerung bei erhöhter Temperatur (60 °C) beschleunigt wird. Um ein Indiz für die Polymerdegradation zu erhalten, wird die Schmelzeviskosität bzw. die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) als maßgebender Indikator betrachtet. Da diese nur indirekt einen Aufschluss über den tatsächlichen Kettenabbau gibt, werden weiterhin GPC-Messungen zur Verifikation ausgewählter Ergebnisse durchgeführt. Zudem wird der Einfluss der Additive auf mechanische und thermische Materialeigenschaften betrachtet.

Die wichtigste Klasse der Hydrolysestabilisatoren sind die Inhibitoren. In einem ersten Schritt werden verschiedene marktverfügbare potenzielle Hydrolyseinhibitoren getestet, wobei nur die Carbodiimide (CDI) kommerziell zur Hydrolysestabilisierung in technischen Kunststoffen, wie z. B. PA, PBT oder PUR, eingesetzt werden.

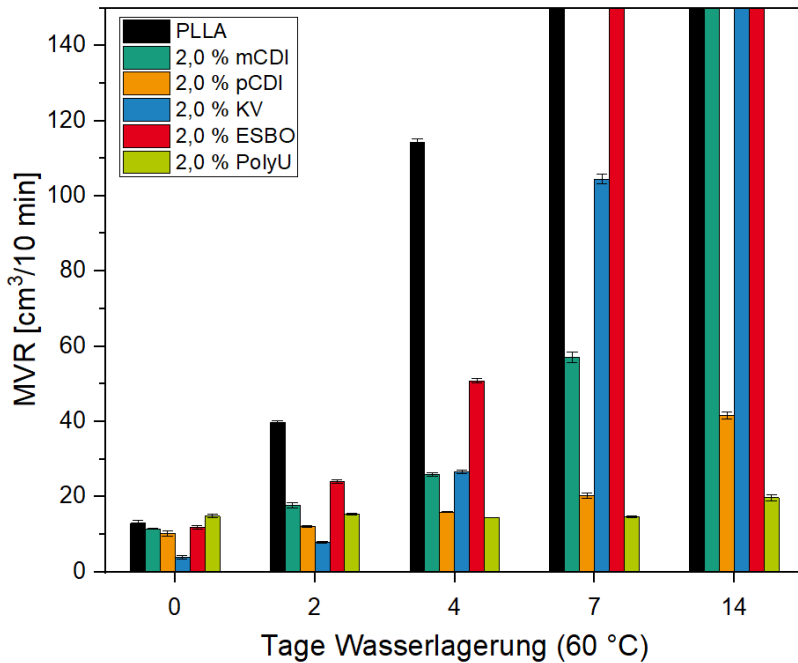


Abbildung 29: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLA + Inhibitoren)

In Abbildung 29 sind die MVR-Werte für die mit Inhibitoren stabilisierten PLLA Compounds im Verlauf einer 14-tägigen Wasserlagerung dargestellt. Die 14 Tage wurden gewählt, da sich in vorherigen Arbeiten zeigte,^[245] dass nach diesem Zeitraum das PLA so weit abgebaut ist, dass eine Charakterisierung mittels MVR nicht mehr möglich sein wird. Auf dieser Basis sollen die Stabilisatoren initial getestet und in späteren Versuchsreihen auch längeren Alterungsdauern unterzogen werden. Als Inhibitoren werden zwei Carbodiimide (m – monomer, p – polymer) und zwei epoxidbasierte Additive eingesetzt. Diese dienen als Referenz, da Carbodiimide in technischen Kunststoffen gewöhnlich als Hydrolysestabilisatoren eingesetzt werden. Weiterhin werden epoxidbasierte Kettenverlängerer untersucht. Zum einen ein epoxid-modifiziertes Styrol-Acrylat Copolymer (KV), welcher als Kettenverlängerer in Polyestern bekannt ist und zum anderen ein epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO). Dieses wird gewählt, um auch ein biobasiertes Epoxid zu testen. Als dritte Inhibitor-Klasse wird ein aziridinbasiertes Additiv (PolyU) evaluiert, da diese als Vernetzer eingesetzt werden und daher ebenfalls eine hohe Reaktivität mit den PLA-Endgruppen zeigen sollten. Bei dem ungestabilisierten PLLA Compound ist zu beobachten, dass sich die Schmelze-Volumenfließrate bereits nach zwei Tagen fast vervierfacht ($12,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 39,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Nach weiteren zwei Tagen Wasserlagerung kommt es zu einer weiteren Verdreifachung des MVR-Werts ($\sim 115 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Bereits nach sieben Tagen ist keine belastbare Messung mehr möglich, da auf Grund der geringen Schmelzeviskosität das aufgeschmolzene Material bereits ohne Aufbringung der Prüfkraft aus der Düse herausfließt. Dadurch wird kein reproduzierbarer Messablauf gewährleistet. Der starke Anstieg der MVR-Werte ist gleichbedeutend mit einer

Reduktion der Schmelzeviskosität und entspricht den Erwartungen. Durch die erhöhte Temperatur beschleunigt sich die Diffusion der Feuchtigkeit in das Material und die hydrolytische Esterspaltung findet auf Grund fehlender Stabilisierung ungehindert statt. So kommt es zu einer massiven Reduktion des Molekulargewichts, was durch die neu entstehenden Carboxyl-Endgruppen, welche katalysierend wirken, weiter beschleunigt wird.^[13, 39, 40]

Die Zugabe der Carbodiimide bewirkt eine signifikante Stabilisierung der MVR-Werte über den betrachteten Alterungszeitraum. Beim monomeren Carbodiimid verdoppelt sich innerhalb von vier Tagen der MVR-Wert ($11,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 25,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach sieben Tagen findet erneut eine Verdopplung statt ($\sim 57 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Mit fortlaufender Alterungsdauer zeigt sich jedoch, dass durch die Zugabe monomerer Carbodiimide nur eine kurzzeitige Verzögerung der Polymerdegradation erreicht wird. So liegen die MVR-Werte nach 14 Tagen Wasserlagerung bereits bei über $300 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ und daher nicht mehr im belastbar messbaren Bereich. Die Zugabe des polymeren Carbodiimids führt zu einer signifikanten Verbesserung. Hier ergibt sich erst nach sieben Tagen Wasserlagerung eine Verdopplung des MVR-Werts ($10,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 20,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) bzw. eine weitere Verdopplung nach 14 Tagen ($41,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Wie zuvor bei dem monomeren Carbodiimid ist zu erwarten, dass es bei einer Alterung über die 14 Tage hinaus zu einer raschen Polymerdegradation kommt. Die Stabilisierung erfolgt (s. Kapitel 2.3.1) über eine Reaktion der funktionellen Gruppe des Additivs mit der Carboxyl-Endgruppe und der in den Kunststoff diffundierenden Feuchtigkeit. Im Verlauf der Wasserlagerung wird das zugegebene Additiv verbraucht und die Stabilisierungswirkung geht verloren. Der Anstieg nach 14 Tagen weist daher darauf hin, dass das Additiv zum Ende des Betrachtungszeitraums weitestgehend aufgebraucht ist. Durch die weiter eindringende Feuchtigkeit und damit einhergehend das Eindringen eines Katalysators, kommt es entsprechend nach Aufbrauchen des Additivs zu einem raschen Polymerabbau. Die Unterschiede zwischen dem monomeren und polymeren Carbodiimid sind zum einen auf den unterschiedlichen Carbodiimid-Gehalt ($12,5 \text{ \% (p)}$ vs. 10 \% (m))^[246] und zum anderen auf die unterschiedliche Verteilung der Additive im Kunststoff zurückzuführen. Da es sich bei dem eingesetzten Kunststoff um ein PLLA handelt, kommt es zu einer Kristallisation. Hier wirken die monomeren Carbodiimide potentiell als Nukleus und liegen dann primär in den kristallinen Bereichen vor.^[75] Da der hydrolytische Kettenabbau in den amorphen Bereichen startet,^[24, 42] ist die Stabilisierungswirkung des Additivs geringer. Das polymere Carbodiimid wird auf Grund seines hohen Molekulargewichts von 3000 g/mol (Angabe im TDS) nicht in den kristallinen Bereichen eingeschlossen. Um dies näher zu überprüfen, werden im weiteren Verlauf des Kapitels DSC-Messungen betrachtet.

Als zweite Inhibitorklasse werden epoxidbasierte Additive auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Bei dem epoxymodifizierten Styrol-Acrylat Polymer handelt es sich um einen Kettenverlängerer,

welcher mit den jeweiligen Polymer-Endgruppen reagiert. Dieser Effekt wird durch die MVR-Werte nach der Verarbeitung bestätigt. Hier reduziert sich der MVR-Wert von $12,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ auf $3,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$. Im Verlauf der Wasserlagerung wird nichtsdestotrotz ein rascher Anstieg des MVR-Werts, welcher vergleichbar mit dem unstabilierten Material ist (+ 3000 % nach einer Woche), beobachtet. Nach 14 Tagen Wasserlagerung ist kein belastbarer MVR-Wert messbar. Dies bestätigt, dass durch die Zugabe eines Kettenverlängerers das Ausgangsmolekulargewicht zwar erhöht wird, während der Wasserlagerung jedoch keine signifikante Stabilisierung stattfindet.^[73,75] Zwar wird die Ausgangskonzentration der Carboxyl-Endgruppen und damit des Katalysators H^+ reduziert, da die eindringende Feuchtigkeit nicht abreagiert, wird der hydrolytische Abbau nicht unterbunden, da Protonen auch über Dissoziation von H_2O in das Polymer eindringen. Die Zugabe eines epoxidierten Sojabohnenöls bringt ebenfalls keine merkliche Verbesserung der Hydrolysestabilität. Zwar sind geringfügige Verbesserungen ggü. dem unstabilierten Material zu erkennen, es wird aber bei weitem nicht die stabilisierende Wirkung der Carbodiimide erreicht.

Als dritte Inhibitorklasse wird ein Aziridinderivat betrachtet. Bei den Aziridinen handelt es sich, ähnlich zu den Epoxiden, um einen 3-Ring, welcher anstelle des Sauerstoffatoms ein Stickstoffatom enthält. Das verwendete PolyU ist ein bifunktionelles Aziridin. Bei Betrachtung der MVR-Werte im Verlauf der Wasserlagerung zeigt sich, dass innerhalb der ersten sieben Tage kein Anstieg auf Grund von Kettenabbau festzustellen ist ($14,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 14,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Erst nach sieben weiteren Tagen Wasserlagerung ist ein Anstieg des MVR-Werts zu beobachten ($19,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Dieser fällt im Vergleich zu den eingesetzten Carbodiimiden deutlich geringer aus (+300 % (pCDI) vs. +30 % (PolyU)). Das aziridinbasierte Additiv bewirkt somit eine signifikant bessere Stabilisierungswirkung im Vergleich zu den Carbodiimiden. Es ist anzunehmen, dass die Stabilisierungswirkung der Aziridine, ebenso wie bei den Carbodiimiden, auf eine Reaktion der funktionellen Gruppen mit den Carboxyl-Endgruppen sowie der eindringenden Feuchtigkeit beruht. Eine genauere Betrachtung des möglichen Stabilisierungsmechanismus folgt im weiteren Verlauf des Kapitels.

Bei Betrachtung der MVR-Werte ist zu berücksichtigen, dass es sich bei dieser Messmethode um eine Bestimmung des Schmelzefließverhaltens und damit der Schmelzeviskosität handelt und nur indirekt Aufschluss über einen möglichen Kettenabbau gibt. Um die Ergebnisse zu verifizieren, werden von den Compounds mit pCDI, PolyU sowie der unadditivierten PLLA-Probe, vor und nach 14-tägiger Alterung mittels GPC die Molekulargewichte bestimmt.

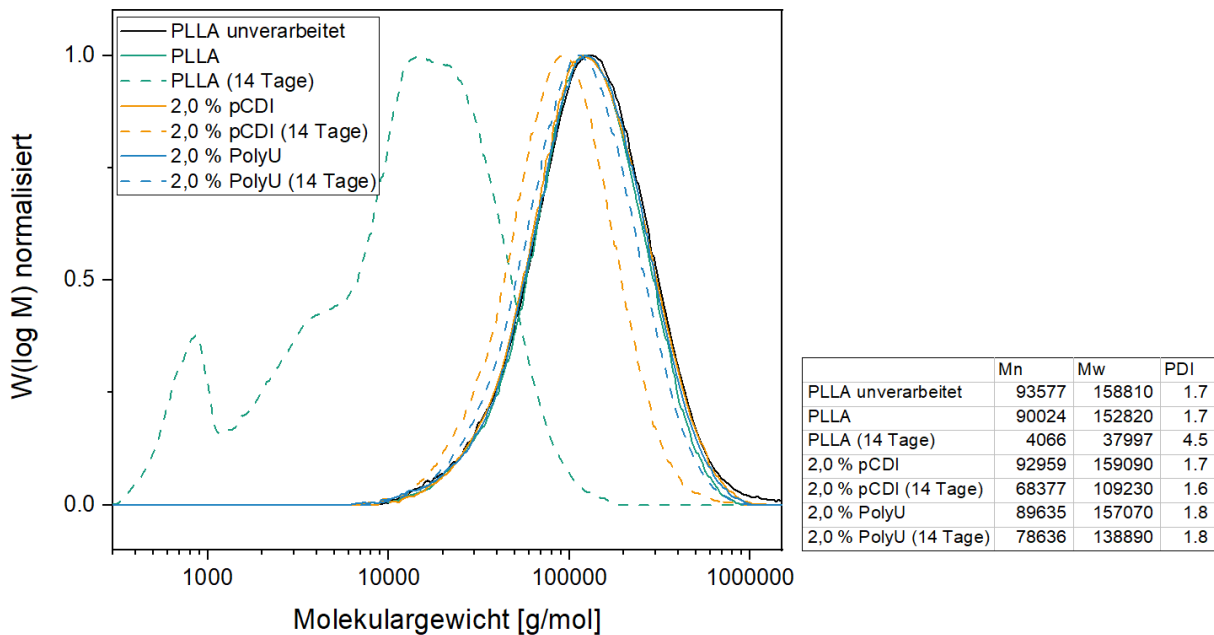


Abbildung 30: Molekulargewichtsverteilung der mit Inhibitoren stabilisierten PLLA Compounds

In Abbildung 30 sind die Molekulargewichtsverteilungen der gealterten und ungealterten Compounds dargestellt. Das höchste Molekulargewicht zeigt erwartungsgemäß die PLLA-Referenzprobe vor der Verarbeitung. Während der Verarbeitung kommt es zu einer leichten Reduktion des Molekulargewichts bei dem unadditivierten PLLA, was durch Restfeuchte im Material sowie thermo-oxidativem Abbau hervorgerufen wird. Durch die Zugabe des pCDI wird der Abbau während der Verarbeitung nahezu vollständig verhindert, während die Zugabe des PolyU keinen positiven Effekt auf die Verarbeitungsstabilität hat. Nach 14-tägiger Wasserlagerung sieht man für das unadditivierte PLLA (grüne Kurve) eine massive Reduktion des Molekulargewichts um ca. 95 % (bezogen auf M_n). Dies ist auf den hydrolytischen Kettenabbau zurückzuführen. Bei den Compounds mit pCDI (orangene Kurven) wird eine Reduktion von ca. 25 % festgestellt, während sich durch die Zugabe von PolyU (blaue Kurven) der Molekulargewichtsverlust auf ca. 10 % beschränkt. Bei näherer Betrachtung der Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass sich die Kurven primär zu geringeren Molekulargewichten verschieben, was für eine zufällige Kettenspaltung entlang der Kette spricht, wie es in der Literatur beschrieben wird.^[44, 46] Ein endgruppeninduzierter Abbau, welcher zur Bildung von Oligomeren führt, ist nur bei dem unstabilisierten PLA zu beobachten (Peak bei 1.000 g/mol), was wiederum nahelegt, dass bei der Stabilisierung ebenfalls die Endgruppen-Inhibierung eine Rolle spielt.^[46] Die Auswertung der GPC-Kurven zeigt, dass eine Korrelation mit den MVR-Werten in den betrachteten Fällen gegeben ist.

Verhältnis von Schmelze-Volumenfließrate zu Molekulargewicht

Nachdem zuvor bewiesen wurde, dass eine Übertragbarkeit der MVR-Werte auf das Molekulargewicht durchaus gegeben ist, soll das allgemeine Verhältnis von MVR zu M_n bzw. M_w über mehrere MVR-Werte näher betrachtet werden.

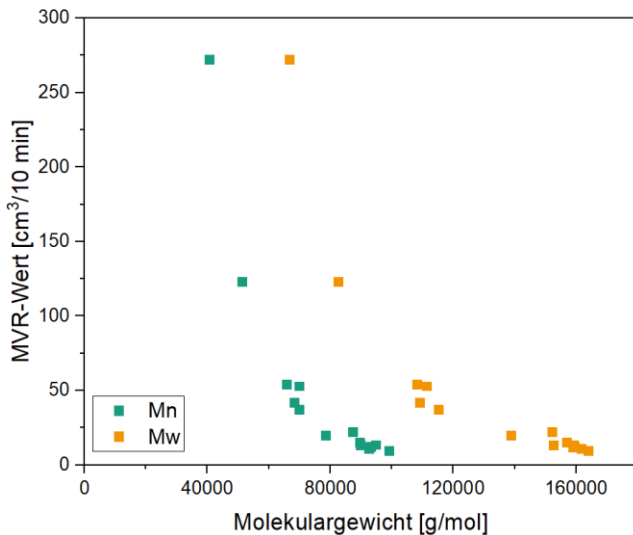


Abbildung 31: Verhältnis von MVR zu M_w und M_n

In Abbildung 31 ist das gemessene Molekulargewicht verschiedener Compounds über den MVR-Wert aufgetragen. Die Daten stammen aus weiteren Versuchsreihen zur Hydrolysestabilisierung und werden für eine vollständige Darstellung des Gesamtbildes herangezogen. Erwartungsgemäß ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und MVR-Wert gegeben. Im Bereich geringer MVR-Werte ($< 50 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) zeigt sich, dass geringe Änderungen des MVR-Werts erst bei großen Änderungen im Molekulargewicht auftreten, während im Bereich hoher MVR-Werte ($> 50 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) bereits geringe Änderungen im Molekulargewicht einen großen Einfluss auf die Schmelzeviskosität haben. Dies ist damit zu erklären, dass bei der Messung des MVR nur die Viskosität der Schmelze von Bedeutung ist. Insbesondere bei einer steigenden Zahl an kürzeren Ketten kommt es auf Grund weichmachender Effekte zu einer überproportional starken Reduktion der Schmelzeviskosität, was sich wiederum in sehr hohen MVR-Werten widerspiegelt. Dies deckt sich mit den Kenntnissen aus der Literatur, die für Molekulargewichte größer M_c (critical molecular weight for entanglement) einen Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht nach dem Potenzgesetz beschreiben:^[226]

$$\eta_0 = k \cdot M^x \quad | \quad x = 3,4$$

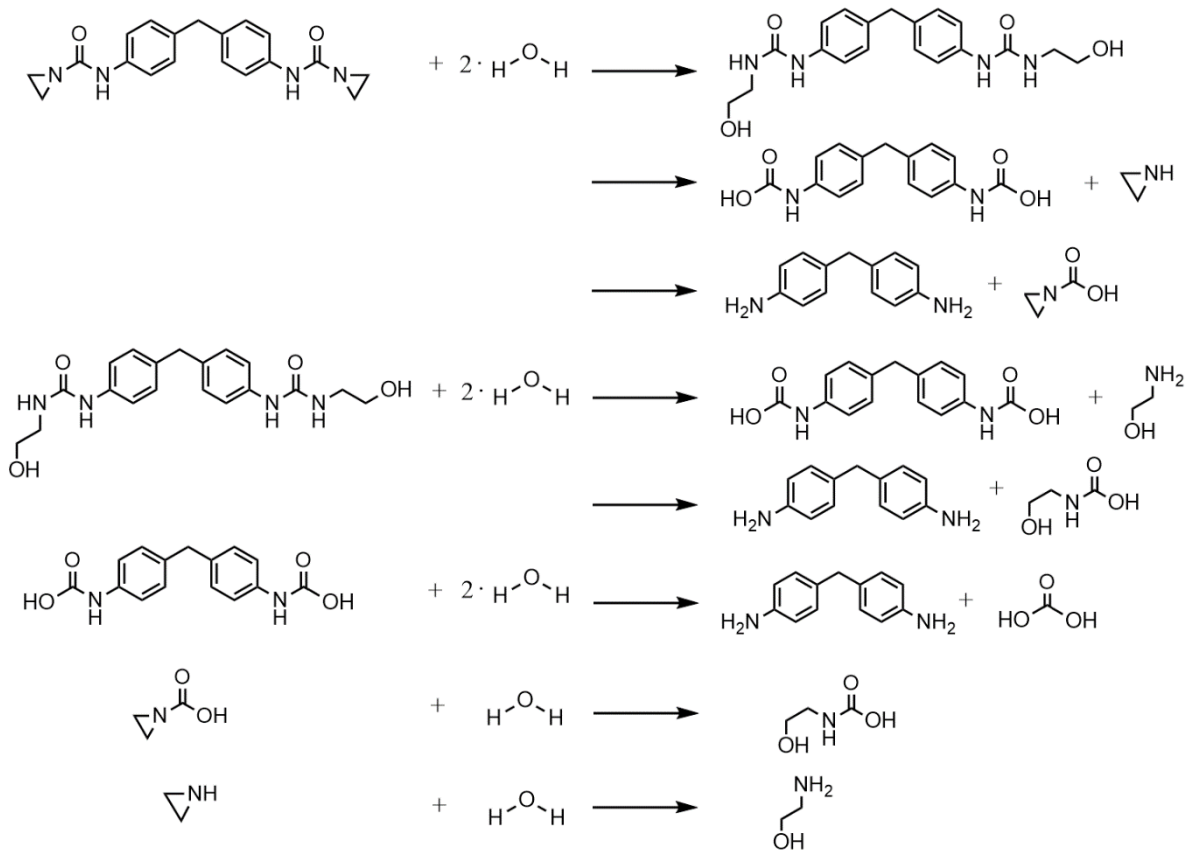
Wobei k eine polymerabhängige Konstante und M das Molekulargewicht ist. Das kritische Molekulargewicht für PLA liegt bei etwa 9000 g/mol .^[247] Bei Betrachtung der Trendlinien

werden für M_n und M_w Exponenten von $-3,85$ ($R^2 \sim 0,993$) bzw. $-3,55$ ($R^2 \sim 0,997$) bestimmt, welche gut mit dem zuvor beschriebenen Potenzgesetz korrelieren. Die Werte sind negativ, da Viskosität und MVR umgekehrt zueinander proportional sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Bereich niedriger MVR-Werte/hoher Molekulargewichte eine gute Unterscheidung zwischen MVR und Molekulargewicht gegeben ist, was insbesondere bei der Betrachtung von stabilisierten Compounds wichtig ist. Erst bei stärker werdendem Kettenabbau treten unerwünschten Nebeneffekte auf. Generell ist bei der Deutung von MVR-Ergebnissen zu beachten, dass es neben den durch Alterung gekürzten Polymerketten zusätzlich weitere Bestandteile (z. B. Additive) gibt, die weichmachend wirken und so die Interpretation der Ergebnisse beeinflussen.

4.2.1.1. Untersuchung des Stabilisierungsmechanismus aziridinbasierter Stabilisatoren

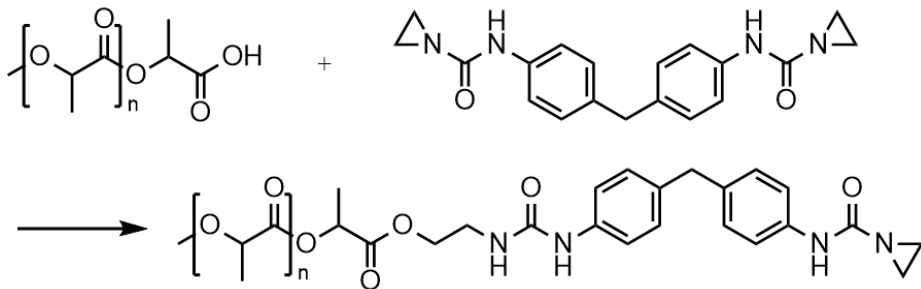
Die Untersuchung stabilisierter Compounds mittels MVR bzw. GPC zeigte, dass durch die Zugabe eines aziridinbasierten Additivs eine signifikante Stabilisierung ggü. Hydrolyse erreicht wird. Im Vergleich mit einem kommerziellen Stabilisator kann mit den Aziridinen eine vergleichbare, bzw. bessere Hydrolysestabilität erzielt werden. Während der Stabilisierungsmechanismus der Carbodiimide in der Literatur umfangreich in PLA und weiteren hydrolyseempfindlichen Kunststoffen (Polyester, Polyamide, Polyurethane) beschrieben wurde,^[103] ist der Einsatz von Aziridinen als Hydrolysestabilisatoren bisher nicht in Kunststoffen erforscht. Auf Basis ihrer Struktur und bisheriger Anwendungen in Lacken, Beschichtungen, etc. wird angenommen, dass ebenso wie bei den Carbodiimiden eine Reaktion mit der Carboxyl-Endgruppe zur Inhibition des Hydrolysekatalysators H^+ und der eindringenden Feuchtigkeit stattfindet.^[248] Die postulierten Reaktionen sind im nachfolgenden Schema dargestellt.



Schema 11: Mögliche Reaktion von PolyU mit Feuchtigkeit

In Schema 11 werden die potenziellen Reaktionen des aziridinbasierten Additivs mit der in das Polymer eindringenden Feuchtigkeit vorgestellt. Bei dem Additiv handelt es sich um ein N,N'-(methylenedi-p-phenylene)bis(aziridine-1-carboxamide). Auf Grund der Ringspannung in der Aziridin-Gruppe sowie der Partialladungen, welche durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Stickstoff und Kohlenstoff bzw. Sauerstoff und Wasserstoff bedingt sind, kommt es zu einem Angriff des Wassermoleküls auf die N-C Bindung im Dreiring. Ein Proton des Wassermoleküls addiert sich an das Stickstoffatom und das OH⁻ addiert sich über die Ringöffnung an das Kohlenstoffatom. Es ist davon auszugehen, dass dies die primäre Reaktion ist, jedoch ist ein Angriff an weiteren Stellen im Molekül unter Abspaltung von Ethylenimin bzw. 1-Aziridincarbonsäure nicht auszuschließen. Die im ersten Schritt entstandenen Abbauprodukte können wiederum weiter mit Feuchtigkeit reagieren und so für eine Stabilisierung der Polymerkette gegen hydrolytischen Abbau sorgen. Auch hier können weitere Abbauprodukte entstehen, welche direkt mit der Feuchtigkeit reagieren. Dies kann so weit fortgeführt werden, bis am Ende 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Monoethanolamin bzw. Kohlensäure entstanden sind und nicht weiter mit der Feuchtigkeit reagieren. Anhand dieses

Reaktionsschemas ist zu erkennen, dass das eingesetzte Additiv auf vielfältige Weise an verschiedenen Stellen im Molekül mit der Feuchtigkeit reagieren kann.



Schema 12: Mögliche Reaktion von PolyU mit PLA

In Schema 12 ist die Reaktion des Hydrolyseinhibitors mit der Endgruppe des PLA dargestellt. Ähnlich wie bei der Reaktion mit H₂O kommt es zu einem Angriff des Sauerstoffatoms mit negativer Partiaalladung auf die N-C Bindung. Während das Stickstoffatom ein Proton aufnimmt, lagert sich der Sauerstoff und der Rest der Polymerkette an das Kohlenstoffatom des zuvor geöffneten Dreirings an.

Auf Grund der Partiaalladungen und der hohen Reaktivität der Aziridin-Gruppe wird postuliert, dass sich eine Inhibition der Hydrolyse durch Abreaktion der Feuchtigkeit und des Katalysators einstellt. Um die postulierten Reaktionsmechanismen näher zu untersuchen, werden im Folgenden ¹H-NMR Spektren des Additivs aufgenommen und mögliche Reaktionen bzw. Reaktionsprodukte mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

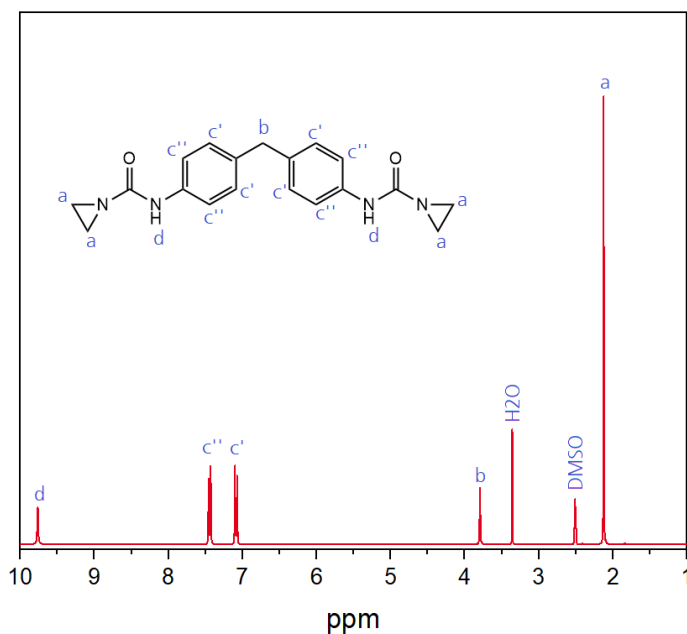


Abbildung 32: ¹H-NMR Spektrum des PolyU

In Abbildung 32 ist das ^1H -Spektrum des eingesetzten Additivs zu erkennen. Der erste Peak des Spektrums bei 2,1 ppm (a) ist den Protonen des Aziridin-Rings ($\text{N}-(\text{CH}_2)_2$) zuzuordnen. Die Signale bei 2,5 ppm sowie 3,3 ppm entsprechen dem eingesetzten Lösemittel DMSO-d_6 (deutertes Dimethylsulfoxid) bzw. der Restfeuchtigkeit im Lösemittel. Das Signal bei 3,8 ppm (b) entspricht den Protonen der Methylen-Gruppe ($-\text{CH}_2-$), welche die beiden Benzolringe bzw. die Aziridin-Einheiten miteinander verbindet. Die Signale bei 7,1 ppm (c') und 7,3 ppm (c'') entsprechen den Protonen des Benzolrings ($-\text{C}_6\text{H}_6-$) in Abhängigkeit der Position zur funktionellen Gruppe und das Signal bei 9,5 ppm (d) dem Proton der Amino-Gruppe ($-\text{NH}-$).

Anhand der zuvor in Schema 11 beschriebenen Reaktionen des Additivs mit der Feuchtigkeit müssten sich die Signale verändern. Dies gilt im Besonderen für das Signal bei 2,1 ppm für die Aziridin-Gruppe und das Signal bei 9,5 ppm für die Amino-Gruppe. Da diese Gruppen direkt mit der Feuchtigkeit reagieren, müssten diese mit fortschreitender Reaktion verschwinden und neue Signale entstehen. Auch bei den Signalen des Benzolrings sollte eine Veränderung auftreten. Zwar ist keine direkte Reaktion zu erwarten, durch die Reaktion der Amino-Gruppe in unmittelbarer Umgebung zu den Protonen des Benzolrings verändert sich jedoch die chemische Umgebung, was wiederum in einer Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum resultiert.

Um diese Reaktionen näher zu untersuchen, wird das Additiv (15 mg) in DMSO-d_6 (0,6 ml) gelöst und mit VE-Wasser (0,15 ml) versetzt. Anschließend wird die Lösung mittels NMR analysiert. Um eine Hydrolyse des Additivs zu beobachten, wird die Prüftemperatur auf 333 K (60 °C) eingestellt und in Abständen von einer Stunde über einen Zeitraum von 24 Stunden die Spektren aufgenommen. Aufgrund der großen Anzahl an entstehenden Signalen, welche sich teilweise überlagern sowie einem breiten Wasserpeak ist eine quantitative Auswertung nicht möglich. Auf Grund dessen erfolgt eine qualitative Betrachtung der einzelnen relevanten Signale.

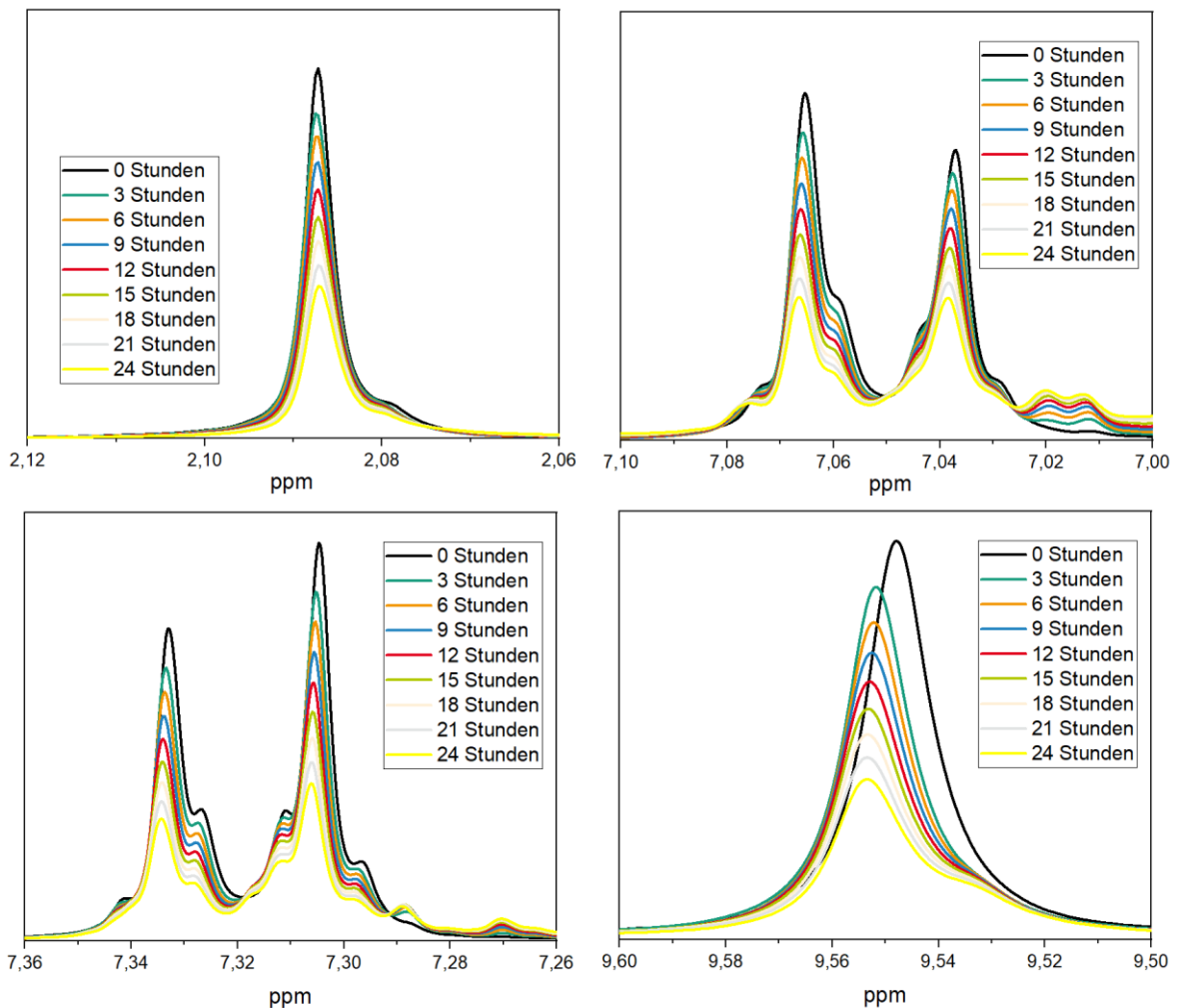


Abbildung 33: Veränderung der ^1H -NMR Signale des PolyU während der Hydrolyse

In Abbildung 33 sind die Signale während der Hydrolyse des Additivs dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Spektren in Abständen von drei Stunden abgebildet. Oben links in der Abbildung ist das Signal für die Aziridin-Gruppe. Hier ist zu erkennen, dass sich die Signalintensität über den gesamten Zeitraum kontinuierlich reduziert. Bei Betrachtung des Signals der Amino-Gruppe (9,5 ppm) ist ein vergleichbares Verhalten zu beobachten. Hier tritt ebenso eine gleichmäßige Reduktion der Signalintensität ein. Dieses Verhalten ist mit einer Abreaktion der entsprechenden Gruppen zu erklären, welche auf Basis des in Schema 11 vorgestellten Mechanismus zu erwarten sind. Daneben wird für die Signale der Protonen der Benzolringe (o. r. und u. l.) eine zeitabhängige Verminderung der Signalintensität detektiert. Auf Grund der veränderten chemischen Umgebung entspricht dies den beschriebenen Annahmen. Der Peak bei 3,8 ppm, welcher zur Methylen-Gruppe gehört, konnte nicht untersucht werden, da dieser durch die Zugabe des VE-Wassers von dem Signal des Wassers überdeckt wurde. Anhand der aufgestellten Reaktionen aus Schema 11 sind jedoch keine Veränderungen des Signals zu erwarten.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass anhand der dargestellten NMR-Spektren nachgewiesen wird, dass es zu einer Reaktion des Additivs mit der in das Polymer eindringenden Feuchtigkeit kommt. Dadurch wird die Feuchtigkeit, welche für die Ester-Spaltung benötigt wird, aus dem System “entfernt“ und es findet eine Hydrolysestabilisierung der Polymerkette statt, was mittels MVR- und GPC-Messungen belegt wurde. Nachdem nachgewiesen wurde, dass das Additiv mit der Feuchtigkeit reagiert, wird weiterhin überprüft, ob die zuvor postulierten Abbauprodukte (vgl. Schema 11) nachweisbar sind, um einen vollständigen Überblick über den Reaktionsablauf zu erhalten.

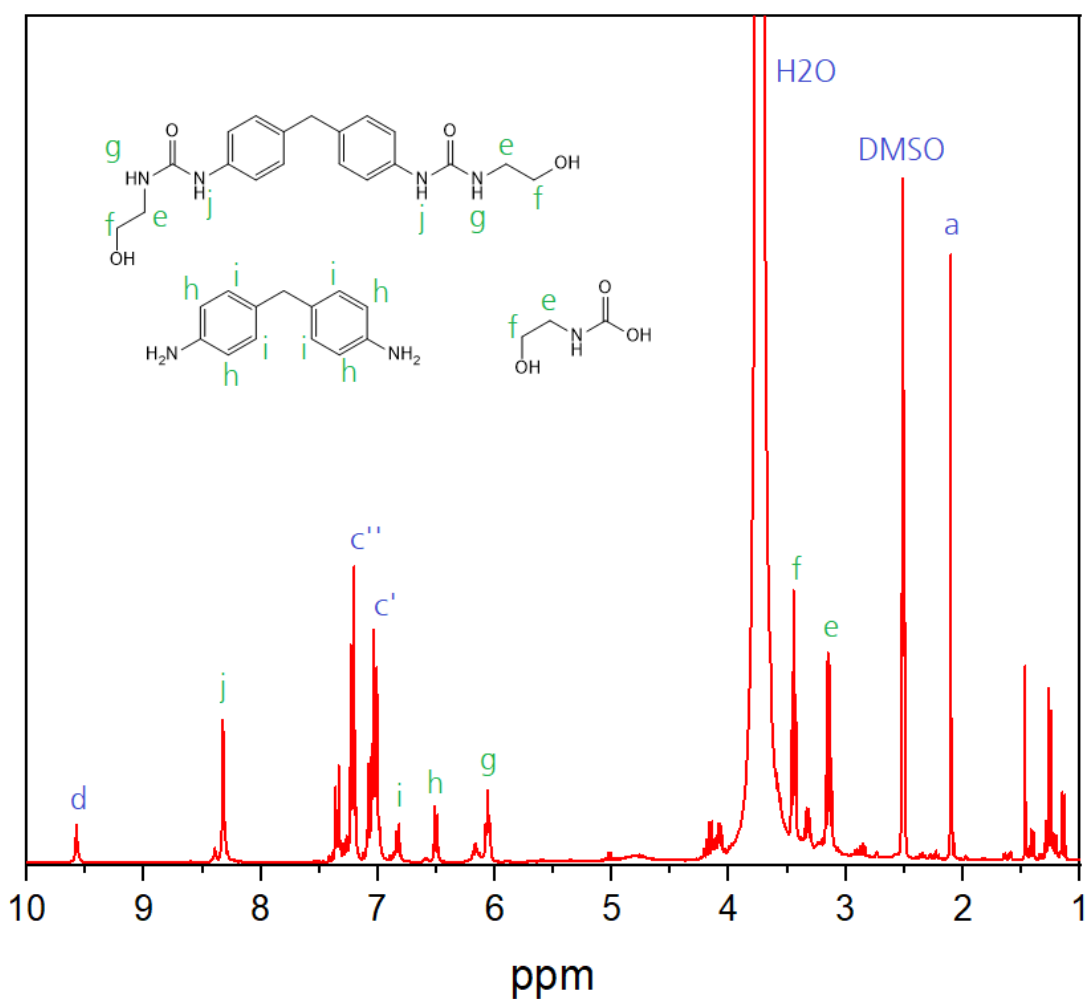


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ Signale des teilhydrolysierten PolyU

In Abbildung 34 ist das komplette Spektrum des teilhydrolysierten Additivs nach 24 Stunden “Alterung“ dargestellt. Neben den Ausgangssignalen des PolyU (blaue Buchstaben) ist zu erkennen, dass eine Vielzahl neuer Signale (grüne Buchstaben) auftauchen, welche verschiedenen Reaktionsprodukten zugeordnet werden können. Die höchste Intensität weisen die Signale bei 3,1 ppm (e) und 3,5 ppm (f) auf. Diese Signale sind der Öffnung des Aziridin-Rings zuzuordnen. Durch die Öffnung des Rings ändert sich die chemische Umgebung der

Methylen-Gruppen (-CH₂-) und damit die Verschiebung des NMR-Signals, welches ursprünglich bei 2,1 ppm (a) registriert wurde. Ein weiteres Signal, welches ebenso bei der Öffnung des Aziridin-Rings entsteht, tritt bei 6 ppm (g) auf. Durch die Anlagerung eines Protons, welches von der Feuchtigkeit an den Stickstoff abgegeben wurde, liegt im Aziridin-Molekül ein weiteres Proton vor, was in einem entsprechenden Signal resultiert. Da die drei beschriebenen Signale durch die Ringöffnung verursacht werden, ist nicht eindeutig zuordenbar, ob es sich hierbei um 1,1'-(methylenbis(4,1-phenylene))bis(3-(2-hydroxyethyl)harnstoff) oder N-(2-Hydroxyethyl)-carbaminsäure oder Monoethanolamin als Reaktionsprodukt handelt. Prinzipiell ist anzunehmen, dass alle Reaktionsprodukte im Verlauf der Hydrolyse auftreten und entsprechende Signale im NMR-Spektrum zu finden sind. Weitere Signale, welche neu auftauchen, liegen bei 6,5 ppm (h) und 6,8 ppm (i). Diese Signale sind dem 4,4'-Diaminodiphenylmethan zuzuordnen. Durch die veränderte chemische Umgebung der beiden Benzolringe verschieben sich die Protonensignale des Rings. Das Signal bei 8,3 ppm (j) ist der Aminogruppe in dem ersten Reaktionsprodukt (1,1'-(methylenbis(4,1-phenylene))bis(3-(2-hydroxyethyl)harnstoff)) zuzuordnen, welches ebenso durch eine veränderte chemische Umgebung hervorgerufen wird. Anhand der Intensität des Signals (j) im Vergleich zu den Signalen (h) und (i) ist anzunehmen, dass zum aufgenommenen Zeitpunkt ein größerer Teil des ersten Reaktionsprodukts in der Reaktionslösung vorliegt. Dies entspricht den Erwartungen, da auf Grund der Ringspannung sowie der reduzierten sterischen Abschirmung der Aziridin-Gruppe eine höhere Reaktivität an dieser Stelle des Moleküls zu erwarten ist. Neben den beobachteten Signalen zeigen die beschriebenen Reaktionsprodukte weitere Protonen (-NH₂ und -OH), welche allerdings im Spektrum nicht zu identifizieren sind.

Neben der beschriebenen Reaktion mit der Feuchtigkeit kommt es ebenso zu einer Reaktion mit Carboxyl-Endgruppen des PLA, Hydrolyseprodukten von PLA bzw. von Polyestern im Allgemeinen. Um dies näher zu untersuchen, werden gleiche Mengen (15 mg) an PolyU und Stearinsäure als Modellsubstanz in DMSO-d₆ (0,7 ml) gelöst und anschließend bei 150 °C für 15 Minuten im Ofen gelagert, um eine Reaktion auszulösen. 150 °C wurde als Reaktionstemperatur gewählt, um möglichst nahe an die Verarbeitungstemperaturen heranzureichen, ohne dass das eingesetzte Lösemittel (T_s(DMSO) = 189 °C) siedet. Vor und nach der Ofenlagerung wurden entsprechend ¹H-NMR Spektren der Lösung aufgenommen.

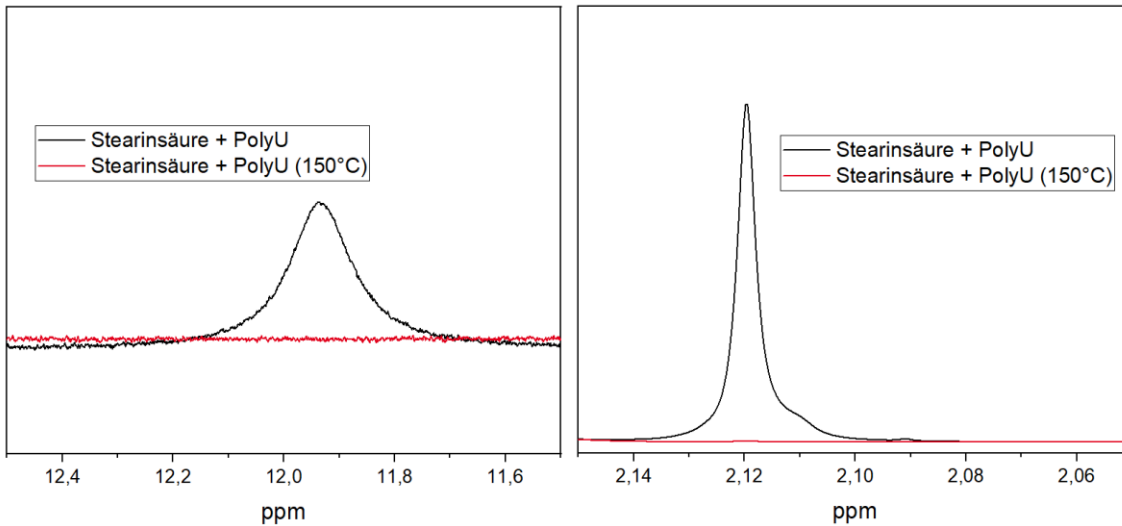


Abbildung 35: Veränderung der $^1\text{H-NMR}$ Signale der funktionellen Gruppen (li.: COOH - Stearinsäure; re.: $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -PolyU) während der Reaktion

In Abbildung 35 sind die Signale der Carboxyl-Gruppe (li.) und die der Aziridin-Gruppe (re.) vor und nach der Reaktion bei 150°C dargestellt. Zu erkennen ist, dass sowohl ein Carboxyl- als auch Aziridin-Signal nach der Lagerung (rote Kurve) nicht mehr nachzuweisen ist. Somit wird gezeigt, dass es zu einer Reaktion des Aziridins mit der Carboxyl-Endgruppe des PLA bzw. anderer Polyester kommt, wie es in Schema 12 beschrieben wird. Um auszuschließen, dass das Verschwinden des Carboxyl-Signals durch eine temperaturbedingte Reaktion unabhängig des Aziridins verursacht wird, wird die gleiche Reaktion ein weiteres Mal ohne Zugabe des Aziridins durchgeführt. Eine signifikante Änderung im Integral des Carboxyl-Signals wird nach der Lagerung im Ofen nicht festgestellt.

4.2.1.2. Einfluss der Hydrolyseinhibitoren auf die thermischen Eigenschaften von PLA

Neben der Hydrolysestabilität gibt es eine Reihe weiterer Materialeigenschaften, welche bei der Entwicklung von Compounds für technische Anwendung von Bedeutung sind. Dazu gehören unter anderem die thermischen Eigenschaften, wobei insbesondere das Kristallisationsverhalten und der Glasübergang von Bedeutung sind. Dieser gibt bei amorphen Kunststoffen den Gebrauchstemperaturbereich vor. Bei teilkristallinen Kunststoffen ist es abhängig vom Kristallisationsgrad, ob die Dauergebrauchstemperatur bei der Glasübergangstemperatur oder unterhalb der Schmelztemperatur liegt.^[1] Es gilt, je höher die kristallinen Anteile, desto geringer wird der Einfluss der Glasübergangstemperatur. Die Dauergebrauchstemperatur wird dann von der thermischen Stabilität bzw. Schmelztemperatur des Materials bestimmt. Um

den Einfluss der Hydrolyseinhibitoren auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen, werden DSC-Messungen der Compounds durchgeführt.

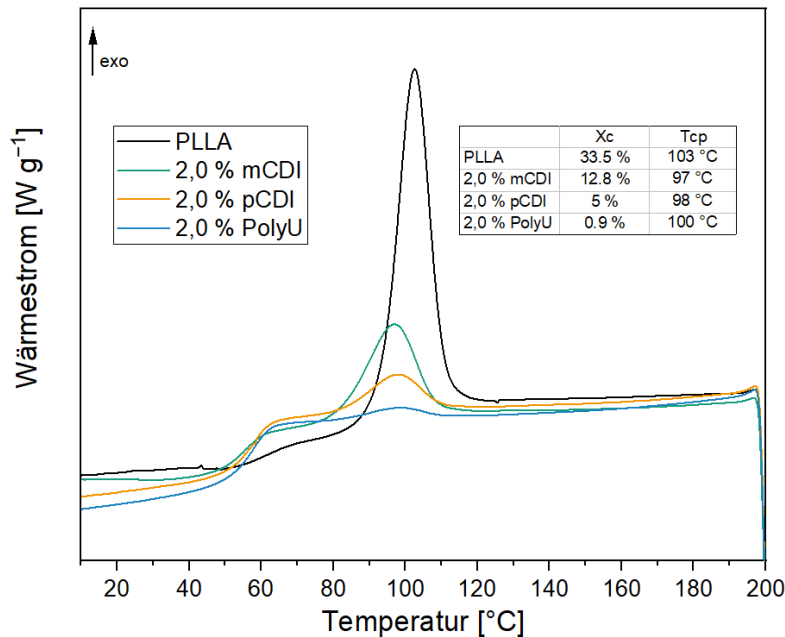


Abbildung 36: Abkühlkurven (10 K/min) der PLA Compounds mit Hydrolyseinhibitoren

In Abbildung 36 sind die Abkühlkurven des PLLA-Basismaterials und der hydrolysestabilisierten Compounds dargestellt. Zu erkennen ist, dass bei dem Basismaterial auf Grund der hohen isomeren Reinheit (L-Anteil > 99 %) ein ausgeprägter Kristallisationspeak bei ca. 103 °C auftritt. Durch die Zugabe des mCDI ist eine deutliche Reduktion des Kristallisationsgrads (33,5 % -> 12,8 %) und der Kristallisationstemperatur (103 °C -> 97 °C) festzustellen. Bei dem pCDI wird eine weitere Reduktion des Kristallisationsgrads (5,0 %) registriert. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Literatur. Die Vermutung, dass die geringere Wirkung der monomeren Carbodiimiden ggü. den Polymeren auf einem nukleierend wirkenden Effekt basiert und das monomere Carbodiimid in den kristallinen Bereichen des PLLA "eingesperrt" ist, kann jedoch nur bedingt bestätigt werden.^[75, 103] Nochmals reduziert ist der Kristallisationsgrad durch die Zugabe des PolyU. Hier ist nur noch ein schwacher Kristallisationspeak zu identifizieren. Eine Erklärung für die antinukleierende Wirkung der Hydrolyseinhibitoren liegt für das pCDI in der hohen Kettenlänge. Die langen Molekülketten verhindern eine Anlagerung der Ketten untereinander, da die Ketten der Carbodiimide strukturell nicht zu den Ketten des PLLA kompatibel sind.^[75] Zudem ist bekannt, dass polymere Verbindungen mit polaren Gruppen antinukleierend in bestimmten Polymeren wirken.^[249] Die antinukleierende Wirkung der anderen beiden Additive (PolyU und mCDI) wird ebenfalls auf eine Behinderung der Additivmoleküle in der abkühlenden Polymerschmelze zurückgeführt. Zwar ist allgemein bekannt, dass solche Fremdstoffe einen nukleierenden Effekt ausüben,^[125]

es ist jedoch anzunehmen, dass dies nur passiert, wenn das Additiv und die Polymerkette strukturell kompatibel sind. Durch die große Zugabemenge von 2 % wird dieser Effekt noch einmal verstärkt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Zugabe der Hydrolyseinhibitoren einen signifikant negativen Effekt auf das Kristallisationsverhalten von PLLA hat. Dies ist insofern problematisch, da hierdurch der amorphe Anteil im Kunststoff steigt und sich die Dauergebrauchstemperatur reduziert.

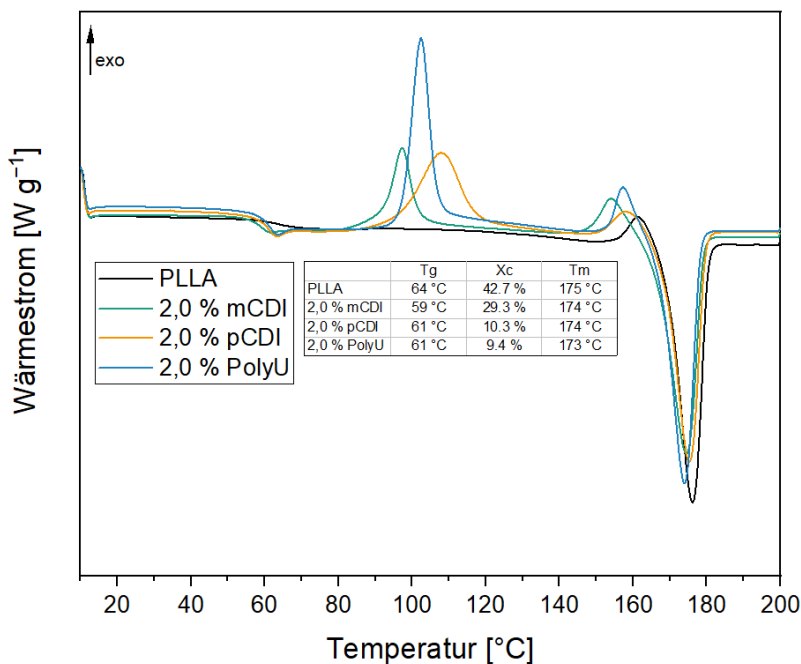


Abbildung 37: 2. Aufheizkurven (10 k/min) der PLA Compounds mit Hydrolyseinhibitoren

In Abbildung 37 sind die zweiten Aufheizkurven der PLLA Compounds mit Inhibitoren dargestellt. Um die Compounds zu vergleichen, ist eine Betrachtung der zweiten Aufheizkurve nötig, da Prozessschwankungen aus der Compoundierung beim ersten Heiz-/Kühlzyklus ausgeglichen werden. Bei Betrachtung der Aufheizkurven fällt auf, dass die Compounds mit den Inhibitoren bei ca. 60 °C einen ausgeprägten Glasübergang aufweisen. Bei der PLLA-Kurve ist dieser auf Grund des höheren Kristallisationsgrads schwach zu erkennen und kann daher nur vergleichsweise unpräzise ausgewertet werden. Im weiteren Verlauf der Aufheizkurve kristallisieren die Polymerketten nach. Diese ist besonders ausgeprägt, da es während des Abkühlens zu einer geringen Kristallisation kommt. Es zeigt sich, dass durch die Zugabe der Inhibitoren die Kristallisation nicht verhindert, sondern deutlich verlangsamt wird. Bei Erhöhung der Temperatur kommt es zu Kettenbewegungen und eine Nachkristallisation findet statt,^[13] sodass am Ende für alle Compounds ein vergleichbarer Schmelzpeak bei 175 °C

gemessen wird. Die Schmelztemperatur scheint durch die Zugabe des Additivs nicht signifikant beeinflusst zu werden.

Es lässt sich festhalten, dass durch die Zugabe der Hydrolyseinhibitoren die Kristallisation des PLLA deutlich verlangsamt wird. Dadurch ist der Einsatz in technischen Artikeln, welche eine erhöhte Dauergebrauchstemperatur benötigen, nicht möglich, da die amorphen Anteile oberhalb von 60 °C vom energieelastischen in den entropieelastischen Bereich übergehen und ihre Formstabilität verlieren.^[1]

Tabelle 4: Thermische Eigenschaften der Compounds vor (oben) und nach (unten) der Hydrolysealterung (14 Tage)

	1. Aufheizen			1. Abkühlen		2. Aufheizen	
	T _g	T _m	X _{cm}	T _{cp}	X _{cc}	T _g	T _m
PLLA	63 °C	178 °C	11,2 %	103 °C	33,5 %	64 °C	175 °C
2,0 % pCDI	63 °C	178 °C	1,1 %	98 °C	5,0 %	61 °C	174 °C
2,0 % PolyU	63 °C	177 °C	6,0 %	100 °C	0,9 %	61 °C	173 °C
PLLA	--	167 °C	68,5 %	110 °C	54,9 %	--	165 °C
2,0 % pCDI	--	176 °C	52,4 %	99 °C	1,6 %	61 °C	174 °C
2,0 % PolyU	--	176 °C	43,6 %	99 °C	5,6 %	61 °C	173 °C

In Tabelle 4 ist zusammengefasst, wie sich die Eigenschaften der Compounds vor und nach der Alterung verhalten. Da sich, während der Hydrolysealterung, die Molekülstruktur der Polymerketten verändert, sind Veränderungen der thermischen Eigenschaften zu erwarten. Beim ersten Aufheizen verschwindet der Glasübergang, was mit den hohen Kristallisationsgrade zu erklären ist. Doch ist zu berücksichtigen, dass die Granulate nach der Alterung getrocknet wurden, um einen weiteren Abbau zu verhindern. Durch die erhöhte Temperatur bei der Trocknung findet eine Nachkristallisation statt, was bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist. Dennoch zeigt sich, dass es zu einer Reduktion der Schmelztemperatur des unstabilierten Compounds kommt. Für das erste Abkühlen ist bei den stabilisierten Compounds kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die Kristallisationstemperatur bleibt nahezu unverändert und der Kristallisationsgrad ist weiterhin gering. Für das reine PLLA ist hingegen eine deutliche Erhöhung des Kristallisationsgrads und der Kristallisationstemperatur zu beobachten. Beim zweiten Aufheizen zeigen sich keine Unterschiede zum ersten Aufheizen. Einzig der Glasübergang ist auf Grund der geringen Kristallinität bei den stabilisierten Compounds wieder messbar und liegt im Bereich der ungealterten Compounds. Es ist

festzuhalten, dass die thermischen Eigenschaften des stabilisierten PLLA, auf Grund der geringen Reduktion im Molekulargewicht (vgl. MVR- und GPC-Daten (S.61+64)) im Verlauf der Hydrolysealterung, keine Veränderung zeigen. Das reine PLLA hingegen zeigt eine reduzierte Schmelztemperatur bei gleichzeitiger “Verbesserung“ des Kristallisationsverhaltens. Dies wiederum passt zur Reduktion des Molekulargewichts während der Hydrolyse. Durch die reduzierte Kettenlänge verbessert sich die Beweglichkeit der Polymerketten, was eine Anlagerung der Ketten aneinander und damit die Ausbildung der Kristallite begünstigt.^[53] Die Einlagerung der Kettenfragmente mit niedrigem Molekulargewicht führt zudem zu einer Reduktion der Schmelztemperatur (175 °C -> 165 °C).^[72]

4.2.1.3. Einfluss der Hydrolyseinhibitoren auf die mechanischen Eigenschaften von PLA

Neben den thermischen Eigenschaften sind die mechanischen Eigenschaften elementar für technische Kunststoffe. Auf Grund seines hohen E-Moduls und der hohen Zugfestigkeit ist PLA besonders interessant. Durch die Zugabe von Additiven können diese beeinflusst werden, weswegen die mechanischen Eigenschaften der Compounds mittels Zugprüfung untersucht werden.

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften der Compounds (PLA + Inhibitoren)

	E-Modul	Zugfestigkeit	Bruchdehnung [%]
PLLA	3650 ± 80 MPa	67,9 ± 2,1 MPa	8,4 ± 1,8 %
2,0 % mCDI	3620 ± 30 MPa	66,6 ± 1,4 MPa	6,4 ± 1,3 %
2,0 % pCDI	3620 ± 20 MPa	68,7 ± 0,8 MPa	7,6 ± 1,8 %
2,0 % PolyU	3660 ± 70 MPa	68,0 ± 1,1 MPa	5,1 ± 0,9 %

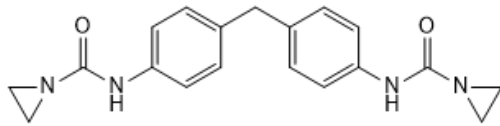
In Tabelle 5 sind E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung der PLA-Compounds zusammengestellt. Weder E-Modul noch Zugfestigkeit werden durch die Zugabe der Hydrolyseinhibitoren signifikant verändert. Der E-Modul liegt bei ca. 3500 MPa und die Zugfestigkeit bei ca. 68 MPa. Bei der Bruchdehnung hingegen sind leichte Schwankungen zwischen den Compounds zu erkennen. Diese liegen im Mittel zwischen 5 – 8 %. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass es innerhalb der Messreihen ebenso zu Schwankungen kommt, was durch die großen Standardabweichungen verdeutlicht wird. Bei Betrachtung der mechanischen Eigenschaften ist zudem zu berücksichtigen, dass die Prüfkörper bei niedrigen Werkzeugtemperaturen (60 °C) hergestellt wurden. Daher liegen die Prüfkörper auf Grund der

langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit im amorphen Zustand vor. In diesem Fall führt die Zugabe der Additive zu keiner signifikanten Änderung der mechanischen Eigenschaften des PLLA. In großtechnischem Maßstab werden die Compounds hingegen bei deutlich höheren Werkzeugtemperaturen ($> 100\text{ °C}$) verarbeitet. Hier kommt es auf Grund des verschlechterten Kristallisationsverhaltens der mit Inhibitoren stabilisierten Compounds zu einer Veränderung der Morphologie, was wiederum Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hat.^[71]

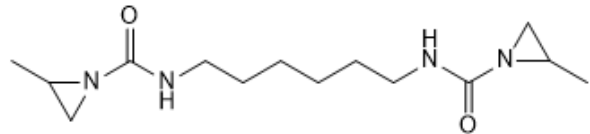
4.2.1.4. Untersuchung alternativer Aziridine zur Hydrolysestabilisierung

Auf Basis der bisherigen Tests zeigt sich, dass ein aziridinbasierter Inhibitor eine mit kommerziellen Carbodiimiden vergleichbare bzw. verbesserte Hydrolysestabilisierung in PLA erreicht. Im Weiteren soll überprüft werden, ob neben der bisher eingesetzten Struktur weitere aziridinbasierte Additive eine vergleichbare oder bessere Stabilisierungswirkung erzielen. In Tabelle 6 sind verschiedene kommerziell verfügbare polyfunktioneller Aziridine dargestellt.

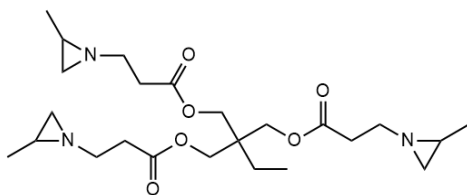
Tabelle 6: Übersicht versch. kommerziell verfügbarer polyfunktioneller Aziridine (PFA)



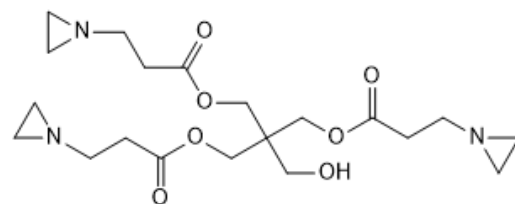
N,N'-(Methylendi-p-phenylen)bis(aziridin-1-carboxamid) (PolyU)



N,N'-(hexane-1,6-diyl)bis(2-methylaziridine-1-carboxamide) (HDU-P)



Trimethylolpropane tris[3-(2-methylaziridin-1-yl)propionate]



Pentaerythritol tris[3-(1-aziridinyl)propionate]

Die unteren beiden Additive sind bei Raumtemperatur flüssig bis gelartig, was die Einarbeitung im Labormaßstab erschwert. Zudem gibt der Hersteller der polyfunktionellen Aziridine für die beiden unteren Strukturen thermische Eigenschaften an, welche eine Compoundierung bei den gängigen Temperaturen für PLA nicht ermöglicht (Zersetzungstemperatur von $\sim 175\text{ °C}$). Daher kommen nur das PolyU und das HDU-P als Additiv in der Thermoplastverarbeitung in Frage. Um zu untersuchen, inwieweit die Struktur des Aziridin-Rings (Methyl-Seitengruppe)

bzw. des Linkers (aromatisch vs. aliphatisch) einen Einfluss auf die Hydrolysestabilisierung hat, werden im Folgenden beide Additive eingearbeitet und einer Wasserlagerung unterzogen. Zur verbesserten Vergleichbarkeit der beiden Additive wird neben einem äquivalenten Gewichtsanteil auch die Zugabemenge des HDU-P reduziert, um einen äquivalenten Anteil an funktionellen Aziridin-Einheiten in das PLLA einzuarbeiten. Die Compounds werden einer Hydrolysealterung unterzogen und anschließend mittels MVR charakterisiert.

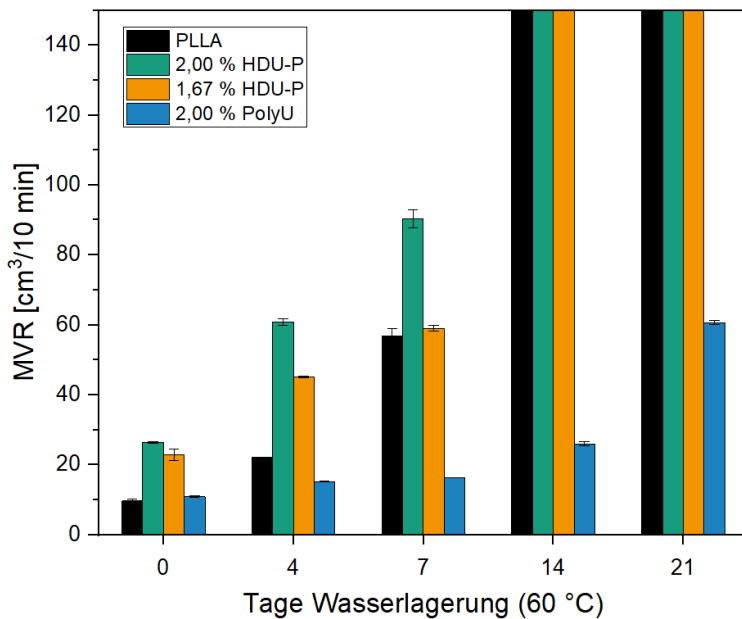


Abbildung 38: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Aziridine)

In Abbildung 38 sind die MVR-Werte der hydrolysegealterten Compounds dargestellt. Auffällig sind bereits signifikante Änderungen der MVR-Werte nach der Verarbeitung bei den Compounds mit dem alternativen Inhibitor (HDU-P). Bei der Zugabe von 2,0 % des Additivs ist eine Erhöhung des MVR-Werts von ca. 175 % festzustellen ($9,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 26,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Auch bei der Zugabe von 1,67 % erhöht sich der MVR-Wert um 140 % ($9,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 22,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Für das PolyU hingegen ist keine signifikante Veränderung des Ausgangswerts zu beobachten. Da der Anstieg des MVR mit der Zugabemenge des Additivs korreliert, ist davon auszugehen, dass das HDU-P einen thermischen Abbau des PLLA während der Verarbeitung bzw. während der MVR-Messung induziert. Da ein solches Verhalten für das PolyU nicht erkannt wurde, ist nicht zu erwarten, dass es durch die Aziridin-Einheit ausgelöst wird. Vielmehr ist anzunehmen, dass das HDU-P möglicherweise andere Verunreinigungen aufweist, welche keine ausreichende thermische Beständigkeit aufweisen, um die Compoundierung zu überstehen und daraus eine thermische Degradation der Polymerketten resultiert. Um dies zu überprüfen, wird die thermische Beständigkeit der Additive bzw. der PLLA Compounds mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht.

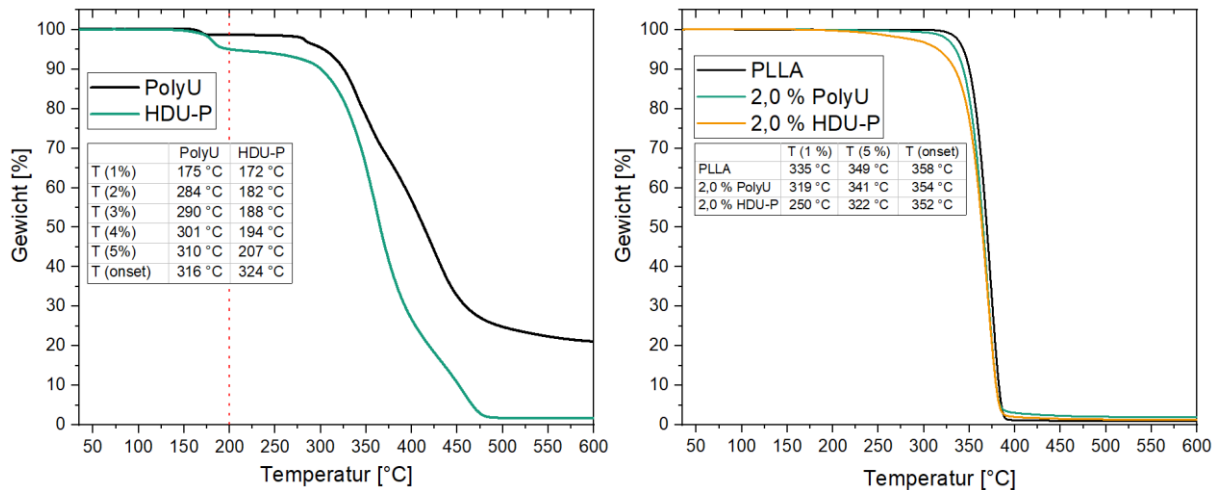
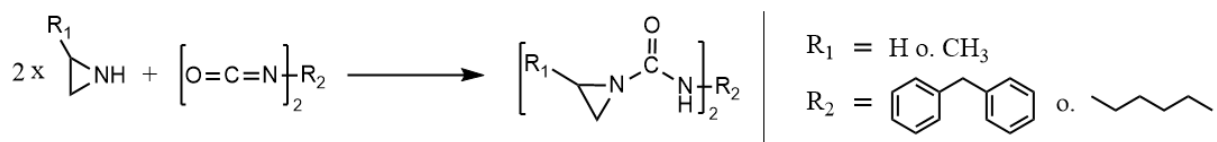


Abbildung 39: TGA-Kurven der eingesetzten aziridinbasierten Inhibitoren und PLLA + Aziridin Compounds

In Abbildung 39 sind die TGA-Kurven der reinen Additive sowie der Compounds mit PLLA und den beiden Aziridinen (2 %) dargestellt. Bei Betrachtung der thermischen Stabilität der beiden Aziridine ist zu erkennen, dass ab 170 °C ein erster Masseverlust eintritt. Bei dem PolyU ist dieser bei knapp 1 % und erst ab einer Temperatur von über 280 °C ist ein weiterer thermischer Abbau der Verbindung zu beobachten. Bei dem HDU-P liegt, bis zur Verarbeitungstemperatur von 200 °C, der Masseverlust bei ca. 5 %. Der eigentliche thermische Abbau beginnt ebenfalls bei über 280 °C. Hiermit zeigt sich, dass die Aziridine an sich eine ausreichende thermische Beständigkeit aufweisen. Anhand der Analysezertifikate des Herstellers ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Masseverlust bis 200 °C um Verunreinigungen aus der Additivsynthese handelt. Die Reinheit der beiden Stoffe wird mit größer 99 % (PolyU) und 96 % (HDU-P) angegeben, was mit den TGA-Daten korreliert. Bei den Verunreinigungen handelt es sich möglicherweise um die Edukte Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Hexamethyldiisocyanat (HDI) bzw. Abbauprodukte davon, die aus der Synthese (Schema 13) im Material verbleiben.



Schema 13: Syntheseroute der bifunktionellen Aziridinderivate

Die Synthese der bifunktionellen Aziridinderivate erfolgt über die Addition von Aziridin (PolyU) bzw. Methylaziridin (HDU-P) an die Diisocyanate MDI (PolyU) und HDI (HDU-P). Da das HDU-P im Vergleich zum PolyU einen deutlich stärkeren thermischen Abbau während der Verarbeitung des PLLA verursacht, ist anzunehmen, dass die Verunreinigung aus der Synthese (HDI, MDI bzw. Abbauprodukte) diese auslösen. Dies könnte verhindert werden, indem die

Additive vor dem Einsatz in der Verarbeitung besser aufbereitet bzw. das verbleibende Diisocyanat entfernt wird. Da der Einsatz dieser Verbindungen in der Regel als Reaktivkomponente in Beschichtungen erfolgt, die bei weitaus geringeren Verarbeitungstemperaturen angewandt werden,^[250] ist dies bisher für den Hersteller nur sekundär. Für den Einsatz in der Thermoplastverarbeitung wäre eine bessere Aufbereitung insbesondere für das HDU-P essenziell. Auffällig ist weiterhin die unterschiedliche Rückstandsmenge bei Temperaturen oberhalb von 600 °C. Während bei dem HDU-P kein Rückstand verbleibt, liegt dieser für das PolyU bei rund 20 %. Dies ist auf eine Carbonisierung zurückzuführen, welche bei dem PolyU auf Grund des größeren C-Anteils (C:H = 19:20) ggü. dem HDU-P (C:H = 14:26) höher ist.

Auf der rechten Seite der Abbildung 39 sind die TGA-Kurven der jeweiligen Compounds dargestellt. Für die Compounds mit PolyU und HDU-P startet die thermische Degradation deutlich früher als bei dem reinen PLLA. Insbesondere bei dem HDU-P beginnt der thermische Abbau bei geringeren Temperaturen. Die Temperatur, bei der ein Masseverlust von 1 % auftritt, ist für den Compound mit HDU-P 69 °C unter dem Compound mit PolyU und 85 °C unter dem reinen PLLA (250 °C vs. 319 °C vs. 335 °C). Ähnliches ist für einen Masseverlust von 5 % zu beobachten. Hier beträgt der Unterschied 19 °C (PolyU) bzw. 27 °C (PLLA) (322 °C vs. 341 °C vs. 349 °C). Die Onset-Temperatur der Abbaustufe liegt bei dem Compound mit HDU-P ebenfalls niedriger als bei den beiden anderen Compounds. Hiermit bestätigt sich, dass durch die Zugabe der Aziridine die thermische Beständigkeit der PLLA Compounds herabgesetzt wird. Auf Grund des verstärkten Abbaus bei der Zugabe des HDU-P ist davon auszugehen, dass die Verunreinigung des Additivs an dieser Stelle der maßgebende Faktor ist.

Die Betrachtung der Hydrolysestabilität in Abbildung 38 zeigt, dass das reine PLLA erwartungsgemäß einen schnellen Anstieg des MVR-Werts aufweist, welcher durch die Hydrolyse der Polymerketten verursacht wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass das mit HDU-P stabilisierte Compound ebenfalls einen wesentlichen Anstieg der MVR-Werte zeigt. So ist für das Compound mit 2 % HDU-P nach sieben Tagen bereits ein MVR-Anstieg von ca. 250 % (26,4 cm³/10 min -> 90,3 cm³/10 min) und für 1,67 % ein Anstieg von 180 % (22,9 cm³/10 min -> 59,1 cm³/10 min) zu messen. Für das PolyU hingegen ist, wie bereits bei der vorherigen Versuchsreihe, eine signifikante Stabilisierung zu sehen (10,9 cm³/10 min -> 16,2 cm³/10 min). Ein deutlicher Anstieg ist erst nach drei Wochen Alterung messbar (60,6 cm³/10 min), was auf den Additivverbrauch zurückzuführen ist. Ähnlich wie die Carbodiimide reagiert das PolyU mit der Zeit ab und kann keinen weiteren Beitrag zur Stabilisierung leisten (vgl. Stabilisierungsmechanismen). Bei den Compounds mit HDU-P hingegen gibt es auch mit fortschreitender Alterung keinen Unterschied zum unstabilierten

PLLA, weswegen eine stabilisierende Wirkung auszuschließen ist. Anhand der Erkenntnisse, die mit dem PolyU gesammelt wurden, ist dies überraschend, da für das HDU-P auf Basis der Molekülstruktur ähnliche Effekte, d. h. eine Reaktion mit der Feuchtigkeit und den Carboxyl-Endgruppen, zu erwarten gewesen wäre. Um dies näher zu überprüfen, wird mit dem HDU-P eine Untersuchung (äquivalent zu PolyU) zur Reaktion mit Feuchtigkeit mittels $^1\text{H-NMR}$ durchgeführt.

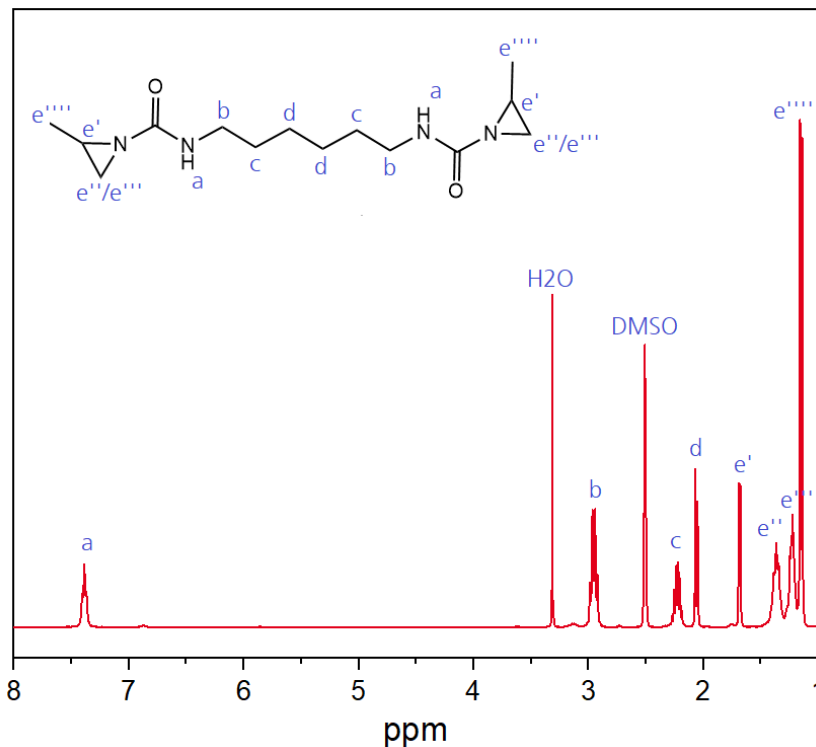
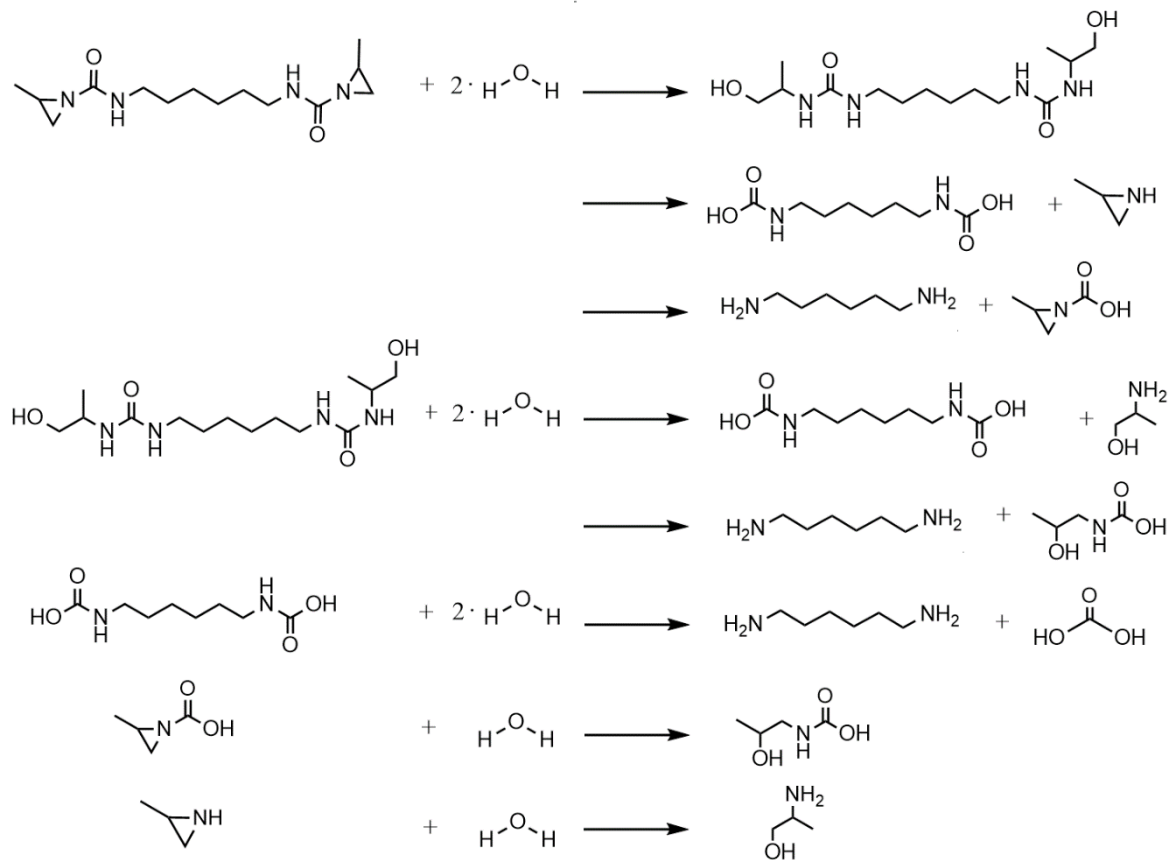


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des HDU-P

In Abbildung 40 ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des HDU-P dargestellt. Der Peak bei 7,4 ppm (a) ist dem Proton der Amino-Gruppe (-NH-) zuzuordnen. Der Peak bei 3,3 ppm wird durch die Feuchtigkeit im Lösemittel hervorgerufen, während der Peak bei 2,5 ppm vom Lösemittel (DMSO- d_6) hervorgerufen wird. Weitere Peaks treten bei 2,9 ppm (b), 2,2 ppm (c) und 2,1 ppm (d) auf. Diese gehören zu den Protonen der Methylen-Einheiten in der "Hauptkette" (-CH₂-)₆. Durch die Nähe zur Aziridin- bzw. Amino-Gruppe treten die Signale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf. Vier weitere Peaks sind im Bereich zwischen 1,0 – 1,7 ppm (e) zu erkennen und sind den Protonen an der Aziridin-Einheit (-N-(CH₂)-(CH)-) bzw. der an der Aziridin-Einheit anhängenden Methyl-Seitengruppe (-CH₃) zuzuordnen. Auf Grund der Seitengruppe kommt es im Gegensatz zum PolyU zu unterschiedlichen Verschiebungen der einzelnen Protonen am Aziridin-Ring. Äquivalent zu dem PolyU sollte die Aziridin-Einheit des HDU-P ebenfalls mit der eindringenden Feuchtigkeit bzw. der Carboxyl-Endgruppe reagieren.

Auch ist zu erwarten, dass die weiteren Reaktionen wie in Schema 11 beschrieben, auch bei dem HDU-P auftreten. Die postulierten Reaktionen sind in Schema 14 dargestellt.



Schema 14: Mögliche Reaktion zwischen HDU-P und Feuchtigkeit

Wie zuvor beim PolyU, sollten auch hier die Reaktionen zu einem Verschwinden, Verschieben bzw. Auftreten neuer Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führen. Dies gilt insbesondere für die Protonen am Aziridin-Ring bei 1,0 – 1,7 ppm (e) und der Amino-Gruppe bei 7,2 ppm (a). In der Hauptkette sollte es ebenfalls auf Grund der veränderten chemischen Umgebung zu einer Verschiebung eines Teils der Signale kommen. Insbesondere für die Signale bei 2,9 ppm (b) und 2,2 ppm (c).

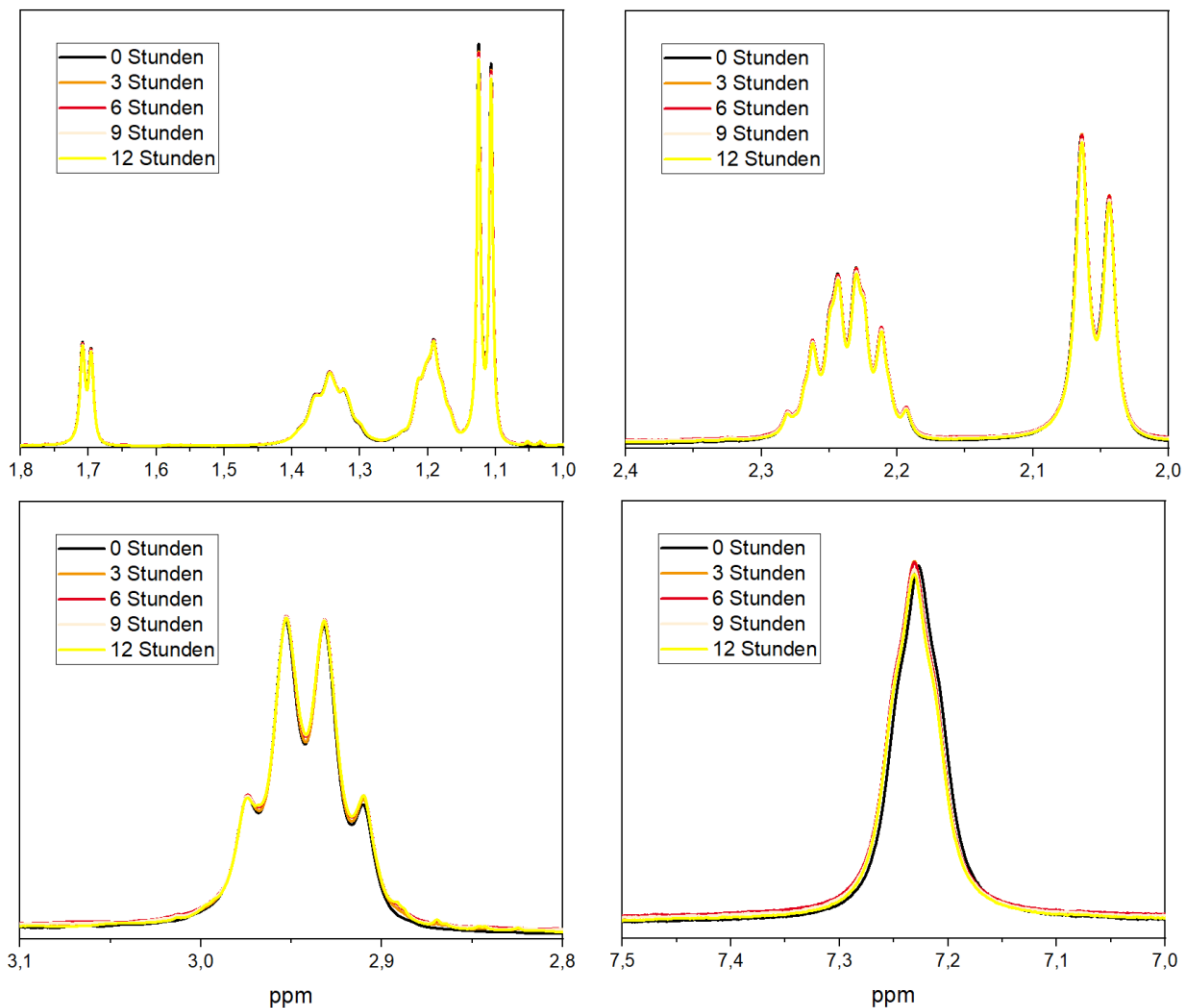


Abbildung 41: Zeitaufgelöste Entwicklung (alle 3 Stunden) der ^1H -NMR Signale des HDU-P während der Hydrolyse

In Abbildung 41 sind die unterschiedlichen ^1H -NMR Signale während der “Hydrolyse“ dargestellt. Die Messung lief über 12 Stunden und die Signale werden im Abstand von drei Stunden aufgetragen. Oben links in der Abbildung ist das Signal des Aziridins abgebildet. Es ist zu erkennen, dass es während der Hydrolysealterung keinerlei Reaktion des Aziridins mit der Feuchtigkeit stattfindet. Das Signal bleibt weitestgehend unverändert. Da sich die chemische Umgebung der restlichen Protonensignale nicht verändert, bleiben die Signale der Amino-Gruppe (u. r.) und der Methylen-Gruppen in der Hauptkette (o. r. und u. l.) während des gesamten Beobachtungszeitraums ebenso unverändert.

Die Erkenntnisse aus den NMR-Untersuchungen decken sich daher mit den Ergebnissen der MVR-Werte aus der Hydrolysealterung. Da es zu keiner Reaktion der Feuchtigkeit mit dem Additiv kommt und diese daher nicht wie zuvor bei dem PolyU bzw. den kommerziellen Stabilisatoren (Carbodiimide) abreagiert, bewirkt diese ungehindert den Abbau der Polymerkette. Neben der beschriebenen Reaktion mit der Feuchtigkeit ist auch eine Reaktion

mit der Carboxyl-Endgruppe möglich. Um dies zu betrachten werden, äquivalent zu den Versuchen mit PolyU, NMR-Analysen durchgeführt.

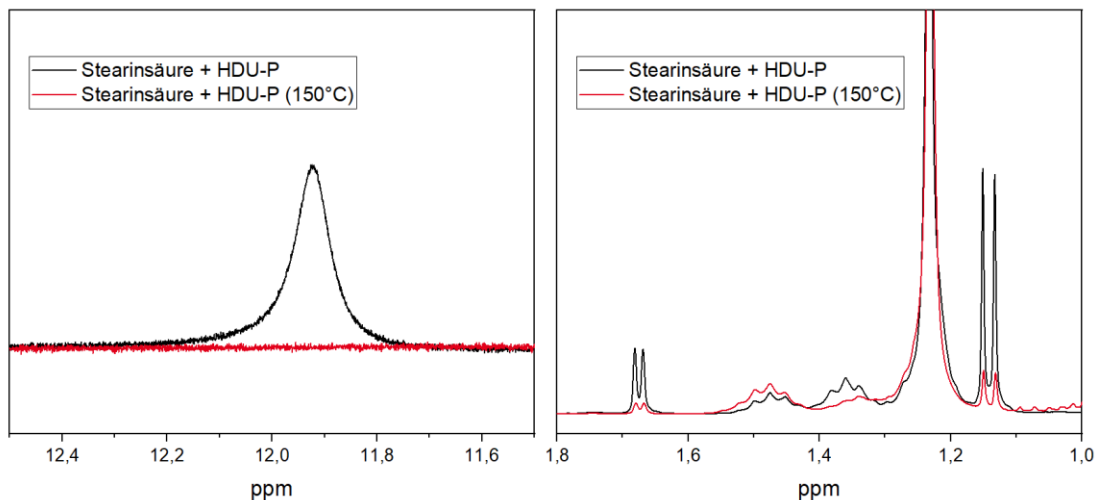


Abbildung 42: Veränderung der 1H-NMR Signale der funktionellen Gruppen (l: Stearinsäure; r: HDU-P) während der Reaktion

In Abbildung 42 sind die NMR-Signale der Carboxyl-Gruppe der Stearinsäure (li.) sowie des Aziridin-Rings des HDU-P (r.) dargestellt. Bei Betrachtung des Signals der Carboxyl-Gruppe ist festzustellen, dass dieses vollständig verschwindet. Da dies bei der Betrachtung der reinen Stearinsäure nicht beobachtet wird, ist dies auf eine Reaktion der Carboxyl-Gruppe mit dem Aziridin-Ring zurückzuführen. Dies bestätigt sich bei der Betrachtung des Signals des Aziridin-Rings auf der rechten Seite der Abbildung. Da die Stearalkette ($-\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-$) ebenfalls ein Signal bei 1,2 ppm verursacht, überlagern sich diese geringfügig. Das Signal bei 1,25 ppm, welches keine Veränderung zeigt, ist klar der Stearinsäure zuzuordnen. Die Signale bei 1,1 ppm und 1,7 ppm gehören zu dem Aziridin-Ring und zeigen eine deutliche Abschwächung der Signalstärke. Dies spricht dafür, dass es zu einer Reaktion des Additivs mit der Endgruppe des PLLA kommt. Da es dadurch zu einer Inhibition der Carboxyl-Endgruppe kommt, wäre zu erwarten gewesen, dass dadurch ein stabilisierender Effekt zu beobachten ist. Demgegenüber ist zu berücksichtigen, dass in der Literatur beschrieben ist, dass das eingesetzte PLLA nur einen geringen Anteil an Carboxyl-Endgruppen hat.^[75] Weiterhin wurde in vorherigen Versuchen mit dem epoxidischen Kettenverlängerer festgestellt, dass alleine die Reduktion der Carboxyl-Endgruppen keinen ausreichenden stabilisierenden Effekt hervorruft (vgl. Abbildung 29). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eindringende Feuchtigkeit dissoziiert und daher den Katalysator H^+ selbst beisteuert.

4.2.2. Hydrolysestabilisierung durch Säure- und Feuchtereulation

4.2.2.1. Untersuchung von Natriumsalzen organischer Carbonsäuren als Hydrolysestabilisatoren

Nachdem mit den Hydrolyseinhibitoren Substanzen untersucht wurden, welche sowohl mit der Feuchtigkeit als auch mit der Carboxyl-Endgruppe reagieren, werden im Folgenden Additive betrachtet, welche auf den Abbaukatalysator H^+ einwirken. Allgemein eignen sich Additive, die eine basische Reaktion hervorrufen und somit den pH-Wert erhöhen. Es ist bekannt, dass der pH-Wert des Umgebungsmediums einen signifikanten Einfluss auf das Abbauverhalten von PLA hat.^[62] Es ist daher davon auszugehen, dass die Zugabe basischer Additive einen positiven Einfluss auf die Hydrolysestabilität der Compounds bewirkt. Da in der Patentliteratur bereits verschiedene Metallsalze anorganischer Verbindungen (z. B. Phosphate) als Stabilisatoren für PLA beschrieben wurden, wird in dieser Arbeit der Fokus auf die Salze organischer Carbonsäuren gelegt. Da in vorhergegangenen internen Voruntersuchungen die Natriumsalze die höchste Stabilisierung zeigten, werden diese näher betrachtet. Dafür werden die Salze verschiedener zweiwertiger Carbonsäuren (Oxalsäure (Oxa.), Bernsteinsäure (Suc.), Weinsäure (Tar.) und Fumarsäure (Fum.)) eingesetzt. Diese unterscheiden sich zum einen in der Anzahl der Kohlenstoffatome (Oxa. – 2; Suc., Tar., Fum. – 4) und in weiteren funktionellen Gruppen. Zudem werden Na-Salze einer dreiwertigen Carbonsäure (Zitronensäure (Cit.)) und einer sechswertigen Phosphorsäure (Phytinsäure (Phy.)) getestet.

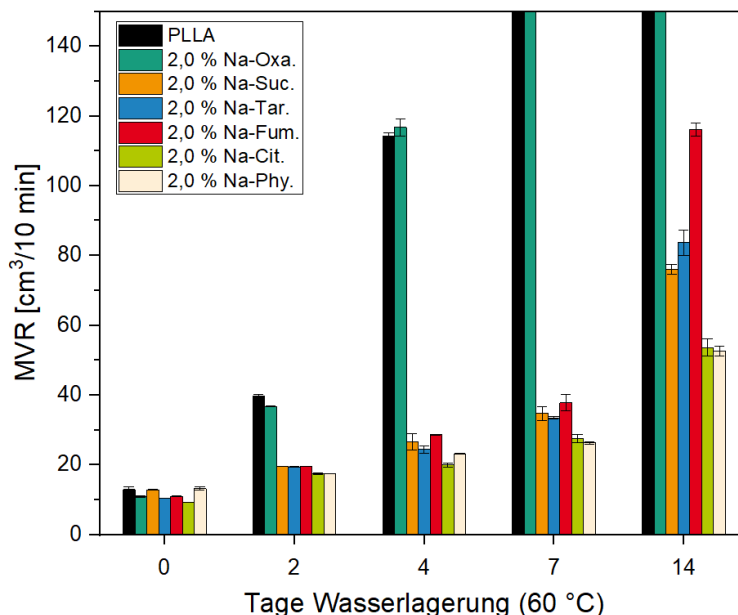


Abbildung 43: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Na-Salze)

In Abbildung 43 sind die MVR-Werte der mit Na-Salzen stabilisierten PLLA Compounds dargestellt. Die Betrachtung der Startwerte zeigt, dass durch die Zugabe des Oxalats, Tartrats

und Citrats ein reduzierter MVR-Wert auftritt. Für das Succinat und Phytat ist hingegen keine Verarbeitungsstabilisierung zu beobachten. Wichtiger als die Verarbeitungsstabilisierung ist die Hydrolysestabilisierung. Das unstabilierte PLLA weist erwartungsgemäß einen raschen Anstieg des MVR-Werts auf Grund des hydrolytischen Abbaus auf. Bereits nach einer Woche ist kein belastbarer MVR-Wert zu messen. Durch die Zugabe des Natriumoxalats ist überraschenderweise keine Änderung ggü. dem unstabilierten PLLA zu Beginn der Alterung zu erkennen. Sowohl nach zwei Tagen als auch nach vier Tagen liegen die MVR-Werte in einem vergleichbaren Bereich. Nach sieben Tagen ist der MVR-Wert etwas reduziert ($\sim 250 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ vs. $\sim 400 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Jedoch ist zu berücksichtigen, dass in diesem Bereich der MVR-Wert stark schwankungsanfällig ist und daher nicht von einer signifikanten Stabilisierung auszugehen ist. Bei der Zugabe der weiteren Natriumsalze kommt es hingegen zu einer deutlichen Stabilisierung. Nach zwei Tagen ist gegenüber dem reinen PLLA ($39,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) der MVR-Wert bei den restlichen Natriumsalzen (-succinat, -tartrat, -fumarat, -citrat und -phytat) um ca. 50 % reduziert ($17,5 - 19,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Bei den Salzen untereinander ist hingegen noch kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Eine erste geringe Ausdifferenzierung beginnt nach vier Tagen Alterung. Hier zeigt das Compound mit Natriumcitrat einen reduzierten MVR-Wert ($19,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) ggü. den vier weiteren Compounds ($23,0 - 28,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Nach sieben Tagen ergibt sich, dass das Natriumcitrat und das Natriumphytat ggü. den drei weiteren Salzen eine signifikant verbesserte Hydrolysestabilisierung aufweisen ($\sim 27,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ vs. $35,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Dieser Trend bestätigt sich nach sieben weiteren Tagen in der Wasserlagerung. Hier liegen beide Compounds bei ca. $50 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, während die weiteren Compounds einen MVR-Wert von über $75 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ aufweisen, wobei das Natriumfumarat noch einmal einen erhöhten MVR-Wert aufweist. Bei Betrachtung des prozentualen Anstiegs ggü. dem Ausgangswert zeigt sich, dass das Natriumphytat die beste Hydrolysestabilisierung bewirkt. Der MVR-Wert steigt um ca. 300 %. Bei dem Natriumcitrat steigt der MVR-Wert um ca. 475 %. Da der MVR-Wert nur ein Indikator für die Hydrolysestabilisierung ist, werden im Folgenden GPC-Messungen der beiden Compounds mit der besten Hydrolysestabilisierung durchgeführt.

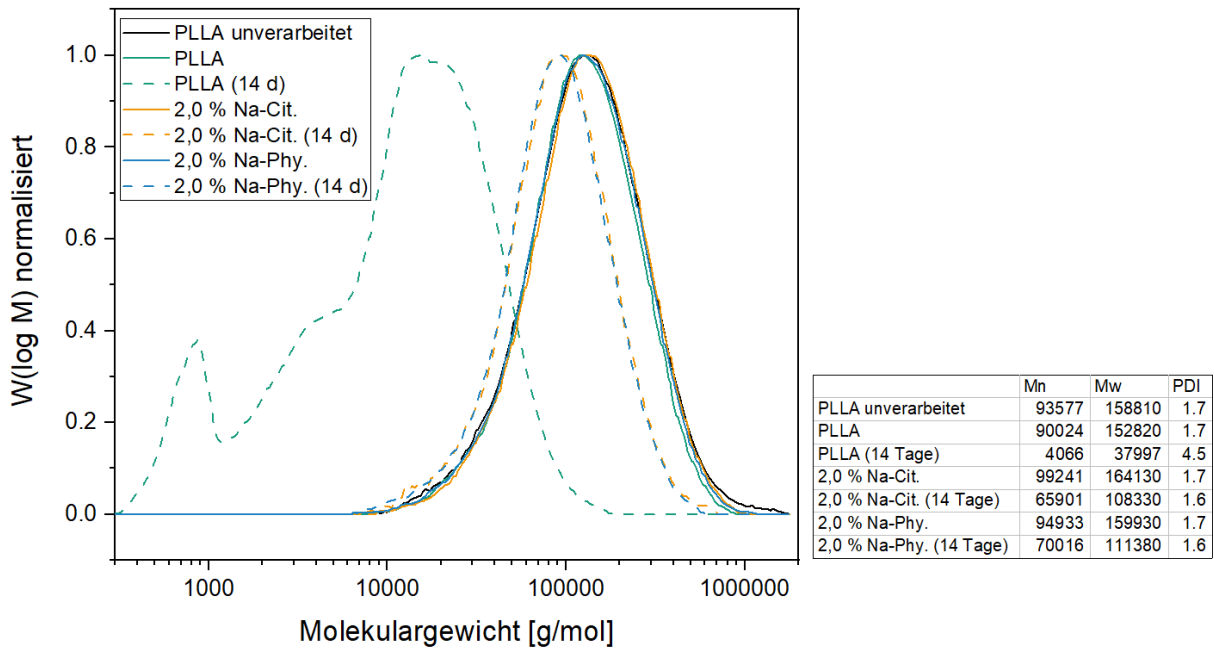


Abbildung 44: Molekulargewichtsverteilung der mit Natriumsalzen stabilisierten PLLA Compounds

In Abbildung 44 sind die GPC-Kurven des reinen PLLA und der mit Natriumcitrat bzw. -phytat stabilisierten PLLA Compounds dargestellt. Zu erkennen ist, dass es während der Verarbeitung zu minimalem Abbau des PLLA kommt, welcher durch die Zugabe der beiden Salze verhindert wird. Bei Betrachtung der MVR-Messungen ist dies nur für das Natriumcitrat zu beobachten, nichtsdestotrotz liegen die Änderungen des Molekulargewichts in einem geringen Bereich. Von Bedeutung sind nur die Änderungen des Molekulargewichts über die 14-tägige Wasserlagerung. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, findet bei dem unstabilisierten PLLA ein Rückgang des Molekulargewichts um 95 % bezogen auf M_n statt. Bei der Zugabe des Natriumcitrats und des -phytats findet, wie auf Basis der MVR-Werte zu erwarten, eine deutliche Stabilisierung des Molekulargewichts statt. Gegenüber den Ausgangsmolekulargewichten wird eine Reduktion um ca. 33 % (Na-Cit.) bzw. ca. 25 % (Na-Phy.) bezogen auf M_n gemessen. Bei Betrachtung von M_w sind vergleichbare Ergebnisse festzustellen. Hiermit bestätigt sich, dass sowohl das Natriumcitrat als auch das Natriumphytat eine gute Hydrolysestabilisierung bewirken. Zudem unterstreicht sich der stabilisierende Effekt bei der Zugabe des Natriumphytats ggü. dem Natriumcitrat.

Beim Quervergleich mit den Inhibitoren aus Kapitel 4.2.1 zeigt sich, dass die Stabilisierungswirkung des Natriumphytat mit der Wirkung des pCDI vergleichbar ist, während das Natriumcitrat sowie die weiteren betrachteten Salze eine etwas geringere Stabilisierungswirkung hervorrufen. Gegenüber dem PolyU ist die Wirkung geringer. Die Zugabe der Inhibitoren führt zu nachteiligen Effekten auf die thermischen Eigenschaften der

Compounds, insbesondere das Kristallisationsverhalten verschlechtert sich. Um den Einfluss der Salze auf die thermischen Eigenschaften der Compounds zu betrachten, werden ebenfalls DSC-Messungen durchgeführt.

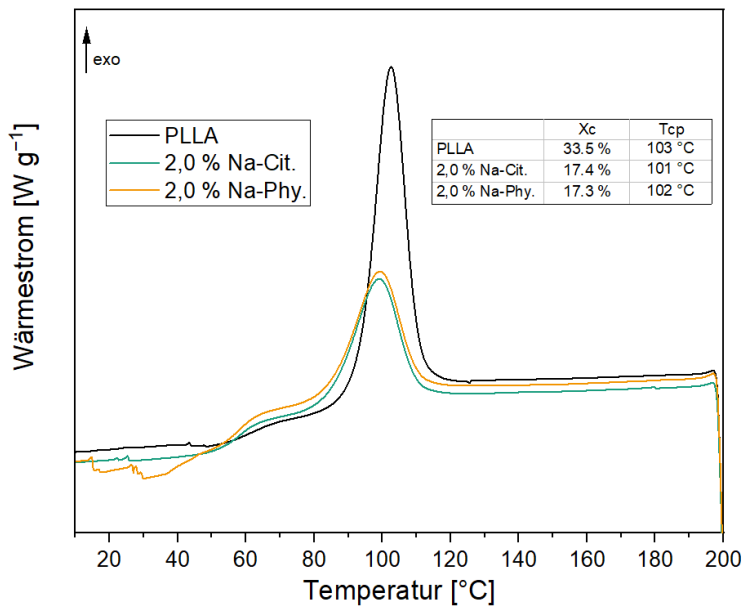


Abbildung 45: 1. Abkühlkurve der mit Na-Salzen stabilisierten PLLA Compounds

In Abbildung 45 sind die Abkühlkurven der Compounds dargestellt. Hier zeigt sich, dass durch die Zugabe der Natriumsalze eine beträchtliche Reduktion des Kristallisationsgrads um ca. 50 % (33 % -> 17 %) zu beobachten ist. Die Kristallisationstemperatur hingegen bleibt nahezu unverändert. Auch an dieser Stelle ist dies mutmaßlich auf den hohen Additivgehalt zurückzuführen, welcher die Kristallitbildung stört. Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Inhibitoren liegt der Kristallisationsgrad, mit Ausnahme des mCDI, signifikant höher.

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der Compounds mit Säureregulator

	E-Modul	Zugfestigkeit	Bruchdehnung [%]
PLLA	3650 ± 80 MPa	67,9 ± 2,1 MPa	8,4 ± 1,8 %
2,0 % Na-Cit.	3730 ± 50 MPa	61,2 ± 1,3 MPa	7,5 ± 2,4 %
2,0 % Na-Phy.	3720 ± 30 MPa	66,0 ± 1,1 MPa	4,3 ± 1,0 %

Die Betrachtung der mech. Eigenschaften in Tabelle 7 zeigt, dass sich E-Modul und Zugfestigkeit ggü. dem reinen PLLA nicht signifikant verändern. Durch das Natriumcitrat tritt eine geringe Reduktion der Zugfestigkeit bei geringem Anstieg des E-Moduls ein. Für das Natriumphytat scheint es zu einer Reduktion der Bruchdehnung zu kommen; auf Grund der hohen Schwankungen in der Bruchdehnung ist dies nicht signifikant. Weiterhin ist zu berücksichtigen,

dass es durch das veränderte Kristallisationsverhalten und damit einhergehend einer veränderten Morphologie, die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden.^[71]

Zusammengefasst lässt sich darlegen, dass durch die Zugabe der Natriumsalze als Säureregulatoren eine Stabilisierung gegen hydrolytischen Kettenabbau erreicht wird, welche mit den Hydrolyseinhibitoren vergleichbar ist. Eine direkte Korrelation zwischen Struktur und Stabilisierungswirkung wird nicht beobachtet. Vorteilhaft erweist sich hierbei, dass die thermischen Eigenschaften der Compounds in etwas geringerem Maße beeinflusst werden, als das bei den Inhibitoren der Fall ist. Weiterhin sind die Natriumsalze unbedenklicher in Hinblick auf toxische bzw. mutagene Auswirkungen auf Mensch und Umwelt.^[145]

4.2.2.2. Untersuchung von Carbonaten und Oxiden als Hydrolysestabilisatoren

Eine weitere Gruppe an Stoffen, welche als Säureregulatoren in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, sind die Oxide und Carbonate. Auf Basis der bisherigen Ergebnisse ist zu erwarten, dass die Zugabe dieser Verbindungen ebenso eine Stabilisierung gegen Hydrolyse leisten sollte. Zur Gruppe der Carbonate zählen auch die Hydrotalcite (HTC), welche folgende Strukturen aufweisen; $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Calciumhydrotalcit) bzw. $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Magnesiumhydrotalcit). Man bezeichnet diese auch als Aluminium-Calcium/Magnesium-Carbonat-Hydroxide. Sie finden Ihren Einsatz unter anderem in Medikamenten zur Neutralisierung von Magensäure.^[251]

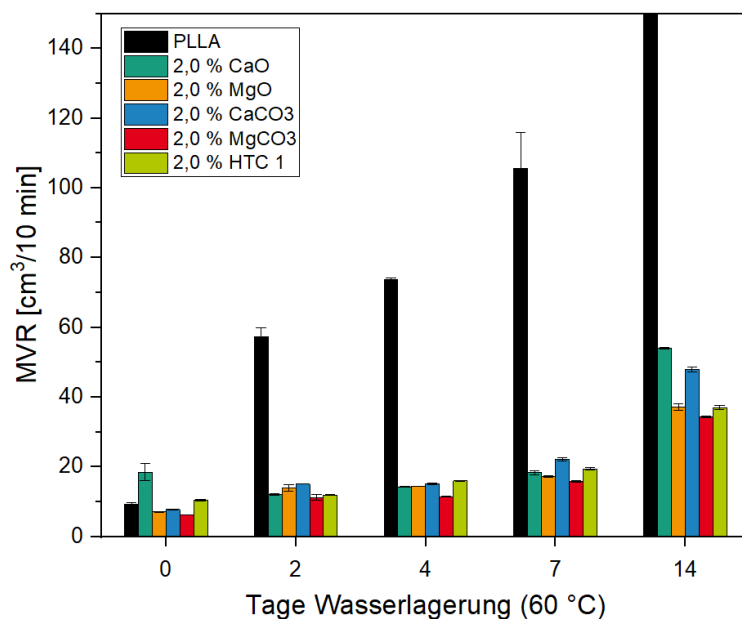


Abbildung 46: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Oxide/Carbonate)

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der MVR-Untersuchungen während der Wasserlagerung dargestellt. Die unstabilierte Probe zeigt erwartungsgemäß einen raschen Anstieg, verursacht durch die hydrolytische Degradation während der Alterung. Bei Betrachtung der Ausgangswerte der Compounds fällt bei Zugabe des Calciumoxids ein deutlicher Anstieg des MVR-Werts auf. Gegenüber dem unadditivierten Polymer kommt es zu einem Anstieg von 100 % ($9,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 18,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Bei der Zugabe des Magnesiumoxids ist kein solcher Anstieg zu beobachten. Der beschleunigte thermische Abbau von PLA in Kombination mit Oxiden von Erdalkalimetallen wurde von Fan et al.^[135] in thermischen Degradationsuntersuchungen beschrieben. Das Metallion greift am Sauerstoffatom der Ester-Bindung an, während sich der Sauerstoff des Oxids an den Kohlenstoff der Ester-Bindung addiert. Dabei entstehen anionische Polymerkettenenden, welche eine Depolymerisationsreaktion auslösen.^[13] Der Grund für den stärkeren Abbau bei Zugabe des Calciumoxids ggü. dem Magnesiumoxid liegt in der höheren Basizität des Calciumoxids.^[135] Auffällig ist, dass der Abbau nur während der MVR-Messung auftritt und während der Extrusion kein Abbau anhand von Schmelzedruck bzw. Drehmoment festgestellt wurde. Dies belegen auch GPC-Messungen der Granulate nach der Verarbeitung. Ursächlich scheint die Messdauer im Schmelzeindex-Prüfgerät zu sein, welche knapp über vier Minuten beträgt und das Material daher einer höheren thermischen Belastung ausgesetzt ist als im Laborextruder.

Bei den Carbonaten bzw. dem Calciumhydroxalatit ist eine leichte Stabilisierung bzw. kein Unterschied zum Rohmaterial zu erkennen. Während der Wasserlagerung zeigt sich, dass die Oxide und Carbonate/Hydroxalatit eine signifikante Stabilisierung des MVR-Werts bewirken. Sowohl bei den Carbonaten als auch bei den Oxiden stellt sich ein MVR-Anstieg von ca. 400 – 500 % (nach 2 Wochen) ein, wobei die beiden Magnesiumcompounds geringere MVR-Werte aufweisen als die Calciumcarbonat-Compounds. Bei Betrachtung des prozentualen Anstiegs des PLLA Compounds mit Calciumoxid ist zu berücksichtigen, dass es bei der Messung der ungealterten Probe zu einem thermischen Abbau kommt, welcher bei den gealterten Proben nicht mehr festzustellen ist. Dies ist auf eine Reaktion des Calciumoxids mit der eindringenden Feuchtigkeit zu Calciumhydroxid bzw. im nächsten Schritt auf die Reaktion des Calciumhydroxids zu Calciumcarbonat zurückzuführen. Wie bei den Compounds mit Calciumcarbonat zu sehen, hat dies keine negativen Auswirkungen auf die thermische Stabilität. Deshalb ist in diesem Fall die prozentuale Änderung nicht als Indikator anzusehen. Dennoch eignet sich das Calciumoxid nicht als Stabilisator für PLLA, da auf Grund der geringen thermischen Stabilität der Compounds nicht davon auszugehen ist, dass das Material mehrere Verarbeitungsschritte (Compoundierung, Spritzguss, ...) übersteht. Die höchste Stabilisierungswirkung, auch im Vergleich zu den vorher betrachteten Säurefängern, liefert das

Calciumhydroxalzit (HTC 1). Hier ist nach zwei Wochen ein MVR-Anstieg von 250 % (10,5 cm³/10 min -> 37,0 cm³/10 min) festzustellen. Von diesem Compound werden weiterhin GPC-Messungen durchgeführt, um zu beurteilen, wie gut die Stabilisierung im Vergleich zu den zuvor betrachteten Säurefängern und Inhibitoren ist.

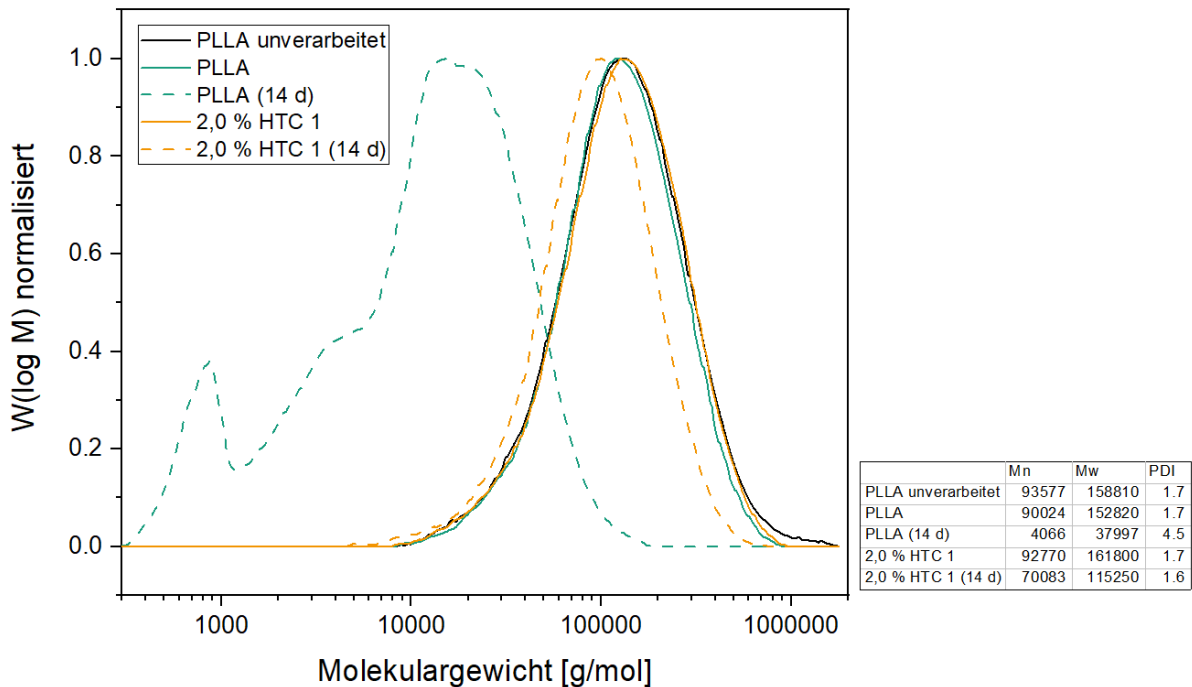


Abbildung 47: Molekulargewichtsverteilung der mit HTC 1 stabilisierten PLLA Compounds

In Abbildung 47 sind die Molekulargewichtsverteilungen der mit Calciumhydroxalzit (HTC 1) stabilisierten Compounds im Vergleich zu reinem PLLA aufgetragen. Nach zwei Wochen wird eine Molekulargewichtsreduktion von ca. 25 %, bezogen auf M_n und M_w , gemessen. Diese Werte sind vergleichbar mit der Stabilisierungswirkung des Natriumphytats aus dem vorherigen Abschnitt. Auch bei Betrachtung der mechanischen Eigenschaften (E-Modul: ~ 3800 MPa; Zugfestigkeit: ~ 66 MPa; Bruchdehnung: ~ 5,6 %) und der thermischen Eigenschaften (Kristallisationsgrad: ~ 8 %) der Compounds treten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Compounds auf. Jedoch ergibt sich durch die Zugabe von Natriumphytat eine starke gelb-bräunliche Verfärbung des ansonsten transparenten PLLA-Granulats, während die Granulate des Compounds mit Hydroxalzit (HTC 1) von transparent zu weiß werden.

4.2.2.3. Charakterisierung der Säurefänger zum Verständnis des Stabilisierungsmechanismus

Die verschiedenen Hydrolysealterungen ergeben, dass durch die Zugabe eines Säurefängers die Hydrolysestabilität signifikant verbessert wird. Es zeigt sich, dass die Stabilisierungswirkung

stark von der Art des Säurefängers abhängig ist. Ara et al.^[160] stellten fest, dass die Degradationsrate vom pH-Wert verschiedener calciumbasierter Zusätze abhängt. Im Folgenden soll untersucht werden, ob auch für die in dieser Arbeit eingesetzten Additive ein solcher Zusammenhang festzustellen ist. Dafür wurde je ein Gramm der zuvor verwendeten Additive in 100 ml VE-Wasser gelöst/dispersiert und anschließend für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wird der pH-Wert des Wassers bestimmt.

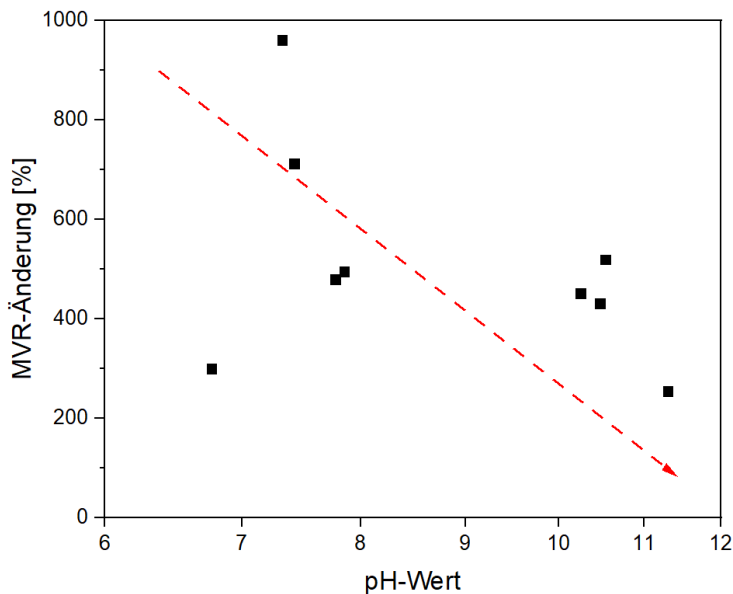


Abbildung 48: Änderung des MVR-Werts über den pH-Wert

In Abbildung 48 ist die prozentuale Änderung des MVR-Werts nach zwei Wochen Wasserlagerung über den pH-Wert der Additiv/Wasser-Dispersion bzw. -Lösung aufgetragen. Bei einem steigenden pH-Wert des Säureregulators ist tendenziell eine Reduktion des MVR-Anstiegs zu beobachten. Festzuhalten bleibt, dass es eine signifikante Anzahl an Ausreißern gibt, welche eine Korrelation nur bedingt erlauben. So liegen teilweise geringe Stabilisierungsunterschiede zwischen Säureregulatoren mit hohen pH-Unterschieden. Zudem zeigen Additive mit einem vergleichsweise niedrigen pH-Wert teilweise hohe Stabilisierungseffekte. Hierfür gibt es verschiedene Ursachen. So ist die Betrachtung des MVR-Anstiegs nur eine indirekte Beurteilung der Stabilisierungseffizienz, da der Anstieg häufig vom Startwert beeinflusst wird und der MVR keine lineare Korrelation zum Molekulargewicht aufweist (vgl. Abbildung 31). Eine weitere Ungenauigkeit liegt in der Messung des pH-Werts. So zeigen manche Säureregulatoren eine gute Löslichkeit, während andere wiederum unlöslich sind und sich teilweise unzureichend dispersieren lassen, was wiederum die Genauigkeit der Messung beeinflusst. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die gewählten Modellversuche nur bedingt auf den realen Anwendungsfall übertragbar sind. So hängt die Verträglichkeit von

Säureregulator und Polymer in der Kunststoffschmelze bei der Verarbeitung und später im Kunststoffgranulat von verschiedenen Parametern ab. Des Weiteren gibt es auch unterschiedliche Löslichkeiten und Verteilungen in Abhängigkeit der Verträglichkeit von Additiv und Polymer. Zusätzlich müssen Partikelgröße bzw. Agglomeratbildung berücksichtigt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine bedingte Korrelation zwischen pH-Wert des Säureregulators und der Stabilisierungswirkung gegeben ist, was darauf schließen lässt, dass der stabilisierende Effekt auf eine säureregulierende Wirkung zurückzuführen ist. Die tatsächliche Stabilisierungseffizienz einzelner Additive hängt allerdings zusätzlich von weiteren Faktoren wie Verträglichkeit, Partikelgröße oder Partikelverteilung im Polymer ab.

4.2.2.4. Untersuchung von Feuchteregulatoren als Hydrolysestabilisatoren

Neben dem Einsatz von Säureregulatoren wird über den Einsatz von Feuchteregulatoren auf die zweite Komponente des hydrolytischen Abbaus eingewirkt. Durch die Zugabe von Feuchteregulatoren soll die in das Material eindringende Feuchtigkeit gebunden werden, sodass diese nicht mit den Polymerketten reagiert. Zur Gruppe der Feuchteregulatoren zählen unter anderem Silicagel (SiO_2) sowie Molsiebe bzw. Zeolithe. Da in der Literatur bereits beschrieben wurde, dass viele Zeolithe einen thermischen Abbau von PLA induzieren,^[164, 165] engt dies die Auswahl ein. Weiterhin müssen die Additive pulverförmig vorliegen, um eine Einarbeitung im Doppelschneckenextruder zu ermöglichen. Anhand dieser Kriterien wurden verschiedene Feuchteregulatoren ausgewählt und in PLLA eincompoundiert.

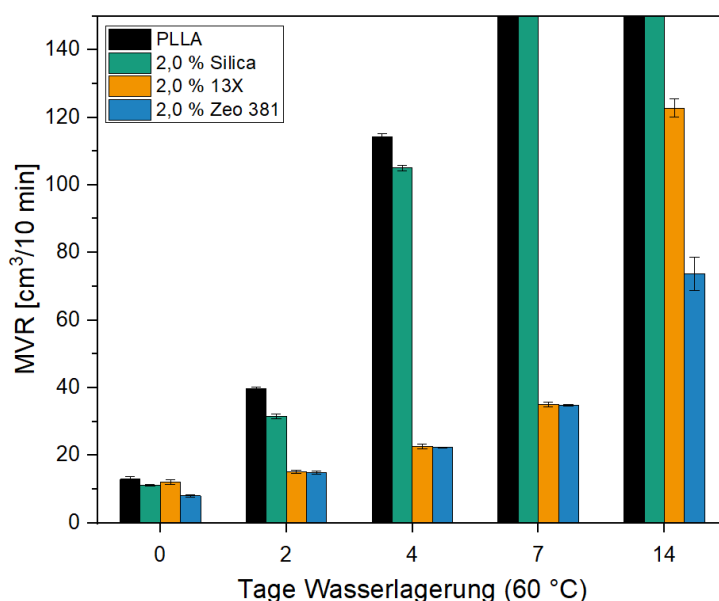


Abbildung 49: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Feuchteregulatoren)

In Abbildung 49 sind die MVR-Werte während der Wasserlagerung der Compounds mit Feuchtereulatoren dargestellt. Bei Betrachtung der Ausgangswerte ist zu erkennen, dass für das Silica und die Zeolithe (13X und Zeo 381) eine Stabilisierung während der Verarbeitung stattfindet. Im Verlauf der Wasserlagerung zeigt sich, dass durch die Zugabe des Silicas keine Stabilisierung gegen Hydrolyse erreicht wird. Vergleichbar zu unstabilierten PLLA liegt der Anstieg des MVR nach zwei Tagen bei ca. 200 % ($11,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 31,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach vier Tagen bei ca. 850 % ($\rightarrow 105 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Bei längerer Alterung ist, wie für das unstabilierte PLLA, kein belastbarer MVR-Wert zu messen. Durch Zugabe der Zeolithe ist eine Stabilisierung gegen den hydrolytischen Abbau festzustellen. Bei Zugabe des 13X ist nach zwei Tagen ein Anstieg des MVR um 25 % ($12,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 15,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) zu messen. Auch nach vier Tagen (+90 %; $22,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und sieben Tagen (+190 %; $35,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) ist noch eine deutliche Stabilisierung zu beobachten. Erst nach 14 Tagen steigt der MVR-Wert ggü. dem ungealterten Material stark an. Hier liegt der Wert bereits ca. 900 % ($123 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) über dem Startwert. Beim zweiten Zeolith ist die Stabilisierungswirkung etwas niedriger. Zwar liegen die absoluten Werte auf dem Niveau des 13X, auf Grund des reduzierten Ausgangswerts ist dennoch von einer geringeren Stabilisierungswirkung auszugehen. So beträgt der Anstieg des MVR-Werts 85 % nach zwei Tagen, 180 % nach vier Tagen und 335 % nach sieben Tagen. Erst bei einer Alterungsdauer von 14 Wochen kommt es zu einer Angleichung des prozentualen MVR-Anstiegs. Unter Berücksichtigung der Annahme, dass die Aufnahmekapazitäten des Zeoliths begrenzt sind, eine Diffusion von Feuchtigkeit in das Material über einen längeren Zeitraum stattfindet, war zu erwarten, dass die Stabilisierungswirkung im Laufe der Alterung abnimmt. Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Säurefängern ist festzustellen, dass die Stabilisierungswirkung sichtlich geringer ausfällt. Um dies zu verifizieren, werden von dem Compound mit der Zeolith-Type 13X GPC-Messungen durchgeführt.

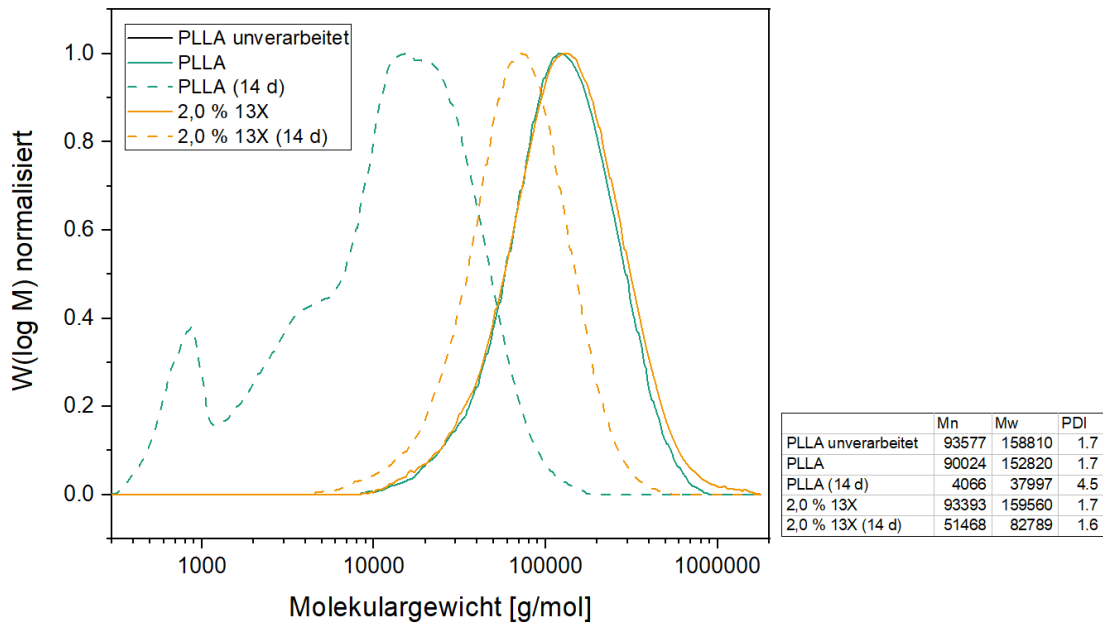


Abbildung 50: Molekulargewichtsverteilung der mit Zeolith 13X stabilisierten PLLA Compounds

In Abbildung 50 sind die Molekulargewichtsverteilungen der mit 13X stabilisierten Compounds vor und nach der Alterung ggü. dem unstabilisierten PLLA aufgetragen. Wie aus den MVR-Werten zu schließen, ist eine leichte Stabilisierung während der Verarbeitung festzustellen. Durch die Hydrolysealterung kommt es zu einem Molekulargewichtsverlust des stabilisierten PLLA von ca. 45 % (M_n und M_w). Im Vergleich zum unstabilisierten Material ist dies eine erhebliche Verbesserung und bestätigt die hydrolysestabilisierende Wirkung des 13X. Setzt man diese Werte ins Verhältnis zu den zuvor betrachteten Stabilisatoren zeigt sich jedoch, dass mit dem 13X eine deutlich geringere Stabilisierungswirkung erreicht wird. So zeigen die Inhibitoren einen Molekulargewichtsverlust von nur 10 % und die Säureregulatoren von 25 %. Überraschend ist weiterhin, dass zwar durch die Zugabe des Zeoliths/Molekularsieb eine Stabilisierung erzielt wird, die Zugabe von Silicagel hingegen zu keiner Stabilisierung führt.

Um zu untersuchen, inwieweit eine Feuchtereulation tatsächlich für die Stabilisierung der mit Zeolithen additvierten Compounds der maßgebende Faktor ist, wird die Feuchteaufnahme der Compounds ermittelt. Dazu werden Compounds mit drei unterschiedlichen Zeolith-Gehalten betrachtet (1, 2 und 4 %). Die Granulate der Compounds werden für vier Tage bei 60 °C in Wasser gelagert und anschließend an der Luft getrocknet, damit die Oberflächenfeuchtigkeit auf den Granulaten verdunstet. Der Feuchtegehalt wird über ein 2-stufiges Messprogramm ermittelt. Zu Beginn wird 15 Minuten bei 120 °C getrocknet, um die Feuchtigkeit aus dem Polymer zu bekommen, anschließend für 25 Minuten bei 160 °C, um mögliches Kristallwasser aus den Zeolithen zu bestimmen (vgl. TGA-Daten in Abbildung 52). Es ist zu erwarten, dass die Gesamtfeuchte bei allen vier Compounds identisch ist, bei dem ersten Schritt bis 120 °C, jedoch

mit steigendem Zeolith-Gehalt sinken sollte. Dies wäre ein Indikator dafür, dass die Zeolithe tatsächlich für eine Regulation des Feuchtegehalts im Compound sorgen und so gegen hydrolytischen Abbau stabilisieren.

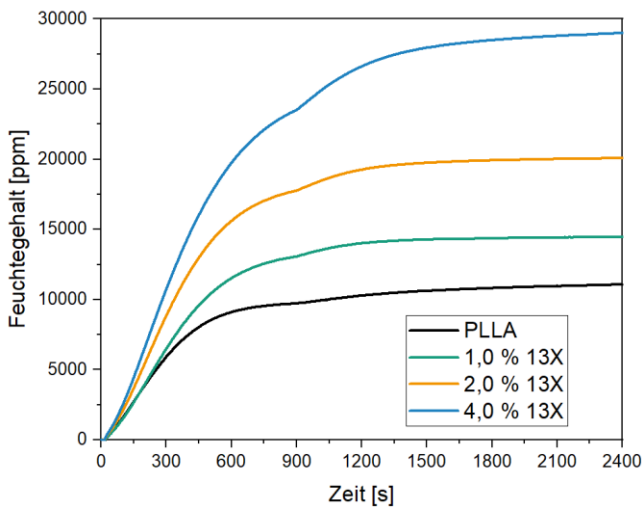


Abbildung 51: Einfluss des Zeolith-Gehalts auf die Feuchteaufnahme der PLLA Compounds

In Abbildung 51 wird die Feuchteabgabe über die Messdauer dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die zuvor aufgestellte Hypothese keine Bestätigung findet. Durch die Zugabe des Zeoliths kommt es sowohl zu einer deutlichen Zunahme des Feuchtegehalts im ersten Trocknungsschritt als auch beim Gesamtfeuchtegehalt. Bei Zugabe von 1 % Zeolith steigt der Feuchtegehalt um ca. 0,35 % an (1,1 – 1,45 %). Bei weiterer Zugabe steigt der Gesamtfeuchtegehalts auf 2,0 % (2 % Zeolith) bzw. 2,85 % (4 % Zeolith). Vereinfacht lässt sich sagen, dass mit jedem Prozent Zeolith die Feuchteaufnahme des Compounds um 0,4 bis 0,5 % ansteigt. Dies ist überraschend, da anhand der Eigenschaften des eingesetzten Zeoliths ein solcher Anstieg nicht zu erwarten wäre. Anhand der technischen Datenblätter sowie der TGA-Messungen (Abbildung 52) wäre mit einer Feuchteaufnahme von ca. 33 % der Zeolithmenge zu rechnen (25 % Masseverlust des konditionierten Zeoliths). Die höhere Feuchteaufnahme ist mutmaßlich auf die hydrophilen Eigenschaften des Zeolith 13X zurückzuführen.^[164]

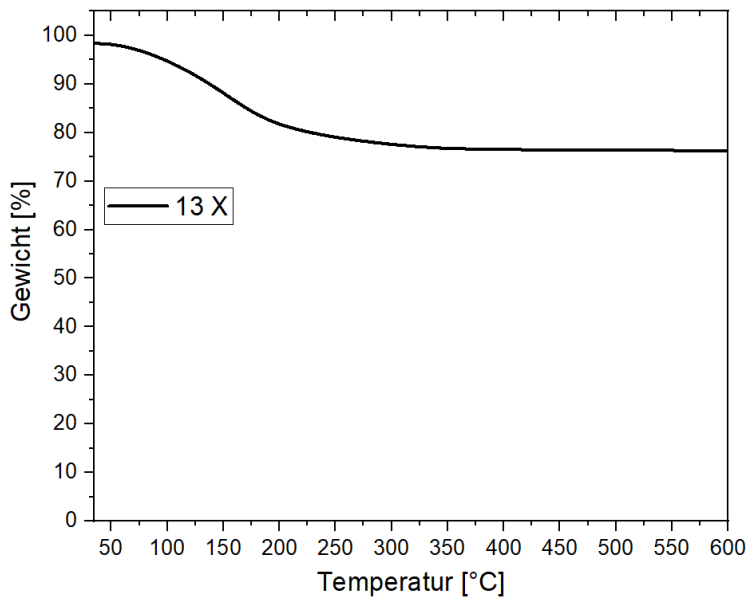


Abbildung 52: TGA-Kurve eines konditionierten Zeolith 13X

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass mit Hilfe von Feuchteregulatoren keine Stabilisierung des PLLA zu bewirken ist. Zwar kommt es zu einer Aufnahme der Feuchtigkeit durch den Regulator, der Feuchtegehalt in der Matrix dagegen wird nicht positiv beeinflusst, sondern es wird weiter Feuchtigkeit aus dem Umgebungsmedium aufgenommen. Weiterhin zeigt sich, dass die Menge an aufgenommener Feuchtigkeit nur bedingt einen Einfluss auf den hydrolytischen Abbau hat. Hydrolysetests mit 1, 2 und 4 % 13X in PLLA beweisen, dass trotz erhöhter Feuchteaufnahme (vgl. Abbildung 51) eine verbesserte Stabilisierung mit steigendem Zeolith-Gehalt erreicht wird. Dies ist dem säureregulierenden Effekt der Zeolithe zuzuschreiben.^[125]

4.2.3. Hydrolysestabilisierung durch Additivkombinationen

4.2.3.1. Untersuchung der Kombination von Inhibitor (PolyU) und Säureregulator

Die zuvor durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass zwei Stabilisatorklassen identifiziert wurden, welche hydrolysestabilisierend in PLA wirken. Während durch die Zugabe der Inhibitoren eine Abreaktion der katalysierend wirkenden Carboxyl-Gruppen und der in den Kunststoff dringenden Feuchtigkeit bewirkt wird, führt die Zugabe der Säureregulatoren für eine stabilisierende Wirkung durch die Wechselwirkung mit dem sauren Hydrolysekatalysator. Die Zugabe der Inhibitoren erzielt allgemein eine bessere Hydrolysestabilisierung, damit einhergehend ergeben sich jedoch eine Reihe negativer Auswirkungen auf die Compounds. So verschlechtern sich die thermischen Eigenschaften, was Auswirkungen auf die Dauergebrauchstemperatur hat. Dadurch wird ein Einsatz in technischen Anwendungen

deutlich erschwert. Weiterhin sind einige der Inhibitoren schädlich für Mensch und Umwelt und daher die Anwendungsgebiete eingeschränkt. Zudem sind die Inhibitoren höherpreisig, was das Compound verteuert und wirtschaftlich unattraktiv werden lässt, wobei die Aziridine einen geringeren Preiszuschlag aufweisen als polymere Carbodiimide. Durch Säureregulatoren werden die negativen Effekte nicht in dem Maße hervorgerufen, wobei durch diese allein keine vergleichbare Stabilisierung erreicht wird. Daher sollen im Folgenden beide Additivklassen kombiniert werden. Da Säureregulatoren die Hydrolyse des PLA verlangsamen, wird weiterhin angenommen, dass durch die Zugabe eben dieser auch die Hydrolyse des Inhibitors und damit der Additivverbrauch verlangsamt wird. Dadurch kommt es zu synergistischen Effekten und die Zugabemenge des Inhibitors kann reduziert werden.

In den folgenden Versuchen wird die Gesamtmenge der Additive mit 2 % gleich gehalten, um einen Vergleich zu den vorherigen Versuchen zu gewährleisten. Da der Anteil des Inhibitors reduziert werden soll, um die negativen Auswirkungen zu reduzieren, wird dieser in den Konzentrationen 0,5 und 1 % zugegeben. Als Säureregulator wird zum einen das Calciumhydroxalat (HTC 1) und zum anderen der Zeolith (13X) gewählt. Die Kombination von PolyU und einem Säureregulator wird im Folgenden als HSK (1 – mit HTC 1; 2 – mit 13X) abgekürzt. Die Zusammensetzung der einzelnen Hydrolysestabilisatorkombinationen (HSK) ist zudem dem Experimenterteil zu entnehmen.

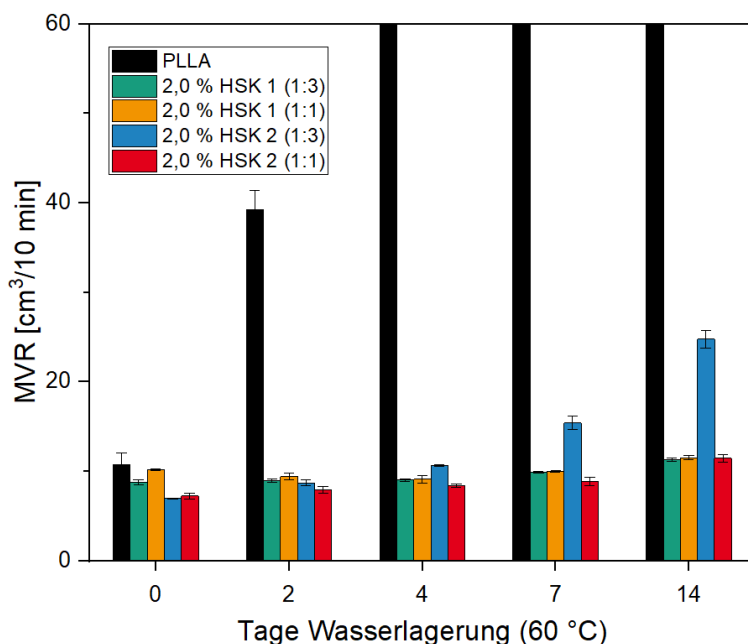


Abbildung 53: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + HSK)

In Abbildung 53 sind die MVR-Werte während der Wasserlagerung abgebildet. Zu erkennen ist, dass durch die Zugabe der HSK eine Stabilisierung während der Verarbeitung auftritt, diese

fällt bei HSK 2 etwas höher aus. Der verarbeitungsstabilisierende Effekt findet bereits bei Zugabe der Säureregulatoren allein statt, während das PolyU einen schwach negativen Effekt während der Verarbeitung bewirkt. Im Laufe der Alterung ergibt sich für das unstabilierte PLLA der erwartungsgemäß rasche Anstieg des MVR. So wird bereits nach zwei Tagen eine Vervierfachung des MVR-Werts gemessen. Der Anstieg ist vergleichbar mit Resultaten aus vorherigen Versuchsreihen. Beim Einsatz der Stabilisatorkombinationen zeigt sich, dass über die Wasserlagerung eine sehr gute Stabilisierung erreicht wird. Bei einem Verhältnis von 1:3 wird für HSK 1 erst nach sieben Tagen ein signifikanter Anstieg von ca. 10 % ($8,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 9,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) beobachtet. Auch nach 14 Tagen beträgt der Anstieg des MVR erst 30 % ($\rightarrow 11,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Bei einem Verhältnis von 1:1 ist ein erster Abbau nach 14 Tagen zu erkennen und beträgt ca. 15 % ($10,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 11,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Die zweite Kombination aus PolyU und 13X bewirkt eine etwas geringere Stabilisierungswirkung. Bei einem Verhältnis von 1:3 ist bereits nach vier Tagen ein 50-prozentiger Anstieg vom Ausgangswert festzustellen ($6,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 10,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Nach sieben Tagen beträgt dieser bereits 125 % ($\rightarrow 15,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach 14 Tagen mehr als 250 % ($24,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Dennoch liegen die MVR-Werte noch immer in einem niedrigen Bereich. Die Stabilisierung beim Verhältnis 1:1 ist noch einmal verbessert. So ist der Anstieg nach sieben Tagen erst bei 25 % ($7,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 8,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach 14 Tagen bei 60 % ($11,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$).

Im Vergleich zur Einzelbetrachtung der Additive lässt sich feststellen, dass durch die Kombination eine deutlich verbesserte Hydrolysestabilisierung zu erreichen ist. So zeigen 2 % des PolyU nach 14 Tagen einen Anstieg von 30 %, während 2 % des HTC 1 und des 13 X einen Anstieg um 250 % bzw. 900 % bewirken. Daraus lässt sich schließen, dass zwischen den beiden Stabilisatoren synergistische Effekte auftreten. Wäre dies nicht der Fall, wäre ein MVR-Anstieg im Bereich zwischen den beiden Additiven zu erwarten. Jedoch zeigt sich, dass der tatsächliche Anstieg des MVR bedeutend niedriger ist. Bei der Kombination von PolyU und HTC 1 liegt der Anstieg mit nur 0,5 % des PolyU auf einem vergleichbaren Niveau wie bei 2 % PolyU allein. Bei der Kombination mit 13X ist der Effekt etwas geringer, was auf Basis der Ergebnisse mit den Einzeladditiven zu erwarten ist. Auch hier bewirkt das 13X eine geringere Stabilisierungswirkung als das HTC 1. Um die Daten aus den MVR-Untersuchungen zu verifizieren, wurden weiterhin GPC-Messungen der Compounds mit einem 1:3 HSK-Verhältnis durchgeführt.

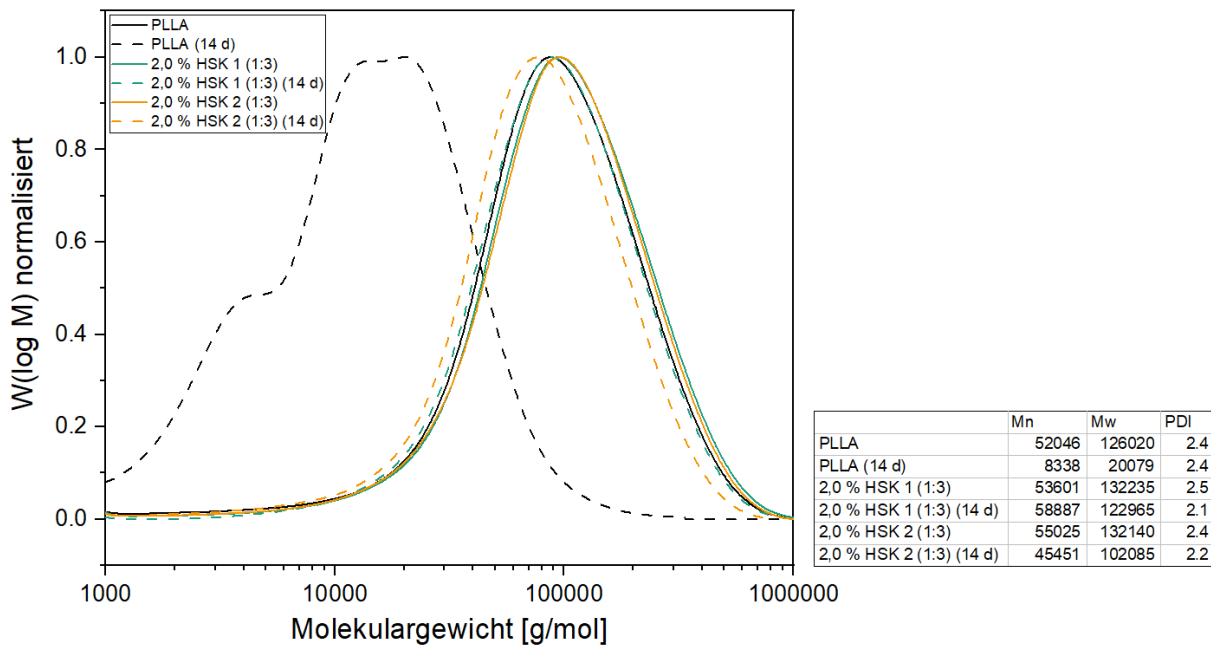


Abbildung 54: Molekulargewichtsverteilung der mit HSK stabilisierten PLLA Compounds

In Abbildung 54 sind die Molekulargewichtsverteilungen der mit den HSK stabilisierten PLLA Compounds dargestellt. Wie anhand der MVR-Daten zu erwarten, zeigen die stabilisierten Compounds zu Beginn ein etwas höheres Molekulargewicht als das ungestabilisierte PLLA. Ebenso zu erwarten ist der hohe Molekulargewichtsverlust nach der Hydrolysealterung des reinen PLLA. Dieser beträgt rund 85 % (M_w und M_n) und liegt damit im Bereich der vorherigen Untersuchungen. Zu beachten ist, dass in dieser GPC-Messreihe gegen einen anderen Standard gemessen wurde und die Werte daher geringer ausfallen als bei den vorherigen Versuchsreihen. Anhand der MVR-Daten ist dennoch davon auszugehen, dass das reale Molekulargewicht des PLLA vergleichbar mit den vorherigen Versuchsreihen ist. Das mit HSK 1 stabilisierte Compound zeigt bezogen auf M_w einen Rückgang von nur 7,5 % und damit weniger als die mit 2 % Inhibitor stabilisierten Compounds. Bezogen auf M_n ist nach zwei Wochen kein signifikanter Abbau festzustellen. Für das Compound mit HSK 2 beträgt die Reduktion ca. 20 %.

Abschließend lässt sich festhalten, dass durch die Kombination der beiden Stabilisatorkonzepte eine Stabilisierungswirkung erreicht wird, welche die Einzelkonzepte übertrifft. Nachfolgend soll betrachtet werden, ob auch die negativen Auswirkungen der Additive auf die thermische Stabilität bei der Verarbeitung und die thermischen Eigenschaften (Kristallisationsverhalten) ausgeglichen werden, um einen Einsatz des Compounds in technischen Anwendungen prinzipiell zu ermöglichen. Zur Betrachtung der Verarbeitungsstabilität werden analog zu Kapitel 4.1 Versuche am Mikrocompounder bei 190 °C durchgeführt.

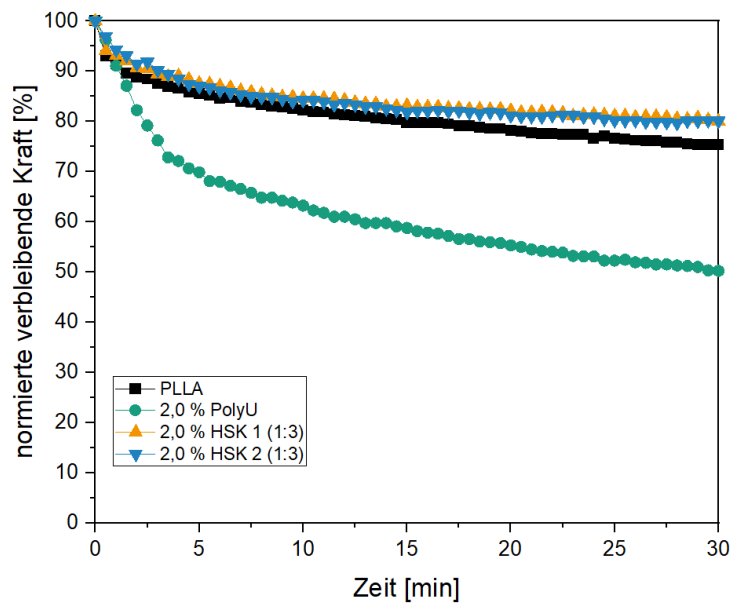


Abbildung 55: Kraftverläufe (normiert) mit verschiedenen Inhibitoren stabilisierter Compounds

In Abbildung 55 sind die normierten Kraftverläufe über eine 30-minütige Langzeitextrusion dargestellt. Das reine PLLA zeigt, wie bereits im Abschnitt zur Verarbeitungstabilisierung, einen hohen Krafterhalt von ca. 75 % über den gesamten Verarbeitungszeitraum. Durch die Zugabe von 2 % PolyU findet bereits zu Beginn der Extrusion eine deutliche Reduktion der normierten Kraft statt. Bereits nach fünf Minuten liegt die Kraft ca. 20 % unterhalb des unstabilisierten Materials. Das dies bei der Betrachtung der am Miniextruder compoundierter Materialien nicht in diesem Maße zu erkennen ist, kommt durch die niedrige Verweilzeit von 1,5 – 2 Minuten. Relevant wird es bei der Verarbeitung im industriellen Maßstab, da dort längere Verweilzeiten (bis zu fünf Minuten), bzw. mehrere Verarbeitungsschritte die Regel sind. Am Ende der 30 Minuten beträgt die Restkraft ca. 50 % und damit 25 % unterhalb des unstabilisierten Materials. Bei der Betrachtung der Compounds mit 2 % HSK ist ein vergleichbarer Verlauf zum unstabilisierten Material zu beobachten. Am Ende des Verarbeitungszeitraums scheint das Material sogar etwas stabiler und hat eine um 5 % höhere normierte Restkraft. Im Vergleich zum Compound mit 2 % PolyU ist die Verarbeitungstabilität deutlich verbessert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum einen der Anteil des bei der Verarbeitung auf Grund der Verunreinigungen (vgl. Kapitel 4.2.1) “schädlichen“ PolyU auf 0,5 % reduziert wird, und zum anderen an der verarbeitungstabilisierenden Wirkung der Säurefänger, welche bereits in den vorherigen Versuchsreihen mittels MVR und GPC gezeigt wurde.

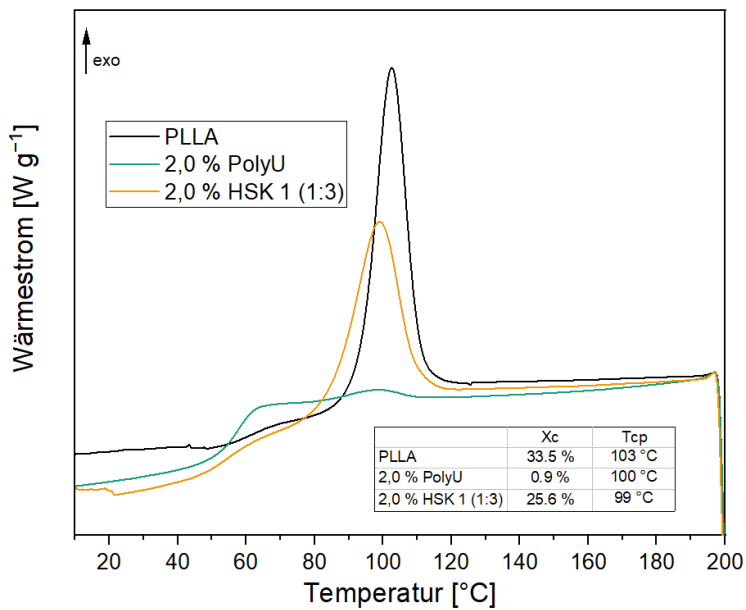


Abbildung 56: Abkühlkurven (10 K/min) der PLA Compounds mit Inhibitor(-kombination)

In Abbildung 56 sind die Abkühlkurven der versch. Compounds aus den DSC-Messungen dargestellt. Wie zuvor beschrieben, kommt es durch die Zugabe des PolyU zu einer Beeinträchtigung des Kristallisationsverhaltens, da durch die Inkompatibilität der Struktur des Additivs und des PLLA die Keimbildung gestört wird. In der Kombination mit dem Säurefänger reduziert sich der Anteil des PolyU und das Kristallisationsverhalten wird nur noch in geringerem Maße beeinträchtigt. Bei einer Kühlrate von 10 K/min erhöht sich der Kristallisationsgrad von 0,9 % auf 25,6 %. Die Kristallisationstemperatur reduziert sich um 1 °C, was als nicht signifikant anzusehen ist. Im Vergleich zum unadditivierten PLLA ist der Kristallisationsgrad nur um ca. 8 % (33,5 %) niedriger, bei einer um 4 °C niedrigeren Kristallisationstemperatur. Zwar ist auch bei der Kombination der Stabilisatoren das Kristallisationsverhalten ggü. dem unadditivierten PLLA leicht verschlechtert, die Beeinträchtigungen werden allerdings deutlich reduziert. Da auch das Kristallisationsverhalten von unadditiviertem PLLA noch zu gering ist, um den Einsatz in technischen Anwendungen zu ermöglichen, müssen im weiteren Verlauf zusätzliche Additive dem Compound zugegeben werden. Hier ist es für die thermischen Eigenschaften (Dauergebrauchstemperatur) vorteilhaft, wenn der Anteil an antinukleierend wirkenden Additiven möglichst gering ist.

Nachdem die Eigenschaften der Compounds betrachtet wurden, sollen die Hintergründe der synergistischen Effekte zwischen Inhibitor und Säureregulator untersucht werden. Dazu wird analog zu Kapitel 4.2.1 das Hydrolyseverhalten von PolyU betrachtet. Postuliert wird, dass durch die Zugabe des Säureregulators die Acidität, die in das PLA eingedrungenen Feuchte, reduziert und sich der Verbrauch des Inhibitors verlangsamt.

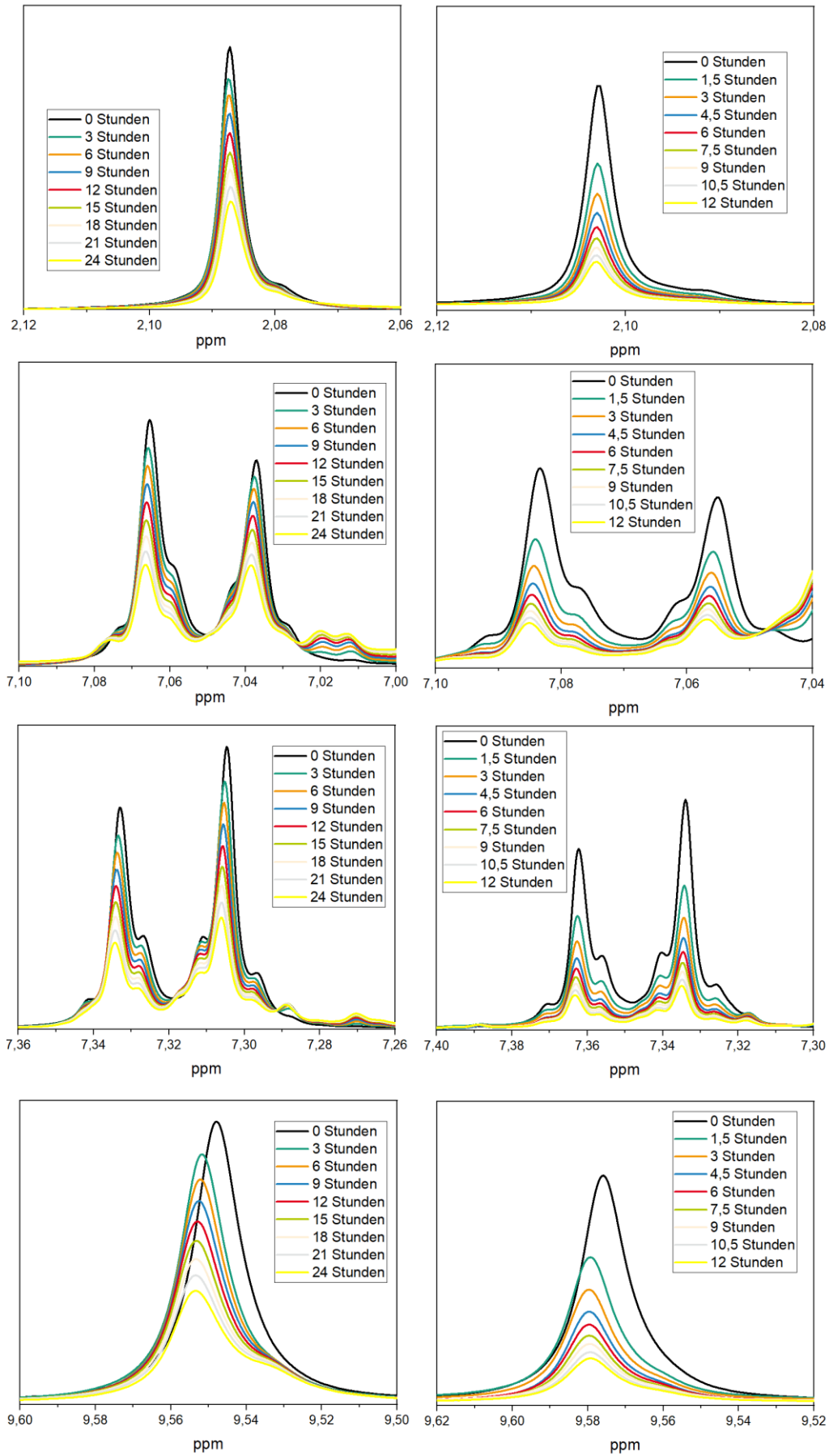


Abbildung 57: Veränderung der Hydrolyse des PolyU bei 60 °C in Abhängigkeit des pH-Werts (li. pH:7; re. pH:2,1)

Um dies näher zu testen, werden erneut ^1H -NMR-Spektren über mehrere Stunden bei zwei pH-Werten (2,1 und 7) aufgenommen. Die Reduktion des pH-Werts wird über die Zugabe von 90-prozentiger Milchsäurelösung zum VE-Wasser (~ 10 Vol%) realisiert. In Abbildung 57 sind die NMR-Spektren der einzelnen Signale dargestellt. Es werden die vier Signale, welche in den vorhergehenden Versuchen als Indikator für einen Inhibitorverbrauch ermittelt wurden, verglichen. Auf der linken Seite werden die Spektren mit einem pH-Wert des Lagermediums von 7 abgebildet, auf der rechten Seite die mit pH-Wert 2,1. Bei dem reduzierten pH-Wert werden die Werte über 12 Stunden (mit Abständen von 1,5 Stunden) aufgenommen. Beim Vergleich der Signale bei den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ist zu erkennen, dass die Proben, die bei einem geringeren pH-Wert hydrolysiert werden, einen deutlich beschleunigten Abbau zeigen. So verringert sich die Signalintensität bei dem Aziridin-Signal (2,1 ppm (oberste Reihe)) bereits nach drei Stunden, bei reduziertem pH-Wert auf weniger als die Hälfte. Bei der Probe mit pH 7 ist nach drei Stunden die Reduktion der Signalintensität gering. Erst nach über 15 Stunden stellt sich eine vergleichbare Signalreduktion ein. Bei den weiteren Signalen der Protonen am Benzolring (7,1 und 7,3 ppm) und der Amino-Gruppe (9,5 ppm) ist dieser Trend ebenfalls zu beobachten.

Weiterhin ist auffällig, dass bei der Betrachtung des pH 7 der Abbau des Additivs scheinbar über den gesamten Zeitraum gleichmäßig verläuft. Bei reduziertem pH-Wert hingegen scheint besonders zu Beginn des Beobachtungszeitraums ein starker Abbau stattzufinden, während es im späteren Verlauf nur noch zu geringeren Änderungen kommt. Dies spricht dafür, dass bei reduziertem pH-Wert das Additivs bedeutend schneller verbraucht wird, während bei höherem pH-Wert, äquivalent zu der Zugabe eines Säureregulators, dieser langsamer und gleichmäßiger abläuft.

Abschließend lässt sich festhalten, dass durch die Zugabe eines Säureregulators der Verbrauch des Inhibitors signifikant verlangsamt wird. Dadurch wirkt der Inhibitor auch bei fortgeschrittener Alterung noch stabilisierend und realisiert so eine bessere Hydrolysestabilisierung als bei alleiniger Zugabe. Von anderer Seite betrachtet, kann der Anteil des Hydrolyseinhibitors reduziert werden, ohne Einbußen bzgl. der Hydrolysestabilität in Kauf nehmen zu müssen. Dies wirkt sich vorteilhaft auf das Verarbeitungsverhalten, die thermischen Eigenschaften sowie die Wirtschaftlichkeit der Compounds aus.

4.2.3.2. Untersuchung verschiedener Konzentrationen/Verhältnisse von PolyU und Calcium-Hydrotalcit

Nachdem gezeigt wurde, dass durch die Kombination eines PolyU mit einem Calcium-Hydrotalcit (HTC 1) synergistische Effekte bei der Hydrolysestabilisierung erzielt werden, wird der Fokus auf eine Optimierung des Additivsystems gelegt. Ziel ist es hierbei zu untersuchen, mit welchen Konzentrationen und Verhältnissen des PolyU und des HTC 1 eine optimale Hydrolysestabilisierung erreicht wird. Dies ist relevant, um den Anteil der Additive zu reduzieren und die Wirtschaftlichkeit des Compounds zu verbessern. Zudem werden negative Effekte auf die Compouneigenschaften minimiert.

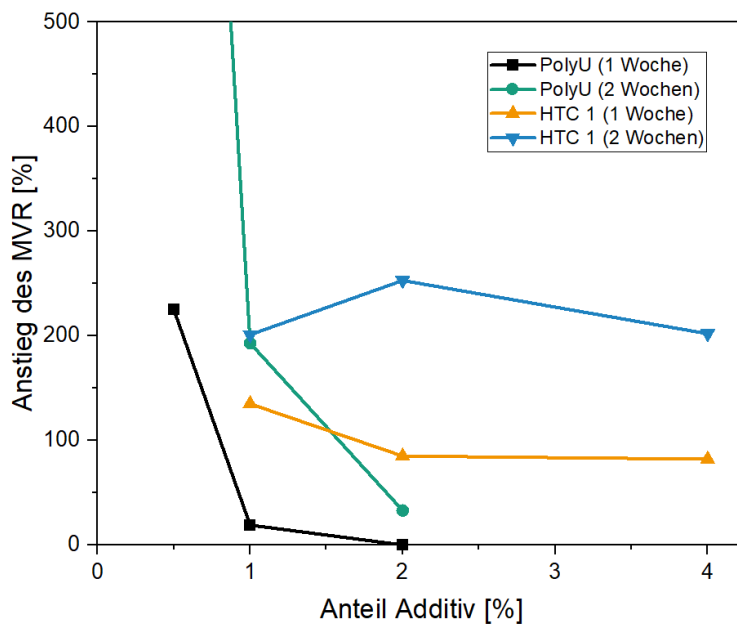


Abbildung 58: Einfluss des Additivgehalts auf den MVR-Anstieg

In Abbildung 58 sind die prozentualen Veränderungen des MVR in Abhängigkeit der Additivkonzentration nach 1- bzw. 2-wöchiger Lagerung dargestellt. Zu Beginn werden Inhibitor (PolyU) und der Säurefänger (HTC) allein betrachtet. Auffällig ist, dass das PolyU eine überproportional starke Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Bei Zugabe von 0,5 % Additiv steigt der MVR-Wert nach einer Woche bereits auf über 200 % und nach zwei Wochen liegt der Anstieg jenseits von 1000 %. Bei der Zugabe von 1 % Additiv verringert sich der MVR-Anstieg nach einer Woche auf unter 20 %. Dennoch zeigt sich, dass der Verbrauch des Additivs schnell voranschreitet und bereits nach zwei Wochen ein Anstieg von über 200 % erreicht wird. Ab diesem Zeitpunkt ist davon auszugehen, dass das Additiv weitestgehend verbraucht ist und der schnelle Anstieg des MVR-Werts sich fortsetzt. Bei einer weiteren Verdopplung der Zugabemenge ist auch nach zwei Wochen noch eine gute Stabilisierung vorhanden (30 % Anstieg), wobei in weiteren Versuchen festgestellt wurde, dass nach drei Wochen der Anstieg

bereits mehr als 500 % beträgt. Da das PolyU als Hydrolyseinhibitor mit der Feuchtigkeit und den Carboxyl-Gruppen abreagiert, ist dieses Verhalten zu erwarten und wird auch bei anderen Hydrolyseinhibitoren, wie z. B. den Carbodiimiden, beobachtet.^[97]

Die Säureregulatoren zeigen hingegen ein gegensätzliches Verhalten. Bei Konzentrationen im Bereich von 1 – 4 % lässt sich keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit feststellen. Nach einer Woche liegt der MVR-Anstieg für alle drei Konzentrationen bei ca. 100 % und nach zwei Wochen bei ca. 200 %. Zwar sind geringe Abweichungen untereinander zu beobachten, ein eindeutiger Trend lässt sich nicht feststellen und es ist davon auszugehen, dass die Schwankungen im Bereich der Messgenauigkeiten liegen. Insbesondere bei höheren MVR-Werten fällt die Messgenauigkeit stark ab. Die Norm sieht für diesen Fall eine Änderung des Messablaufs vor,^[252] was auf Grund der Vergleichbarkeit jedoch nicht zielführend wäre.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Inhibitoren auf Grund ihres Mechanismus eine starke Konzentrationsabhängigkeit zeigen, während die Säurefänger dies nicht nahelegen. Für ein verbessertes Verständnis wird im Folgenden die Alterungszeit noch einmal signifikant verlängert (7 Wochen) und die Konzentration des Säurefängers bei gleichbleibendem PolyU-Gehalt variiert.

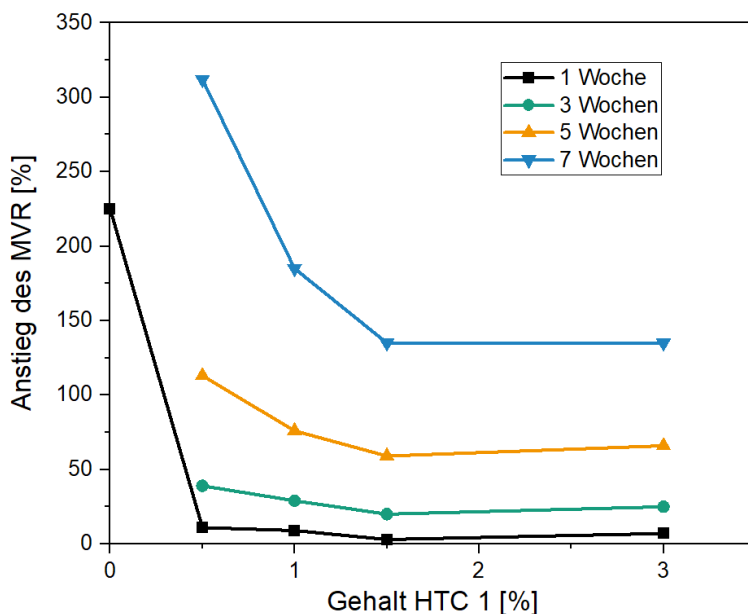


Abbildung 59: Einfluss des HTC 1 Anteils an der stabilisierenden Wirkung von 0,5 % PolyU

In Abbildung 59 werden die prozentualen Anstiege der MVR-Werte bei einer Alterung von bis zu sieben Wochen über den Hydrotalcit-Gehalt dargestellt. Nach einer Woche ist zu erkennen, dass ohne den Säurefänger das PolyU verbraucht wurde und der Anstieg bereits bei über 200 % liegt. Durch die Zugabe eines Säurefängers wird der MVR-Anstieg nach einer Woche nahezu

vollständig verhindert. Unabhängig der Konzentration von 0,5 – 3 % sind die Veränderungen im MVR-Wert minimal. Nach drei Wochen ist ein erster Trend zu identifizieren. Hier zeigt sich, dass durch die Erhöhung des Hydrotalcit-Gehalts eine Reduktion des MVR-Anstiegs erreicht wird. Bei 0,5 % HTC liegt der Anstieg bei 39 %, bei 1,0 % HTC bei 29 %, bei 1,5 % HTC bei 20 % und bei 3,0 % HTC bei 25 %. Überraschenderweise kommt es bei der Zugabe von 3,0 % HTC zu einer leichten Zunahme des MVR-Anstiegs, allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Unterschiede insgesamt gering und daher Messungenauigkeiten nicht auszuschließen sind. Der Trend, der nach drei Wochen zu beobachten war, verstärkt sich mit steigender Alterungszeit. Nach fünf Wochen wird deutlich, dass mit einem steigenden HTC-Gehalt eine bessere Stabilisierung erzielt wird (0,5 % - 113 %; 1,0 % - 76 %; 1,5 % - 59 %; 3,0 % - 66 %). Erst ab 3,0 % HTC stoppt der Trend und bringt keine weitere Verbesserung. Dies bestätigt sich bei zwei weiteren Wochen Hydrolysealterung. Der Anstieg bei 1,5 und 3,0 % ist jeweils bei 135 %. Die Anstiege liegen noch einmal unterhalb derer für 1,0 % (185 %) und 0,5 % (300 %).

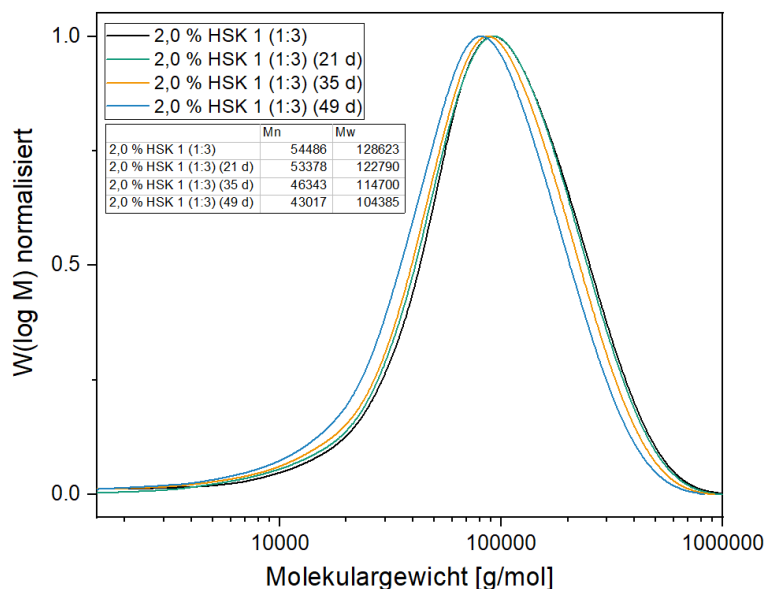


Abbildung 60: Molekulargewichtsverteilung im Verlauf der 7-wöchigen Wasserlagerung (60°C)

In Abbildung 60 sind die Molekulargewichtsverteilungen von hydrolysestabilisiertem PLLA im Verlauf der siebenwöchigen Alterung dargestellt. Auch nach sieben Wochen sind noch hohe Molekulargewichte zu beobachten. So beträgt die Molekulargewichtsreduktion nach drei Wochen weniger als 5 %, nach fünf Wochen knapp über 10 % und nach sieben Wochen ca. 20 %. Damit lassen sich die MVR-Ergebnisse verifizieren, welche auch nach sieben Wochen in der Wasserlagerung eine gute Stabilität der Polymerketten indizieren.

Abschließend ist festzuhalten, dass in Kombination mit dem PolyU der HTC-Gehalt eine signifikante Rolle bzgl. der Stabilisierung bei längeren Alterungszeiten spielt. Bei geringen

Konzentrationen bis 1,5 % erhöht sich mit steigendem HTC-Gehalt die Hydrolysestabilisierung. Eine weitere Steigerung auf 3,0 % HTC-Gehalt realisiert keine weitere Verbesserung. Dies passt größtenteils zu den Ergebnissen, die nur mit HTC 1 erzielt wurden. Hier offenbart sich ebenfalls, dass eine starke Erhöhung des Stabilisatoranteils auf 4,0 % keinen weiteren Effekt bringt. Eine Reduktion des HTC-Gehalts ist jedoch mit einer Abnahme der Stabilisierungswirkung verbunden. Einmal mehr bestätigt sich, wie stark die synergistischen Effekte der Kombination PolyU und Säurefänger/Hydrotalcit sind. Während ein halbes Prozent PolyU allein bereits nach kurzer Zeit (1 Woche) keine ausreichende Stabilisierungswirkung mehr bewirkt, wird durch die Zugabe des Säurefängers die Dauer der Stabilisierungswirkung um mehrere Wochen verlängert. So liegen die MVR-Werte mit der Kombination nach sieben Wochen noch deutlich unterhalb des Compounds mit 0,5 % PolyU nach einer Woche.

Nachdem im ersten Abschnitt der Einfluss des HTC-Gehalts bei gleichbleibendem PolyU-Anteil betrachtet wurde, wird im Folgenden der Einfluss des PolyU bei gleichbleibendem HTC-Gehalt evaluiert.

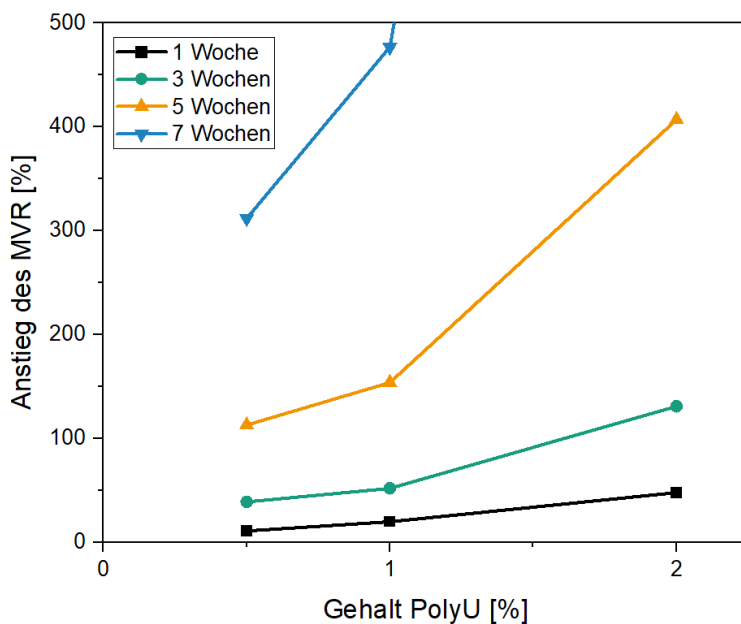


Abbildung 61: Einfluss des PolyU Anteils bei Zugabe von 0,5 % HTC 1

In Abbildung 61 ist dargestellt, wie sich der MVR prozentual bei steigendem PolyU-Anteil verändert. Bereits nach einer Woche Hydrolysealterung zeigt sich, dass mit steigendem Anteil an PolyU der Anstieg des MVR-Werts merklich zunimmt. Bei 0,5 % PolyU befindet sich dieser noch bei 11 %, bei 1,0 % PolyU bereits bei 20 % und bei 2,0 % PolyU bei 48 %. Mit fortschreitender Alterung verstärkt sich dieser Trend weiter. So liegt der MVR-Anstieg für 0,5 % PolyU nach drei Wochen erst bei 39 %, bei 2,0 % PolyU bereits bei 131 %. Mit Verlängerung der Alterung auf fünf Wochen (0,5 % - 113 %; 1,0 % - 150 %; 2,0 % - 400 %) bzw. sieben

Wochen (0,5 % - 300 %; 1,0 % - 500 %; 2,0 % - 2000 %) kommt es zu einer weiteren Verstärkung dieses Trends. Dies ist gegensätzlich zu den Ergebnissen, die anhand der Daten aus Abbildung 58 zu erwarten gewesen wären. Dort zeigte sich, dass sich mit einem steigenden Anteil an Hydrolyseinhibitor die Stabilisierungswirkung verbessert. Daher ist es überraschend, dass in Kombination mit dem Säurefänger ein hoher Anteil an PolyU negative Auswirkungen auf die Hydrolysestabilität hat. Zu berücksichtigen ist, dass im Vergleich zu den Compounds ohne Hydrotalcit die Stabilisierungswirkung bei 2,0 % PolyU + 0,5 % HTC dennoch signifikant höher ist als bei 2,0 % PolyU allein. Nach drei Wochen liegt der MVR-Anstieg bei 131 % (mit 0,5 % HTC) bzw. bei 450 % (ohne HTC). Es ist daher davon auszugehen, dass neben der Stabilisierung durch das PolyU weitere Effekte auftreten, welche negative Auswirkungen auf die Hydrolysestabilität haben. Durch die Zugabe des Säurefängers scheinen diese Effekte unterdrückt zu werden. Da davon ausgegangen wird, dass die verbesserte Stabilisierung der Kombination aus PolyU und Säurefänger auf einen langsameren Verbrauch des PolyU zurückzuführen ist, wird angenommen, dass die Abbauprodukte, welche bei der Reaktion des PolyU mit der Feuchtigkeit oder der Carboxyl-Endgruppen entstehen, einen negativen Einfluss auf die Hydrolysestabilität bewirken. Nach Schema 5 handelt es sich bei diesen um Carbonsäuren bzw. Amine, welche wiederum katalytisch in der Hydrolyse wirken.^[143, 253] Daraus ist zu folgern, dass in Kombination mit Säurefängern eine Erhöhung des PolyU-Anteils allein zu keiner Verbesserung der Hydrolysestabilisierung führt. Im Folgenden wird betrachtet, wie sich die Steigerung des PolyU-Gehalts auswirkt, wenn der Hydrotalcit-Anteil in gleichem Maße mit erhöht wird, sodass ein 1:1 Verhältnis von PolyU zu HTC beibehalten wird.

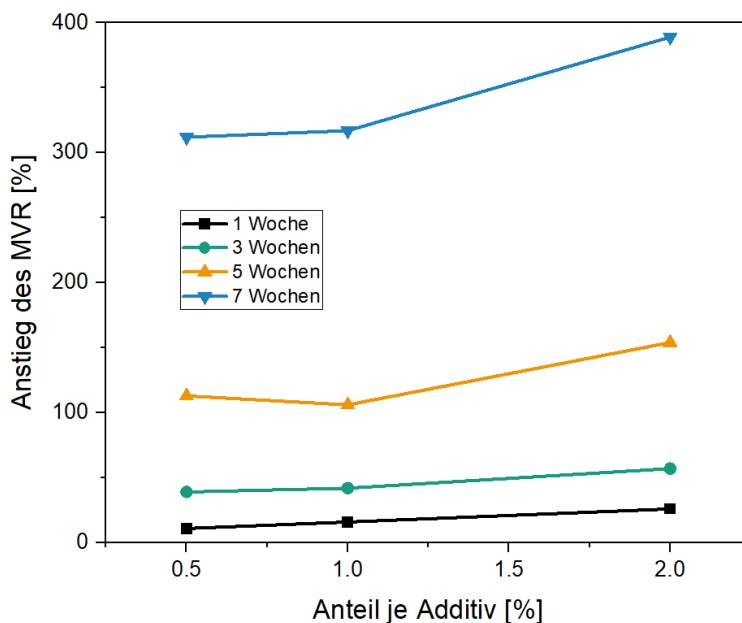


Abbildung 62: Einfluss des Additivgehalts bei 1:1 Verhältnis von PolyU und HTC

In Abbildung 62 sind die prozentualen Anstiege der MVR-Werte in Abhängigkeit der zugegebenen Additivmenge dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einem steigenden Anteil der Additive zu Beginn der Alterung eine geringe Erhöhung des prozentualen MVR-Werts zu beobachten ist. Nach einer Woche liegt der prozentuale Anstieg bei 0,5 % PolyU bzw. HTC bei 11 %, bei je 1,0 % Additiv bei 16 % und bei je 2,0 % bei 26 %. Nach drei Wochen Alterung liegen die Werte bei 39 % (0,5 %), 42 % (1,0 %) und 57 % (2,0 %). Ab einem Alterungszeitraum von fünf Wochen zeigen sich deutlichere Unterschiede zwischen je 0,5 % und je 2,0 % Additivzugabe. Die Anstiege liegen bei 113 % (0,5 %) und 154 % (2,0 %) und nach sieben Wochen bei 312 % (0,5 %) bzw. 389 % (2,0 %). So zeigt sich entgegen den Erwartungen, dass die Steigerung der Additivzugabe zu keiner Verbesserung in der Hydrolysestabilisierung führt. Während die Erhöhung der Additivmenge auf je 1,0 % keinen signifikanten Effekt ggü. je 0,5 % bringt, kommt es bei je 2,0 % zu einer erkennbaren Verschlechterung der Stabilisierungswirkung. Dies deckt sich teilweise mit den Erkenntnissen aus Abbildung 61, wo zu erkennen war, dass eine Erhöhung des PolyU-Anteils negative Auswirkungen hat. Die Erhöhung des Hydrotalcit-Anteils sollte dagegen keinen Einfluss haben. Die Auswirkungen des steigenden PolyU-Anteils sind bei steigendem HTC-Anteil jedoch merklich geringer, was die Annahme, dass die Abbauprodukte die Hydrolysestabilisierung negativ beeinflussen, weiter bekräftigt, da durch den parallel steigenden Hydrotalcit-Anteil der PolyU-Abbau verlangsamt wird. So liegt der MVR-Anstieg nach 3 Wochen mit 2 % PolyU ohne HTC bei 450 %, mit 0,5 % HTC bei 131 % und mit 2 % HTC bei 57 %.

Abschließend lässt sich festhalten, dass bei Betrachtung der einzelnen Additive mit einem steigenden PolyU-Gehalt die Hydrolysestabilität verbessert wird, während eine Erhöhung des HTC-Gehalts im Bereich 1 % bis 4 % keine signifikante Verbesserung bringt. In der Kombination zeigt sich ein gegensätzliches Verhalten. Durch die Steigerung des HTC-Gehalts verbessert sich die Hydrolysestabilität bei unverändertem PolyU-Anteil. Wobei der Effekt mit steigendem HTC-Gehalt gegen einen Grenzwert läuft. Andersherum stellt sich heraus, dass mit steigendem PolyU-Anteil bei gleichbleibendem HTC-Gehalt die Stabilisierungswirkung geringer ausfällt. Im Falle einer gleichmäßigen Erhöhung beider Anteile ergeben sich nur geringe Effekte, mit der Tendenz einer verschlechterten Stabilisierungswirkung bei steigendem PolyU-Anteil. Nichtsdestotrotz führt die Kombination von PolyU und HTC bei hohem PolyU-Anteil zu einer deutlich besseren Hydrolysestabilität als bei PolyU allein. Das beobachtete Verhalten scheint die Annahme zu bekräftigen, dass der Synergismus aus PolyU und HTC auf einer Stabilisierung des PolyU beruht, da die beim "Verbrauch" des PolyU entstehenden Abbauprodukte die Hydrolysestabilität der Compounds negativ beeinträchtigen. Bei der Entwicklung einer optimalen Additivformulierung ist daher darauf zu achten, dass der PolyU-Anteil unter dem

HTC-Anteil liegt, um die synergistischen Effekte optimal zu nutzen. Ein Verhältnis von 1:3 hat sich hierbei als am effizientesten herausgestellt.

4.2.3.3. Untersuchung verschiedener Hydrotalcite/Carbonate in Kombination mit PolyU

Neben dem Calcium-Hydrotalcit gibt es weitere Arten von Hydrotalciten. Kommerziell verbreitet sind insbesondere die Magnesium-Hydrotalcite. Im Folgenden wird untersucht, wie die Stabilisierungswirkung von der Art des Hydrotalcit beeinflusst wird. So werden neben dem "reinen" Calcium-Hydrotalcit ein hydrophob modifiziertes Calcium-Hydrotalcit (> 3 % Calciumstearat) (HTC 2/HSK 3) sowie Magnesiumhydrotalcite verschiedener Hersteller verwendet (HTC 3 – 6). Das HTC 4/HSK 5 ist die kalzinierte (bei 300 °C gebrannt) Version des HTC 3/HSK 4. HTC 5 + 6/HSK 6 + 7 sind zwei Magnesium-Hydrotalcite verschiedener Hersteller. Alle verwendeten Magnesiumhydrotalcite weisen eine Beschichtung mit Calciumstearat auf. Die Betrachtung der Hydrotalcite findet nur in Kombination mit dem PolyU statt, dennoch werden die Additive analog zu den vorherigen Kapiteln charakterisiert.

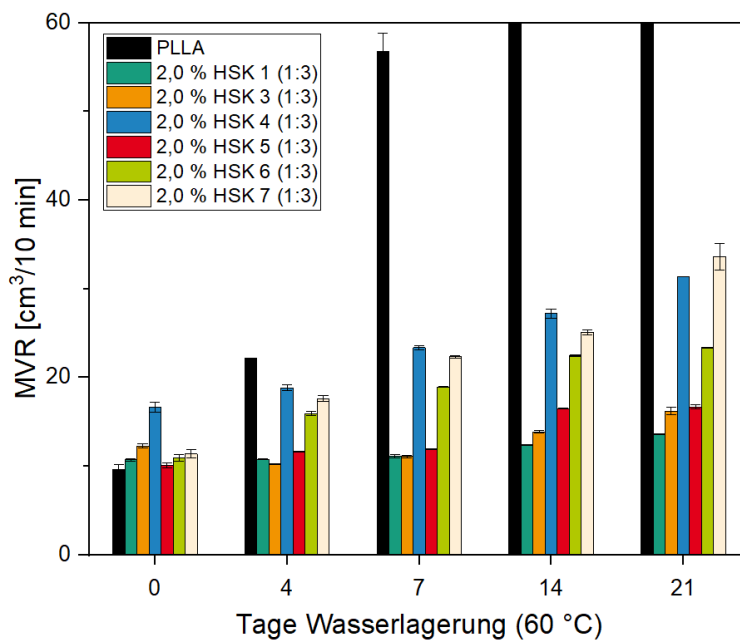


Abbildung 63: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + HSK (versch. HTC))

In Abbildung 63 sind die MVR-Werte für mit verschiedenen Hydrolysestabilisator-kombinationen additvierten Compounds während einer Wasserlagerung dargestellt. Variiert werden im Additivsystem nur der Säurefänger bzw. das Hydrotalcit. Bei Betrachtung der Ausgangswerte ist festzustellen, dass die Compounds einen vergleichbaren MVR-Wert (10 – 12 cm³/10 min) aufweisen. Einzig das Compound mit HSK 4 zeigt nach der Verarbeitung

einen erhöhten MVR-Wert (16,7 cm³/10 min). Auffällig ist, dass im Vergleich zu vorherigen Versuchsreihen die Kombination aus PolyU und Hydrotalcit keine Verbesserung der Verarbeitungsstabilität bringt. Zu erwähnen ist, dass ein PLLA aus einer anderen Charge verwendet wurde, was eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verarbeitungsverhalten ist. Zudem ergibt sich, dass der hydrolytische Abbau des unadditivierten PLLA etwas langsamer voranschreitet. So tritt erst nach vier Tagen eine Verdopplung des MVR-Werts auf und nach sieben Tagen ein Anstieg von 500 %. Bei unstabilisierte Compounds aus vorangegangenen Versuchsreihen ergab sich ein signifikant schnellerer Abbau. Es ist allerdings nicht davon auszugehen, dass eine spezifische Hydrolysestabilisierung durch den Materialhersteller vorgenommen wurde, da nach zwei Wochen der MVR nicht mehr im messbaren Bereich liegt, was für einen schnellen Abbau im weiteren Alterungsverlauf spricht. Bei Betrachtung der stabilisierten Compounds zeigt sich, dass die Compounds mit HSK 1 und HSK 3 den geringsten Anstieg im MVR aufweisen. Diese lagen nach drei Wochen bei 27 % (10,7 cm³/10 min -> 13,6 cm³/10 min) für HSK 1 und 32 % (12,3 cm³/10 min -> 16,2 cm³/10 min) für HSK 3. Bei beiden Stabilisatorkombinationen werden Calcium-Hydrotalcite verwendet (HTC 1 und 2), wobei letzterer eine hydrophobe Modifizierung aufweist. Die Modifizierung übt an dieser Stelle keinen signifikanten Effekt auf die Hydrolysestabilisierung aus. Im Vergleich zu den Calcium-Hydrotalciten zeigen die Magnesium-Hydrotalcite einen geringeren Stabilisierungseffekt. So kommt es beim Einsatz des HTC 3 (HSK 4) zu einem Anstieg des MVR-Werts von 88 % (16,7 cm³/10 min -> 31,3 cm³/10 min). Ein identisches Magnesium-Hydrotalcit in kalzinierter Form (HTC 4/HSK 5) bewirkte im Vergleich eine verbesserte Stabilisierungswirkung. Hier steigt der MVR nur um 65 % (10,1 cm³/10 min -> 16,7 cm³/10 min) an. Bei den weiteren mit Magnesium-Hydrotalcit stabilisierten Compounds ergibt sich ebenfalls ein höherer Anstieg der MVR-Werte. Bei der Zugabe von HTC 5 (HSK 6) ergibt sich ein Anstieg von 115 % (10,9 cm³/10 min -> 23,4 cm³/10 min), bei dem HTC 6 (HSK 7) ein Anstieg von 200 % (11,4 cm³/10 min -> 33,6 cm³/10 min).

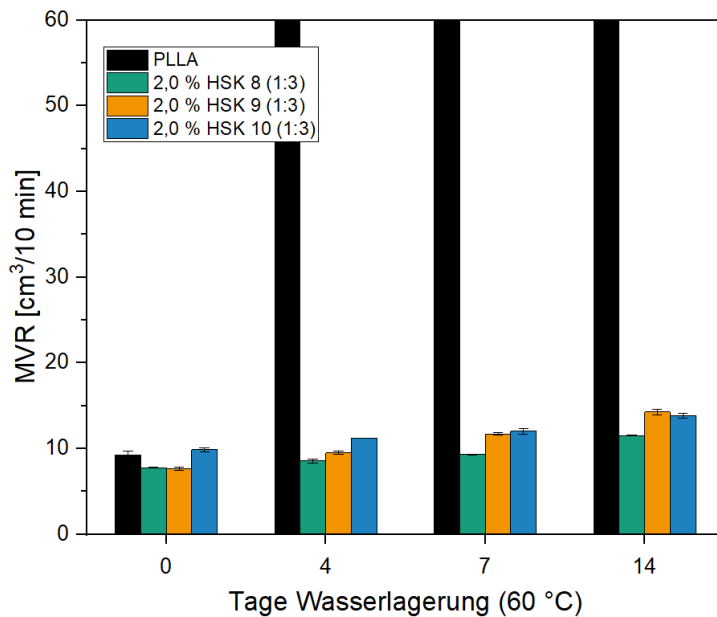


Abbildung 64: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + HSK (versch. Carbonate))

In Abbildung 64 sind die MVR-Werte während der Wasserlagerung bei Zugabe verschiedener Hydrolysestabilisatorkombinationen unter Verwendung von Carbonaten dargestellt. Analog zu den Hydrotalciten wird ein Calciumcarbonat (HSK 8) und ein Magnesiumcarbonat (HSK 9) untersucht. Weiterhin wird die natürlich vorkommende Kombination aus Calcium- und Magnesiumcarbonat (55 % Ca : 45 % Mg)(Dolomit / HSK 10) getestet. Wie bei den Hydrotalciten ist zu beobachten, dass das calciumbasierte Additiv eine höhere Stabilisierungswirkung aufweist. Der MVR-Anstieg beträgt 50 % (7,8 cm³/10 min -> 11,5 cm³/10 min), während bei dem Magnesiumcarbonat ein Anstieg von 85 % (7,7 cm³/10 min -> 14,3 cm³/10 min) gemessen wird. Für das Dolomit beträgt der Anstieg 40 % (9,9 cm³/10 min -> 13,9 cm³/10 min), was im Bereich der beiden einzelnen Carbonate liegt und auf Grund der Zusammensetzung aus Calcium- zu Magnesiumcarbonat zu erwarten ist.

Insgesamt ist festzuhalten, dass durch den Einsatz calciumbasierter Säureregulatoren eine höhere Stabilisierungswirkung erreicht wird, als dies bei magnesiumbasierten Säureregulatoren der Fall ist. Dies ist auf die höhere Basizität der calciumbasierten Säureregulatoren zurückzuführen.^[135, 254]

Wie zuvor bei der alleinigen Zugabe der Säurefänger soll erneut der Zusammenhang zwischen Basizität des Additivs und der Stabilisierungswirkung untersucht werden. Dazu wird das gleiche Vorgehen wie zuvor gewählt und der pH-Wert der Säurefänger über den MVR-Anstieg aufgetragen.

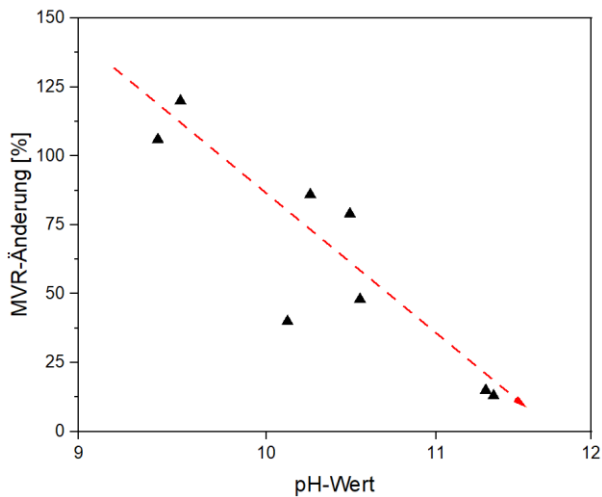


Abbildung 65: Änderung des MVR-Werts über den pH-Wert des Additivs

In Abbildung 65 sind die pH-Werte der verschiedenen Säureregulatoren über den MVR-Anstieg der Compounds mit Säureregulator und PolyU dargestellt. Ähnlich wie bei der Betrachtung in Abbildung 48, ist ebenfalls eine Korrelation zwischen pH-Wert des Säureregulators und des MVR-Anstiegs zu beobachten. Auffällig ist, dass eine deutlich bessere Korrelation als bei den vorherigen Untersuchungen zu erkennen ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in dieser Versuchsreihe nur Hydrotalcite und Carbonate betrachtet wurden, welche allesamt unlöslich im Wasser sind. Der einzige leichte Ausreißer ist der Dolomit mit pH 10,1 und 40 % Anstieg. Da es sich um eine Mischung aus Calcium- und Magnesiumcarbonat handelt, wäre es zu erwarten, dass der pH-Wert und der prozentuale Anstieg des MVR etwas höher ist. Insgesamt bestätigt sich, dass die Stabilisierungswirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des PLA auf eine Regulation des pH-Werts bzw. der Basizität der Additive zurückzuführen ist.^[160] Da das PolyU durch den säureregulierenden Effekt ebenso stabilisiert und der Verbrauch verlangsamt wird, sorgt die Kombination dieser beiden Additivgruppen für eine besonders hohe Stabilisierungswirkung, die den aktuell eingesetzten Carbodiimiden in PLA überlegen ist. Dies gilt nicht nur für die Hydrolysestabilisierung, sondern auch bei den thermischen Eigenschaften (Kristallisation) und bei der wirtschaftlichen Betrachtung.

4.2.4. Übertragung der Ergebnisse auf das PLA-Recycling

4.2.4.1. Nachstellen eines post-industriell Recyclings mittels Mehrfachextrusion

Neben der Betrachtung von PLA-Neuware ist unter Berücksichtigung des Kreislaufaspektes die Betrachtung der untersuchten Stabilisatoren in einem Rezyklat von Interesse. Von besonderer Bedeutung für technische Anwendungen sind die post-industriell Rezyklate. Dies sind

Materialströme, welche direkt aus der Produktion wieder in die Verarbeitung gelangen. Beispiele hierfür sind die Regranulierung von Angussabfällen, Ausschussteilen im Spritzguss oder die erneute Verarbeitung von Anfahrausschuss in der Extrusion. Diese werden häufig vom Verarbeiter direkt regranuliert und dem Prozess erneut zugeführt. Vorteilhaft ist die hohe Materialreinheit und die bekannte Herkunft des Rezyklats. Der Anteil an zurückgeführtem Granulat ist begrenzt, um negative Auswirkungen auf die Materialeigenschaften auszuschließen. Um dies nachzustellen, werden die Compounds einer Mehrfachextrusion unterzogen. Gegensätzlich zum industriellen Standardvorgehen, wird das Material nicht mit Neuware vermischt, sondern zu 100 % in der nächsten Extrusion eingesetzt. Dies ist nötig, um mögliche Effekte besser herauszuarbeiten, insbesondere da die thermische Belastung im Labormaßstab auf Grund der geringeren Verweilzeiten des Materials im Extruder geringer ist als im großtechnischen Maßstab.

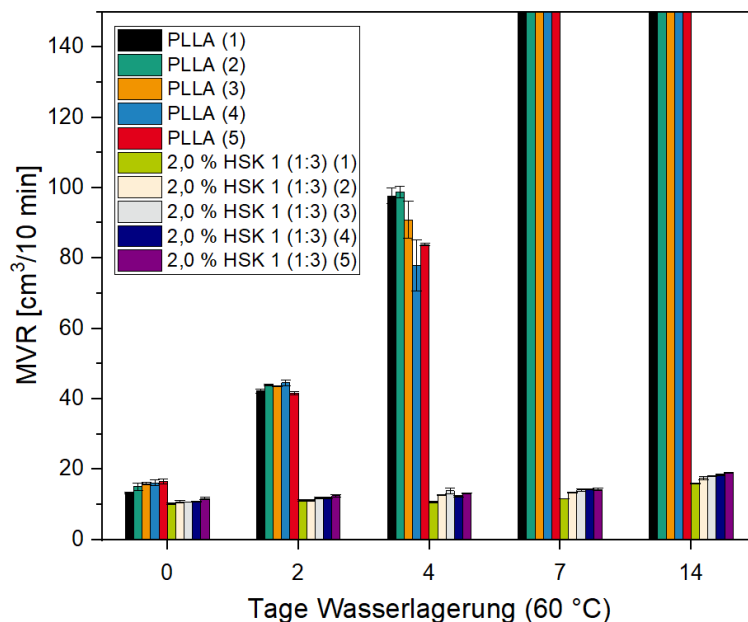


Abbildung 66: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Mehrfachextrusion)

In Abbildung 66 sind die MVR-Werte der mehrfachextrudierten Compounds während der Wasserlagerung dargestellt. Bei den MVR-Werten ist nach der Verarbeitung zu erkennen, dass durch die Extrusionzyklen der MVR-Wert mit jedem weiteren Zyklus ansteigt. Beim unstabilierten PLLA steigt der Wert von $13,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ auf $16,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, was einem Anstieg um 25 % entspricht. Das stabilisierte Material zeigt ebenfalls einen MVR-Anstieg, welcher mit ca. 15 % ($10,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min} - 11,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) etwas niedriger liegt. Dies weist darauf hin, dass es bei der Mehrfachextrusion neben dem hydrolytischen Abbau zu einem thermo-oxidativen Abbau kommt,^[91] welcher durch die eingesetzten Hydrolysestabilisatoren nicht inhibiert wird. Im Verlauf der Alterung ist für das unstabilierte Material keine

signifikante Veränderung in der Hydrolysestabilität zu beobachten. Bereits nach zwei Tagen ist der MVR-Wert für alle Compounds mehr als doppelt so hoch. Nach zwei weiteren Tagen verdoppeln sich die Werte erneut. Hier liegen die Werte der mehrfachextrudierten (3 - 5x) Compounds unter den Werten der ein- bzw. zweimal extrudierten Proben. Jedoch sind die MVR-Werte bereits in einem Bereich, in dem auf Grund niedrigmolekularer Ketten eine starke Streuung der Werte auftritt, weswegen die Veränderungen nicht als signifikant anzusehen sind. Nach einer Woche Alterung liegen alle Proben nicht mehr im messbaren Bereich. Dass die Anzahl der Extrusionszyklen keinen signifikanten Einfluss auf unstabilisiertes Material hat, war zu erwarten, da es während der Extrusion höchstens zu einer geringen Verkürzung der Ketten kommt. Das Ausgangsmolekulargewicht hat nur einen geringen Einfluss auf die Hydrolysestabilität,^[73] insbesondere da die Differenzen der ungealterten Materialien noch gering sind.

Die Betrachtung der hydrolysestabilisierten Compounds zeigt, dass diese im Beobachtungszeitraum erwartungsgemäß eine hohe Hydrolysestabilität aufweisen. Nach einer Woche in der Hydrolysealterung liegt der MVR-Anstieg für die Compounds in einem Bereich von 15 – 33 % (1. bzw. 4. Extrusion). Nach zwei Wochen befindet sich der Anstieg in einem Bereich von 56 – 71 % (1. bzw. 4. Extrusion). Bei Betrachtung des prozentualen Anstiegs über die zwei Wochen scheint es zu einem geringen Effekt in Abhängigkeit der Verarbeitungszyklen zu kommen. So ist der MVR-Anstieg von der ersten bis zur vierten Extrusion geringfügig höher als bei dem Compound mit einem Zyklus weniger. Für den fünften Zyklus dagegen unter den Werten der dritten und vierten Extrusion. Da sich die Anstiege der MVR-Werte in einem engen Bereich befinden, ist nicht davon auszugehen, dass mit zunehmenden Extrusionszyklen eine signifikante Verschlechterung der Stabilisierungswirkung eintritt.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass mit einer steigenden Anzahl an Verarbeitungsschritten der MVR-Wert auf Grund des thermo-oxidativen Abbaus der Polymerketten zunimmt. Auch die Zugabe der Hydrolysestabilisatorkombination verhindert einen Anstieg nicht. Um dies zu verhindern, müssten weitere Stabilisatoren hinzugegeben werden. Wobei sich in Kapitel 4.1.1 zeigte, dass ein signifikanter Effekt erst bei langen Verarbeitungszeiträumen von mehr als 20 Minuten auftritt, welche bei der Mehrfachextrusion unter den gewählten Bedingungen nicht erreicht werden. Untersuchungen zu Verweilzeit bzw. Verweilzeitverteilung mittels eines eingefärbten Granulats zeigen, dass bei den eingestellten Parametern das Material zwischen 1:15 Minuten und 3:15 Minuten im Extruder verbleibt, wobei die maximale Verfärbung im Bereich von ca. 1:40 Minuten bis 2:10 Minuten liegt. Insbesondere nach mehr als 2:45 Minuten ist nur noch eine geringe Verfärbung des Granulats zu beobachten, weswegen davon auszugehen ist, dass ein Großteil der Polymerketten der thermischen Belastung kürzer

ausgesetzt ist. Positiv festzuhalten ist, dass auch eine wiederholte Extrusion des hydrolysestabilisierten PLLA zu keiner signifikanten Reduktion der Stabilisierungswirkung in der Hydrolysealterung führt. Zu berücksichtigen bleibt, dass die Belastungen im eingesetzten Mini-Extruder (Labormaßstab) nur bedingt mit Industrieanlagen vergleichbar sind. Insbesondere die Verweilzeiten sind i.d.R. deutlich höher. Da sich nach fünf Zyklen im Labormaßstab noch keine signifikante Veränderung in der Hydrolysestabilisierung feststellen lässt, ist dennoch davon auszugehen, dass im industriellen Maßstab ein wiederholter Einsatz von Angussabfällen und Ausschuss möglich wäre. Insbesondere da diese nicht mit 100 % Anteil, sondern zusammen mit Neuware dem Prozess zugeführt werden.

4.2.4.2. Untersuchung eines Post-Consumer Recycling PLA

Während der Einsatz von post-industriell Rezyklaten den Optimalfall beim Rezyklateinsatz darstellt, ist es häufig der Fall, dass Materialströme unbekannter Herkunft zu einem Rezyklat verarbeitet und in neuen Anwendungen eingesetzt werden sollen. Insbesondere für den Einsatz in technischen Kunststoffen bedeutet dies eine besondere Herausforderung, da es sich bei einem Post-Consumer Rezyklat um ein Material aus verschiedenen Strömen mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien, Vorbelastungen und Verunreinigungen handelt. Um dies nachzustellen, wird auf ein PLA-Rezyklat zurückgegriffen, welches in einem externen Forschungsprojekt hergestellt wurde. Das Rezyklat enthält verschiedene Materialströme und wurde während der Compoundierung einer Schmelzefiltration unterzogen, um Verunreinigungen zu entfernen.^[255] Das rPLA wird mit verschiedenen Stabilisatoren bzw. Stabilisatorkombinationen verarbeitet, welche bereits in den vorherigen Untersuchungen gute Ergebnisse zeigten, insbesondere die Kombination aus PolyU und Hydrotalcite (HTC 1). Verglichen wird dies mit dem kommerziellen polymeren Carbodiimid (pCDI). Zudem wird ein epoxidischer Kettenverlängerer (KV) eingearbeitet, da bei Post-Consumer Rezyklaten häufig das Molekulargewicht reduziert ist.

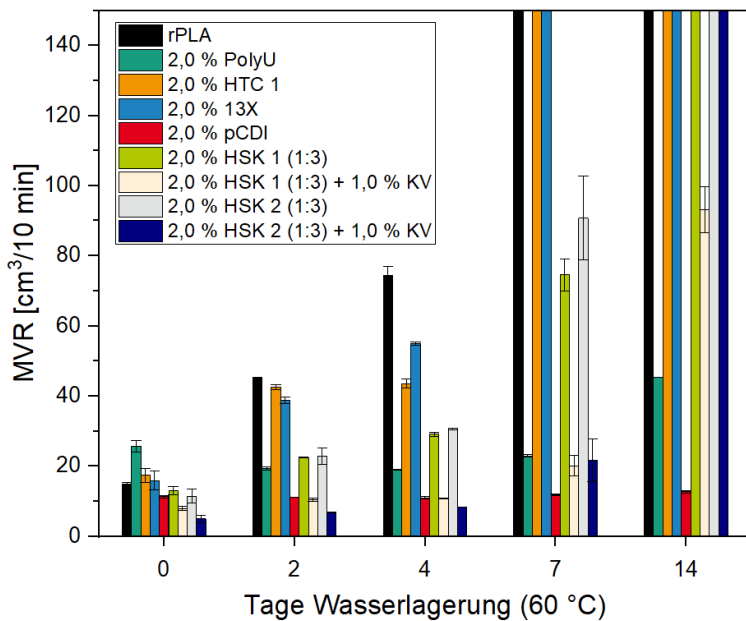


Abbildung 67: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLA-Rezyklat)

In Abbildung 67 sind die MVR-Werte der rPLA Compounds während der Hydrolysealterung dargestellt. Durch die Zugabe des PolyU kommt es zu einem Anstieg des MVR-Werts nach der Verarbeitung (25,6 cm³/10 min vs. 14,8 cm³/10 min (rPLA)). Bereits im Neeware-PLLA tritt ein geringer Anstieg des MVR-Werts durch das PolyU auf, der Einsatz des Rezyklats scheint diesen Effekt noch einmal zu verstärken. Bei der Zugabe der beiden Säurefänger (HTC 1, 13X) ist kein signifikanter Effekt nach der Verarbeitung festzustellen, während die Zugabe des polymeren Carbodiimids (pCDI) für eine Reduktion des MVR-Werts sorgt. Dies ist auf eine Kettenverlängerung durch Reaktion der Polymer-Endgruppen mit der funktionellen Carbodiimid-Gruppe zurückzuführen (vgl. Schema 7). Bei der Kombination von PolyU mit den Säurefängern ist hingegen keine Erhöhung des MVR-Werts zu beobachten, was sich mit den Ergebnissen aus vorherigen Kapiteln deckt. Die Zugabe des KV sorgt erwartungsgemäß für eine merkliche Reduktion des MVR-Werts.^[75] Das unstabilisierte rPLA zeigt die erwartete geringe Hydrolysestabilität. Bereits nach zwei Tagen verdreifacht sich der MVR-Wert (-> 45,3 cm³/10 min). Nach vier Tagen beträgt der Anstieg bereits 500 % (-> 74,5 cm³/10 min) und nach einer Woche ist kein belastbarer Wert zu messen. Während der Hydrolysealterung bewirkt die Zugabe des PolyU zu Beginn eine Reduktion des MVR-Werts (19,1 cm³/10 min nach 4 Tagen), bevor es im Laufe der Alterung zu einem Anstieg kommt. Es ist anzunehmen, dass der erhöhte Ausgangswert auf die thermische Belastung während der Messung zurückzuführen ist. Während der Alterung verbraucht sich das Additiv und die Effekte treten während der Messung nicht mehr auf. Ähnliches wurde in PLLA (Abbildung 29), wenn auch in geringerem Ausmaß, festgestellt. Insgesamt ergibt sich erwartungsgemäß eine gute Stabilisierung durch die Zugabe des PolyU. Nach zwei Wochen liegt der Anstieg bei ca. 75 % (45,3 cm³/10 min). Im

Vergleich zum kommerziellen pCDI zeigt sich, dass der Einsatz des PolyU im Post-Consumer Rezyklat keine verbesserte Stabilisierungswirkung bringt, wie sie noch beim PLLA im Vergleich zum pCDI festzustellen war. So liegt der Anstieg des MVR-Werts des Compounds mit pCDI nach zwei Wochen bei 15 % ($11,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 12,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und damit deutlich unterhalb des Compounds mit PolyU.

Bei der Zugabe von Säurefängern ist in einem Post-Consumer Rezyklat ein signifikant geringerer Stabilisierungseffekt zu beobachten. HTC 1 ($17,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 42,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und das 13X ($15,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 38,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) weisen bereits nach zwei Tagen Hydrolysealterung einen MVR-Anstieg von ca. 150 % auf. Im Laufe der Alterung kommt es weiter zu einem starken Anstieg des MVR. Während in Neuware eine Stabilisierung erreicht wird, welche mit dem pCDI vergleichbar ist, liegt im rPLA der Anstieg nach zwei Wochen bei mehreren tausend Prozent und es ist kein belastbarer Wert zu messen. Entsprechend ist auch bei der Kombination von PolyU und Säurefänger der synergistische Effekt zwischen beiden Additiven weniger ausgeprägt. Während in Neuware 2,0 % des HSK 1 Werte erzielte, welche mit 2,0 % PolyU vergleichbar sind, ist im Rezyklat der Anstieg nach zwei Tagen bei 72 % ($13,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 22,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Nach einer Woche beträgt der Anstieg bereits ca. 500 % ($\rightarrow 74,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach zwei Wochen ist die Viskosität so stark reduziert, dass kein Wert mehr messbar ist. Ähnliches gilt für die Kombination HSK 2. Da der Säurefänger wenig stabilisierend wirkt, wirkt nur das PolyU, wobei der Effekt auf Grund der niedrigen Zugabemenge (0,5 %) gering ist.

Durch die Zugabe eines Kettenverlängerers (KV) zu den Hydrolysestabilisatorkombinationen zeigt sich eine deutlich verbesserte Stabilisierungswirkung. So liegt der Anstieg des MVR-Werts für die Kombination von HSK 1 mit dem epoxidischen Kettenverlängerer nach zwei Tagen bei 31 % ($7,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 10,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$), nach sieben Tagen bei 155 % ($\rightarrow 20,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach 14 Tagen bei ca. 1000 % ($\rightarrow 93,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Diese Werte liegen unter den Werten der HSK-Compounds ohne Kettenverlängerer. Bei der Kombination von HSK 2 mit dem KV ist der Stabilisierungseffekt erwartungsgemäß etwas geringer, dennoch verbessert die Zugabe des KV die Stabilisierungswirkung signifikant. Dies ist überraschend, da sowohl in PLLA-Neuware als auch im rPLA die Zugabe des Kettenverlängerers allein keine Verbesserung der Hydrolysestabilität bringt. Der prozentuale Anstieg des MVR zeigt die gleichen Werte bei Zugabe von 1,0 % KV wie bei dem reinen rPLA. Daher wird angenommen, dass eine erhöhte Anzahl an Carboxyl-Endgruppen im rPLA zu einer geringeren Wirkung der Säurefänger führt. Aus der Literatur ist bekannt, dass das "normale" PLLA eine geringe Konzentration an Carboxyl-Endgruppen aufweist.^[75] Eine Reaktion des Kettenverlängerers mit einer rPLA-Endgruppe sorgt dafür, dass diese die Säurefänger nicht mehr negativ beeinflussen und die synergistischen

Effekte des PolyU mit dem Säurefänger besser zum Tragen kommen. So wird z. B. auch in der Patentliteratur für hydrolysestabilisiertes PBT der Einsatz von epoxidbasierten Systemen als Synergist für Hydrolyseinhibitoren wie die polymeren Carbodiimide beschrieben.^[256]

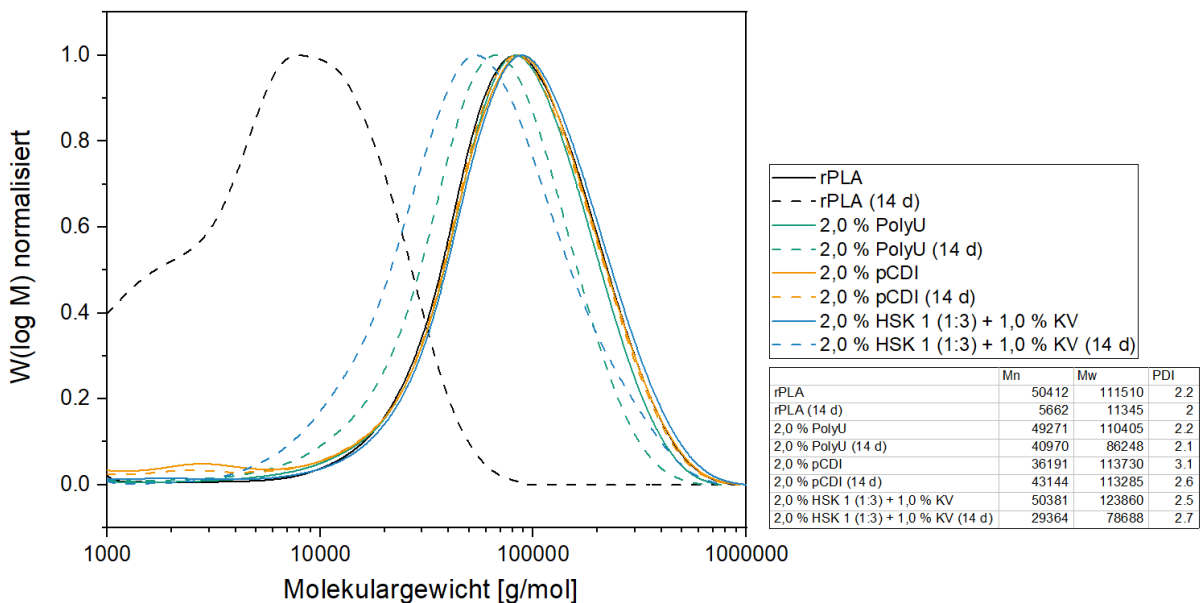


Abbildung 68: Molekulargewichtsverteilung der stabilisierten rPLA Compounds

In Abbildung 68 sind die Molekulargewichtsverteilungen der stabilisierten rPLA Compounds dargestellt. Die Ergebnisse aus den MVR-Messungen werden durch die GPC-Resultate weitestgehend bestätigt. Die Betrachtung des rPLA zeigt, dass sich das Molekulargewicht nach 14 Tagen um ca. 90 % reduziert. Die Zugabe des PolyU sowie die Kombination aus PolyU, Säurefänger und Kettenverlängerer bewirkt erwartungsgemäß eine Stabilisierung, wobei der Molekulargewichtsverlust noch immer bei ca. 20 % (PolyU) bzw. ca. 40 %, bezogen auf M_n und M_w , liegt. Damit befinden sich die Molekulargewichtsverluste merklich über denen in der PLLA-Neuware. Auffällig ist, dass bei der Betrachtung des Compounds mit pCDI ein deutlich reduziertes M_n zu Beginn der Messung zu beobachten ist, welcher im Verlauf der Alterung ansteigt. Da es sich bei dem pCDI um ein polymeres Additiv handelt, ist das Molekulargewicht so hoch, dass es im betrachteten Molekulargewichtsbereich mitberücksichtigt wird. Dies belegt auch die Verteilung, welche einen breiten Peak im Bereich von 2.000 – 5.000 g/mol aufweist. Dies entspricht den Angaben im Datenblatt, welches ein Molekulargewicht von ca. 3.000 g/mol angibt. Durch den Verbrauch des Additivs verschwindet der Peak bei der gealterten Probe und M_n wird nicht weiter verfälscht. Eine quantitative Betrachtung ist daher nicht möglich, der qualitative Vergleich der Kurven vor und nach der Alterung zeigt jedoch, dass es nur zu einem geringen Molekulargewichtsabbau und damit der höchsten Stabilisierungswirkung kommt.

Da angenommen wird, dass die Anzahl der Carboxyl-Endgruppen einen Einfluss auf die Stabilisierungswirkung hat, wird im Folgenden mittels $^1\text{H-NMR}$ die endständige Wiederholeinheit der Polymerkette untersucht.

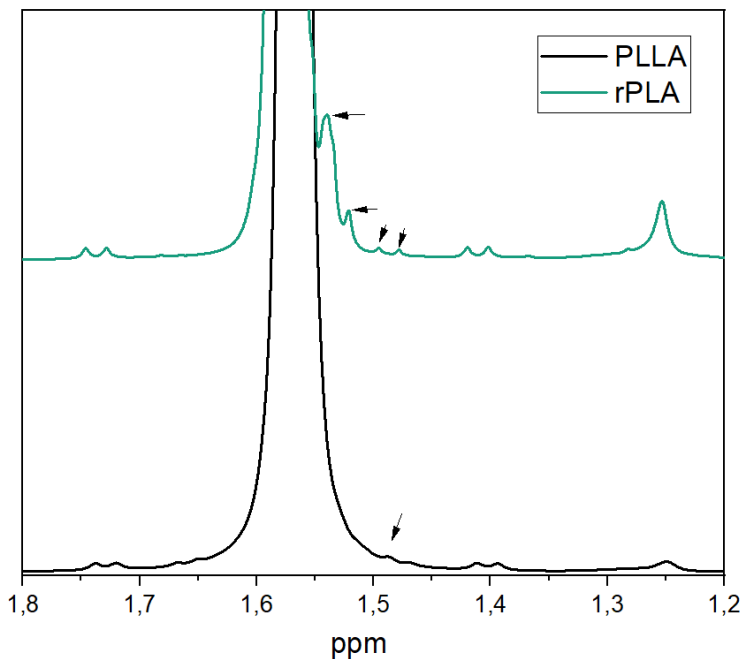


Abbildung 69: ^1H -Spektrum von PLLA und rPLA im Bereich der Methyl-Seitengruppe

Da eine direkte Identifikation der OH- bzw. COOH-Endgruppen mittels NMR kaum möglich ist, werden im Folgenden die Signale der endständigen Wiederholeinheit betrachtet. In Abhängigkeit von der Endgruppe sollte es zu unterschiedlichen Verschiebungen des Signals der Protonen der Wiederholeinheit kommen. Das Signal der Methyl-Seitenkette (1,6 ppm) verschiebt sich durch eine Carboxyl-Endgruppe zu 1,4 – 1,5 ppm und bei einer Hydroxyl-Endgruppe zu 1,2 – 1,3 ppm.^[257] In Abbildung 69 ist das ^1H -Spektrum der Neuware (unten) und des Rezyklats (oben) dargestellt. Bei beiden Typen ist bei 1,25 ppm ein Signal für die Hydroxyl-Endgruppe zu beobachten, wobei dieses bei dem Rezyklat deutlich ausgeprägter ist. Signale für Carboxyl-Endgruppen sind hingegen nur bei dem Rezyklat eindeutig zu identifizieren. Auf Grund der Herstellung der Neuware war dies zu erwarten,^[258] während bei dem Rezyklat durch vorherige thermische und hydrolytische Abbaureaktionen im gesamten Lebenszyklus sowie der Wiederaufbereitung zum Granulat Carboxyl-Endgruppen entstehen.^[13]

Da beide PLA-Typen ein vergleichbares Molekulargewicht aufweisen (GPC (M_n): 52.000 g/mol (PLA) vs. 50.400 g/mol (rPLA)), wären bei vergleichbaren Endgruppenkonzentrationen vergleichbare Signale zu erwarten. Die zusätzlichen abbaukatalysierend wirkenden Carboxyl-Endgruppen im rPLA sorgen daher zum einen für einen stärkeren Abbau des unstabilisierten

Materials (8.300 g/mol (PLLA (14 d)) vs. 5.700 g/mol (rPLA (14 d))) und zum anderen für die geringere Stabilisierungseffizienz der Säureregulatoren.

4.2.5. Übertragung der Erkenntnisse auf den Biokunststoff Polybutylensuccinat (PBS)

Ein weiterer Biokunststoff, der das Potential besitzt, petrobasierte Kunststoffe zu ersetzen, ist Polybutylensuccinat (PBS). Im Gegensatz zu PLA weist er eine geringere Festigkeit und Steifigkeit auf, besitzt dafür eine höhere Bruchdehnung und Schlagzähigkeit. Je nach Anwendung liefert der Einsatz von PBS Vorteile ggü. PLA. Daher wird PBS weniger als Substituent für Kunststoffe wie Polyamide und Polyester gehandelt, sondern für Polyolefine. Da auch PBS empfindlich ggü. hydrolytischem Abbau ist, müssen ebenfalls Additivsysteme eingesetzt werden, um einen Einsatz in "technischen" Anwendungen zu ermöglichen. Da in PLA einige vielversprechende Systeme (PolyU + HTC) zur Hydrolysestabilisierung erprobt wurden, sollen diese Erkenntnisse auf PBS übertragen werden.

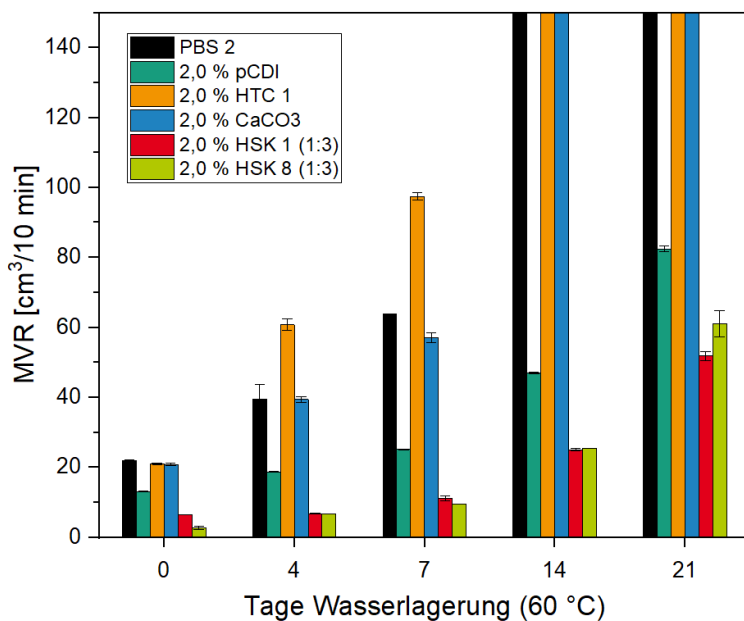


Abbildung 70: MVR-Werte während der Wasserlagerung stabilisierter PBS Compounds

In Abbildung 70 sind die MVR-Werte der PBS Compounds während der Wasserlagerung dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Säurefänger (HTC 1 und CaCO₃) keinen Einfluss auf die Verarbeitungstabilität haben. Durch die Zugabe des pCDI reduziert sich der MVR-Wert um 40 % (22,0 cm³/10 min -> 13,0 cm³/10 min). Bei der Zugabe von 2,0 % PolyU ist eine starke Reduktion der Schmelzefließfähigkeit zu beobachten. Während bei der Verarbeitung noch keine Änderungen in der Schmelzeviskosität festzustellen waren, kommt es während der Aufheizzeit

im MVR zu einer drastischen Reduktion der Fließfähigkeit, sodass bei den gewählten Bedingungen kein MVR-Wert aufgenommen werden konnte. Erst bei einer Erhöhung des Prüfgewichts von 10 kg auf über 30 kg wird ein Wert von $1,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ gemessen. Auf Grund dessen wird das Compound im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Es ist anzunehmen, dass der Anstieg auf starke Kettenverlängerung durch eine Reaktion des PolyU mit den Endgruppen des PBS zurückzuführen ist. Auch die Kombination von PolyU (0,5 %) mit einem Säurefänger (1,5 %) führt zu einer massiven Reduktion der Schmelzefließfähigkeit. Hier reduziert sich der MVR-Wert um 70 % ($22,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 6,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) (HSK 1) bzw. 87 % ($22,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 2,7 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) (HSK 8). Zudem reduziert sich der MVR während der Messung weiter. Das unstabilierte PBS zeigt erwartungsgemäß einen erheblichen Anstieg des MVR während der Alterung. Nach vier Tagen ist eine Verdopplung ($39,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach sieben Tagen eine Verdreifachung ($63,9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) des MVR-Werts zu beobachten. Nach 14 Tagen beträgt der Anstieg bereits 750 % ($189,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach drei Wochen ist kein belastbarer Wert zu messen. Im Vergleich mit den prozentualen Anstiegen des PLLA bei identischen Alterungsbedingungen verläuft der hydrolytische Abbau langsamer.

Bei der Zugabe des pCDI ist eine deutliche Stabilisierung der Schmelzeviskosität festzustellen. Nach einer Woche wird knapp eine Verdopplung ($13,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 25,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) des MVR-Werts erreicht. Nach einer weiteren Woche kommt es zu etwas weniger als einer weiteren Verdopplung ($\rightarrow 47,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Die Zugabe der beiden Säurefänger bewirkt hingegen keine Stabilisierung gegen den hydrolytischen Abbau. Nach vier Tagen wird bei beiden Compounds mehr als eine Verdopplung gemessen, wobei der Wert bei dem HTC 1 ggü. dem unstabilierten Compounds noch einmal erhöht ist ($60,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ vs. $39,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Dies setzt sich über den weiteren Alterungszeitraum fort. Es wird angenommen, dass der Einfluss von Carboxyl-Endgruppen, wie bereits beim rPLA, die Stabilisierungswirkung der Säurefänger beeinträchtigt. Auf Grund der Herstellung über eine Polykondensationsreaktion liegen, ggü. der Ringöffnungspolymerisation des PLLA, neben den Hydroxyl-Endgruppen ebenfalls Carboxyl-Endgruppen vor.^[28] Auf Grund der fehlenden Stabilisierungswirkung der Säurefänger sollten auch bei der Kombination aus PolyU und Säurefänger keine synergistischen Stabilisierungseffekte zu beobachten sein. Ein Vergleich mit 2,0 % PolyU ist auf Grund des Verhaltens während der Messung jedoch nicht möglich. Zudem ist eine Beurteilung des prozentualen Anstiegs der Compounds mit 0,5 % PolyU kaum möglich, da die Schmelzeviskosität während der Messung stark ansteigt. Die qualitative Betrachtung der gemessenen Werte legt nahe, dass es zu einer geringen Stabilisierung gegen den hydrolytischen Abbau durch das PolyU kommt.

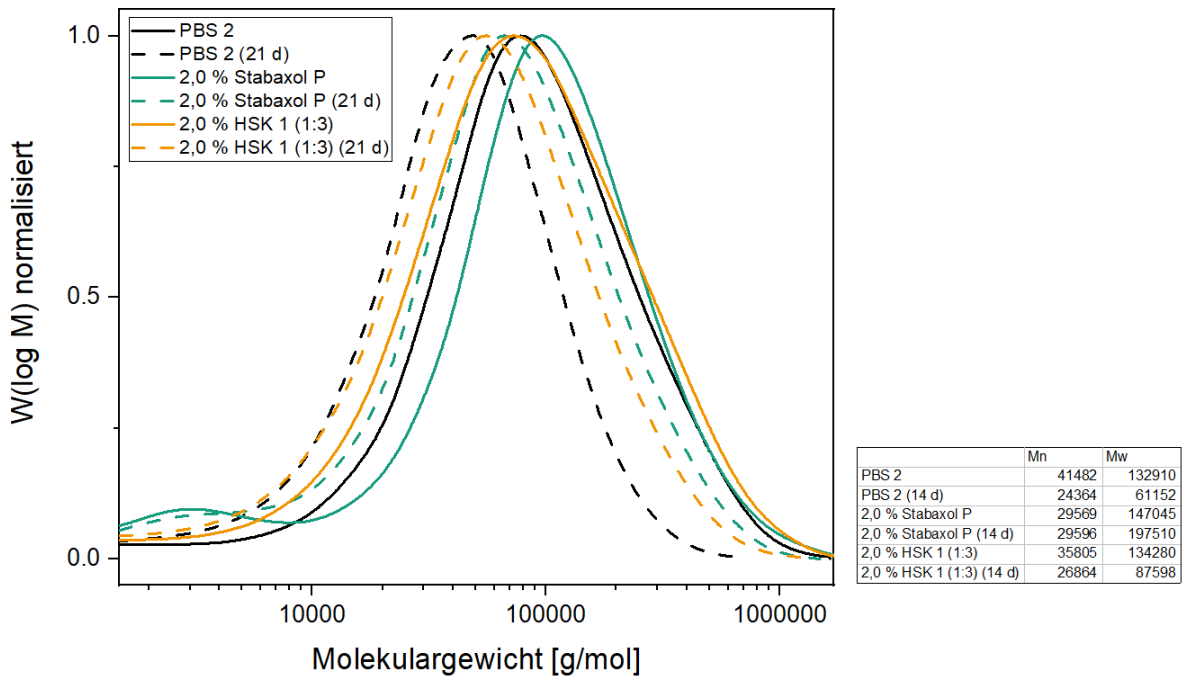


Abbildung 71: Molekulargewichtsverteilungen der gealterten PBS-Compounds

In Abbildung 71 sind die Molekulargewichtsverteilungen der PBS-Compounds vor und nach der Alterung dargestellt. Auffällig ist, dass bereits bei den Molekulargewichten der ungealterten Compounds erhebliche Unterschiede zu beobachten sind. So weist das Compound mit 2,0 % pCDI einen deutlich reduzierten M_n auf, was auf einen Peak zwischen 2000 – 4000 g/mol, ausgelöst durch das Additiv (vgl. Kapitel 4.2.4), zurückzuführen ist. Daher sind diese Werte nicht aussagekräftig. Das Compound mit 2,0 % HSK 1 zeigt einen breiteren Peak als bei dem unadditivierten PBS. Zudem sind die Molekulargewichte reduziert, was nur bedingt mit den MVR-Ergebnissen (Abbildung 70) zusammenpasst. Dies scheint zu bestätigen, dass es während der MVR-Messung noch zu einer starken Molekulargewichtsveränderung auf Grund der Reaktion des PolyU mit den Polymer-Endgruppen kommt.^[248] Die MVR-Werte sind daher nur bedingt aussagekräftig. Nach 21 Tagen in der Wasserlagerung ist erwartungsgemäß das Molekulargewicht deutlich reduziert. Für das unadditivierte PBS liegt die Reduktion bei ca. 40 % (bezogen auf M_n) bzw. ca. 50 % (M_w). Da durch die Abreaktion des pCDI während der Wasserlagerung^[75, 103] der Peak im niedermolekularen Bereich verschwindet, sind die Werte quantitativ nicht aussagekräftig. Dennoch ist anhand der qualitativen Betrachtung der Molekulargewichtsverteilungen eine Stabilisierung der Polymerketten zu erkennen. Für das Compound mit HSK 1 ergibt sich eine Reduktion des Molekulargewichts um 25 % bzw. 35 % (bezogen auf M_n und M_w). Wie auf Basis der MVR-Werte zu erwarten, ist eine geringe Stabilisierung durch die Hydrolysestabilisatorkombination zu beobachten. Ein ähnlich guter Effekt wie in PLLA kann nicht erzielt werden.

Um das unerwartete Aufschmelzverhalten des Compounds mit 2,0 % PolyU im MVR besser zu verstehen, werden in Abbildung 72 die DSC-Kurven der Compounds beim ersten Aufheizen und Abkühlen betrachtet.

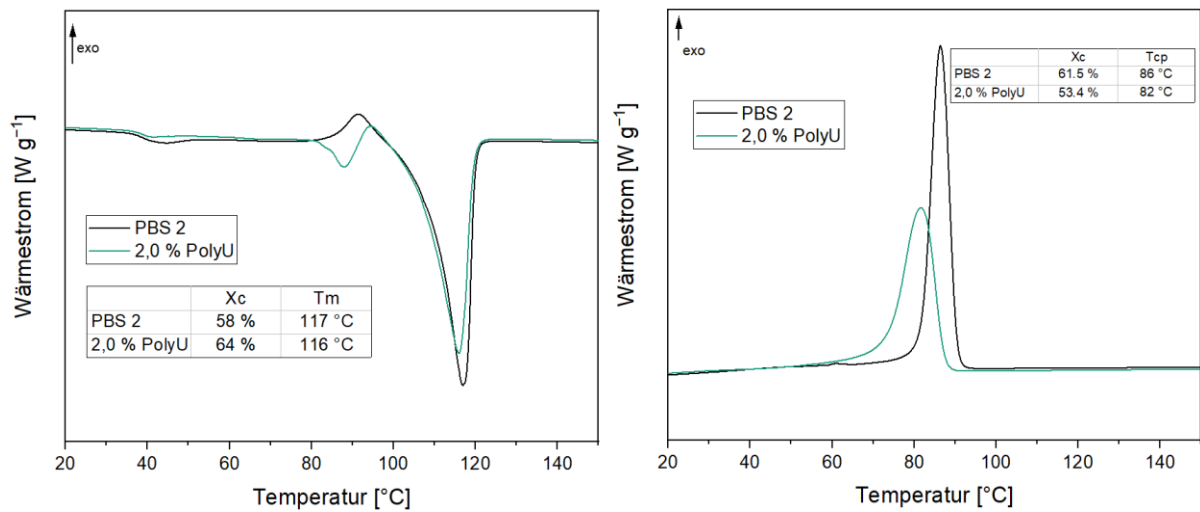


Abbildung 72: 1. Aufheiz- (5 K/min) (li.) und 1. Abkühlkurve (10 K/min) (re.) der PBS 2 Compounds mit und ohne PolyU

Es ist zu erkennen, dass es bei einer langsamen Aufheizzeit nur zu geringfügigen Unterschieden zwischen den beiden Compounds kommt. Auf Grund des Verhaltens der Schmelze während der MVR-Messung war während des Aufheizens eine Vernetzung bzw. Verzweigung der Polymerketten zu erwarten. Dies müsste sich in der Aufheizkurve durch einen exothermen Peak widerspiegeln. Ein solches Verhalten ist jedoch nicht zu erkennen, nur bei ca. 90 °C tritt ein kleiner endothermer Peak für das Compound mit PolyU auf, während das PBS 2 einen exothermen Peak (Nachkristallisation) zeigt. Auch beim Abkühlen zeigen sich nur geringe Unterschiede im Kristallisationsverhalten. So führt die Zugabe des PolyU zu einer verlangsamten Kristallisation bei niedrigerem Kristallisationsgrad. Die antinukleierende Wirkung des PolyU wurde zuvor bereits in PLLA festgestellt. In einem zweiten Aufheiz- bzw. Abkühlzyklus waren keine weiteren signifikanten Unterschiede zu sehen. Anhand des Verhaltens während der MVR-Messung waren diese Ergebnisse nicht zu erwarten und die aufgeschmolzenen DSC-Proben wurden im Anschluss an die Messung betrachtet.

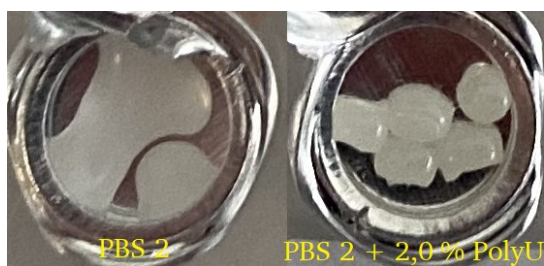


Abbildung 73: DSC-Tiegel nach 2 Zyklen (li. PBS 2; re. 2,0 % PolyU)

In Abbildung 73 sind die nach der DSC-Messung geöffneten Tiegel dargestellt. Dabei zeigt sich ein Phänomen, welches die Beobachtungen aus den MVR-Messungen zu bestätigen scheint. Das unadditivierte PBS weist das erwartete Aufschmelzverhalten auf, bei der die Polymerschmelze gleichmäßig zerfließt. Bei der Probe mit 2,0 % PolyU findet hingegen kein Zerfließen statt. Zwar scheint die erste Aufheizkurve, wie in Abbildung 72 zu erkennen, wie beim unadditivierten PBS zu verlaufen. Die Granulate nach der Messung zeigen hingegen, dass es nur zu einer geringen Erweichung der Granulatkörner gekommen ist und die Granulate nahezu formstabil bleiben.

Abschließend lässt sich festhalten, dass bei der Wasserlagerung von PBS der Einsatz, der in PLA erprobten Additivsysteme, nicht die gewünschten Effekte bringt. So bringt die Zugabe der Säurefänger keine signifikante Stabilisierung, während die Zugabe des PolyU auf Grund der reaktiven Endgruppen zu einem starken Anstieg der Schmelzeviskosität führt, was in einer nicht fließfähigen "Schmelze" resultiert. Es ist anzunehmen, dass diese Effekte auf die hohe Anzahl an Carboxyl-Endgruppen im Polymer zurückzuführen sind. Bei Untersuchungen zur Säurezahl als Maß für die Endgruppen ergab sich in der Literatur für das eingesetzte PBS eine hohe Anzahl an Carboxyl-Endgruppen ($\sim 50 \text{ meq kg}^{-1}$).^[93] Für das verwendete PLLA liegt dieser Wert bei ca. 1 meq kg^{-1} .^[75] Daher kommt es zur starken Reaktion des bifunktionellen Aziridin (PolyU) mit den PBS Endgruppen und dem geringen Effekt der Säurefänger. Für PBS wird die höchste Stabilisierung daher mit dem bekannten polymeren Carbodiimid erzielt.

4.2.6. Hydrolysestabilisierung von PLA/PBS – Blends

Um die Eigenschaften zweier Kunststoffe zu kombinieren, wird häufig auf den Einsatz von Kunststoff-Blends gesetzt. Die Kombination von PLA und PBS ist eine interessante Option, da hier Steifigkeit und Festigkeit des PLA mit der Zähigkeit des PBS kombiniert werden, um die Eigenschaften der Compounds gezielt zu optimieren. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften solcher Systeme wurden bereits in einer Vielzahl an Publikationen beschrieben.^[241] Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf der Betrachtung der Hydrolyseeigenschaften. Die beiden Kunststoffe wurden in einem 3:1 Verhältnis von PLA zu PBS untersucht, da sich bei Betrachtung der Literatur gezeigt hat, dass dies ein gängiges Mischungsverhältnis der beiden Komponenten zur Verbesserung der Eigenschaften ist.^[241]

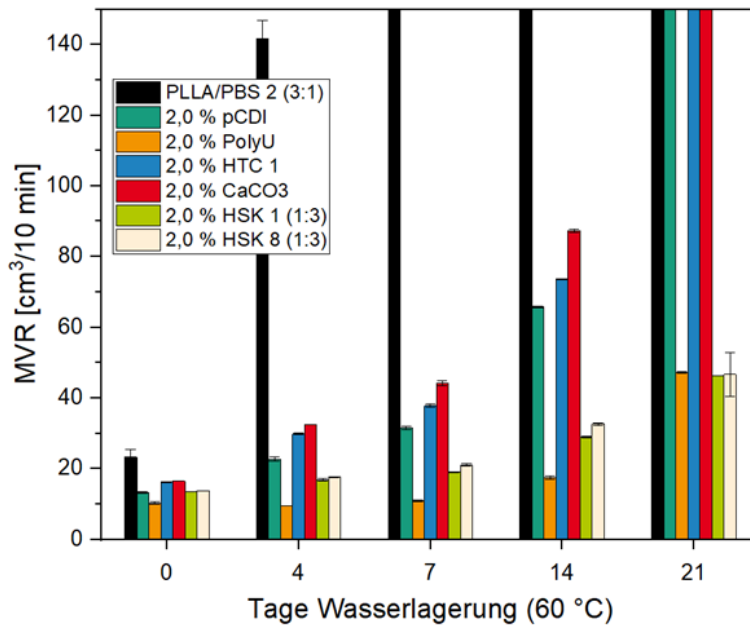


Abbildung 74: MVR-Werte während der Wasserlagerung stabilisierter PLA/PBS Blends

In Abbildung 74 sind die MVR-Werte während der Wasserlagerung für die PLA/PBS-Blends dargestellt. Der unadditivierte Blend zeigt durch den hydrolytischen Abbau während der Wasserlagerung bereits bei kurzen Alterungszeiten einen starken MVR-Anstieg. Nach vier Tagen beträgt dieser 500 % ($23,4 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow 141,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach sieben Tagen bei über 1000 % ($\rightarrow 277,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Nach zwei Wochen ist kein belastbarer Wert zu messen. Durch die Zugabe des kommerziellen Hydrolysestabilisators (pCDI) wird der Abbau deutlich verlangsamt. Bereits nach der Verarbeitung ist, wie bei den Versuchen mit PLLA und PBS allein, der MVR-Wert reduziert ($13,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Dennoch ist auch hier bereits nach sieben Tagen ein erheblicher Anstieg des MVR-Werts von 140 % ($\rightarrow 31,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) festzustellen. Nach zwei bzw. drei Wochen liegt der Anstieg bei 400 % ($\rightarrow 65,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) bzw. mehr als 1000 % ($\rightarrow 175,0 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Eine vergleichbare Stabilisierungswirkung wird bei Zugabe der beiden Säurefänger (HTC 1 und CaCO_3) erzielt. Hier scheinen auf Grund des überwiegenden PLLA-Anteils (75 %) die Effekte der Säurefänger in PLLA zu überwiegen, nachdem zuvor festgestellt wurde, dass in PBS keine signifikante Stabilisierung durch diese Additivklasse erreicht werden kann. Wie bereits in PLLA bewirkt das PolyU von den Einzeladditiven die höchste Stabilisierungswirkung. Nach der Verarbeitung ist eine signifikante Reduktion der Schmelzeviskosität ($10,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) zu beobachten, was auf eine Kettenverlängerung zurückzuführen ist. Der MVR-Anstieg nach zwei Wochen in der Wasserlagerung ist bei nur 70 % ($\rightarrow 17,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach drei Wochen bei 360 % ($\rightarrow 47,2 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). Auch in den Blends zeigen sich die synergistischen Effekte zwischen PolyU und Säurefänger. Bei einer Reduktion des PolyU-Anteils auf 0,5 % und Zugabe von 1,5 % Säurefänger ist die

Stabilisierungswirkungen vergleichbar zu den Compounds mit bei 2,0 % PolyU bzw. 2,0 % Säurefänger. Der MVR-Anstieg nach drei Wochen liegt für beide Kombinationen bei ca. 240 % (13,5 cm³/10 min -> 46,3 cm³/10 min (HTC 1); 13,8 cm³/10 min -> 46,6 cm³/10 min (CaCO₃)).

Festzuhalten bleibt, dass durch den überwiegenden PLLA-Anteil die Effekte der Hydrolysestabilisatoren vergleichbar zu den Ergebnissen in PLLA sind. Auf Grund des höheren Anteils und der geringeren Hydrolysestabilität, finden die Abbaureaktionen primär in der PLLA-Matrix statt, weswegen insbesondere die Säurefänger, die erwartet effektive Hydrolysestabilisierung bewirken.

Tabelle 8: Molekulargewichte der PLA/PBS Blends nach der Wasserlagerung

	Nach Verarbeitung		Nach 21 Tagen Wasserlagerung	
	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]
PLLA/PBS 2	24.011	76.079	7.175	15.378
2,0 % HSK 1 (1:3)	31.309	84.771	31.708	86.378

In Tabelle 8 sind die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte vor und nach der Wasserlagerung für die unstabilisierten und die mit HKS stabilisierten PLLA/PBS-Blends dargestellt. Die Molekulargewichte für das unstabilisierte Blend weisen einen Molekulargewichtsverlust von 70 % (M_n) bzw. 80 % (M_w) auf. Das Blend mit der Hydrolysestabilisatorkombination hingegen zeigt keine signifikanten Veränderungen des Molekulargewichts.

4.3. Untersuchung von Kristallisationsverhalten und Langzeitwärmestabilität von PLA

4.3.1. Untersuchungen zur Erhöhung von Kristallisationsrate und -grad

Nachdem gezeigt wurde, dass durch die Zugabe von ausgewählten Additivsystemen sowohl die Verarbeitungs- als auch die Hydrolysestabilität signifikant verbessert wurde, wird im folgenden Kapitel das Kristallisationsverhalten von PLA evaluiert. Dies ist von besonderer Bedeutung, da PLA auf Grund seiner langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit und des geringen Kristallisationsgrads eine niedrige Dauergebrauchs-/ Wärmeformbeständigkeitstemperatur aufweist.^[13] Diese liegt im Bereich des Glasübergangs bei ca. 60 °C, wodurch der Einsatz von PLA in technischen Anwendungen, welche häufig Wärmeformbeständigkeiten von über 100 °C erfordern, unmöglich macht. Durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln ist es möglich, das Kristallisationsverhalten zu beeinflussen.^[125, 186] Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Nukleierungsmittel auf das Kristallisationsverhalten näher untersucht.

Tabelle 9: Kristallisationsverhalten von nukleiertem PLLA (10 K/min Kühlrate)

	X_c	T_{cp}
PLLA	18,0 %	98 °C
0,5 % PDLA	48,9 %	124 °C
0,5 % NKM 1	5,5 %	97 °C
0,5 % NKM 2	50,3 %	126 °C
0,5 % NKM 3	43,7 %	112 °C
0,5 % NKM 4	50,1 %	129 °C
0,5 % NKM 5	37,8 %	104 °C
0,5 % NKM 6	52,5 %	135 °C
0,5 % NKM 7	36,7 %	120 °C
0,5 % NKM 8	43,0 %	116 °C
0,5 % NKM 9	36,2 %	103 °C

In Tabelle 9 sind die DSC-Ergebnisse der Abkühlkurve für verschieden nukleierte PLLA Compounds zusammengefasst. Da das eingesetzte Basismaterial einen D-Anteil von < 1 % aufweist, ist bereits ein geringer Kristallisationsgrad messbar. Die Zugabe des PDLA sorgt für einen signifikanten Anstieg des Kristallisationsgrads (~ 49 %) und der -temperatur (> 120 °C). Dies geschieht durch die Ausbildung stereokomplexer Kristallite, welche bei hohen

Temperaturen in der Schmelze auskristallisieren und als Nukleierungskeime für die PLLA Ketten wirken.^[186] Bei der Zugabe verschiedener Nukleierungsmittel ist ebenfalls ein positiver Effekt zu erkennen. Die höchsten Kristallisationsgrade und -temperaturen sind mit NKM 2 (Na-Salz eines Sulfonats), NKM 4 (Hydrazidderivat) und NKM 6 (Orotsäure) zu beobachten (> 50 %; > 125 °C). Insbesondere für NKM 2 und NKM 4 entspricht das den Erwartungen, da in der Literatur bereits eine hohe Effizienz für diese Additivklassen beschrieben wurde. Während für das Sulfonat der genaue Nukleierungsmechanismus nicht literaturbekannt ist, fallen die Hydrazidderivate in der Schmelze in fibrillartigen Strukturen aus und dienen als Nukleierungskeime.^[189–192, 194, 195] Für die Orotsäure liegen die Werte deutlich höher als in vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur.^[189] Die Wirkung der Orotsäure wird einem epitaxialen Kristallwachstum der Polymerketten an der Orotsäure zugeschrieben.^[205] Das Sorbitolderivat (NKM 1), welches insbesondere in PP eingesetzt wird, bewirkt hingegen keine Verbesserung, was sich mit bisherigen Literaturerkenntnissen deckt.^[203] Bei den heterogenen Füllstoffen zeigt insbesondere der Talk (NKM 8) einen hohen Kristallisationsgrad (43,0 %). Dies deckt sich mit vorherigen Veröffentlichungen, wobei bei heterogenen Füllstoffen zu beachten ist, dass die Partikelgröße einen signifikanten Einfluss auf die Nukleierungseffizienz hat.^[189, 192] Das Bornitrid (NKM 9) bewirkt nur einen positiven Einfluss auf den Kristallisationsgrad (36,2 %), während die Kristallisationstemperatur nur geringfügig (+5 °C) ansteigt.^[215]

4.3.2. Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Nukleierungsmitteln und Hydrolysestabilisatoren

In verschiedenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass durch eine Veränderung des Kristallisationsgrads unter anderem die Hydrolysebeständigkeit der Compounds beeinflusst wird. Beschrieben werden sowohl positive^[64–66] als auch negative Effekte,^[67–69] welche wechselseitig auf die Beständigkeit des Kunststoffes wirken. Unabhängig davon zeigte sich, dass allein eine Verbesserung des Kristallisationsgrads nicht ausreichend ist, um die Hydrolysestabilität der Compounds zu verbessern und eine ausreichende Stabilität für technische Anwendungen zu gewährleisten. So kommt es bei amorphem PLLA auf Grund der erhöhten Temperaturen während der Alterung zu einer Nachkristallisation, dennoch wird ein schneller Abbau des Molekulargewichts festgestellt (vgl. Abbildung 29 und Tabelle 4). Weiterhin ergibt sich bei der Betrachtung verschiedener Hydrolysestabilisatoren (insb. Inhibitoren), dass sich diese negativ auf das Kristallisationsverhalten auswirken. Für reale Anwendungen werden verbesserte Hydrolyseeigenschaften und verbesserte Kristallisationseigenschaften benötigt, weswegen im Folgenden die gegenseitigen Einflüsse der beiden Additivklassen untersucht werden.

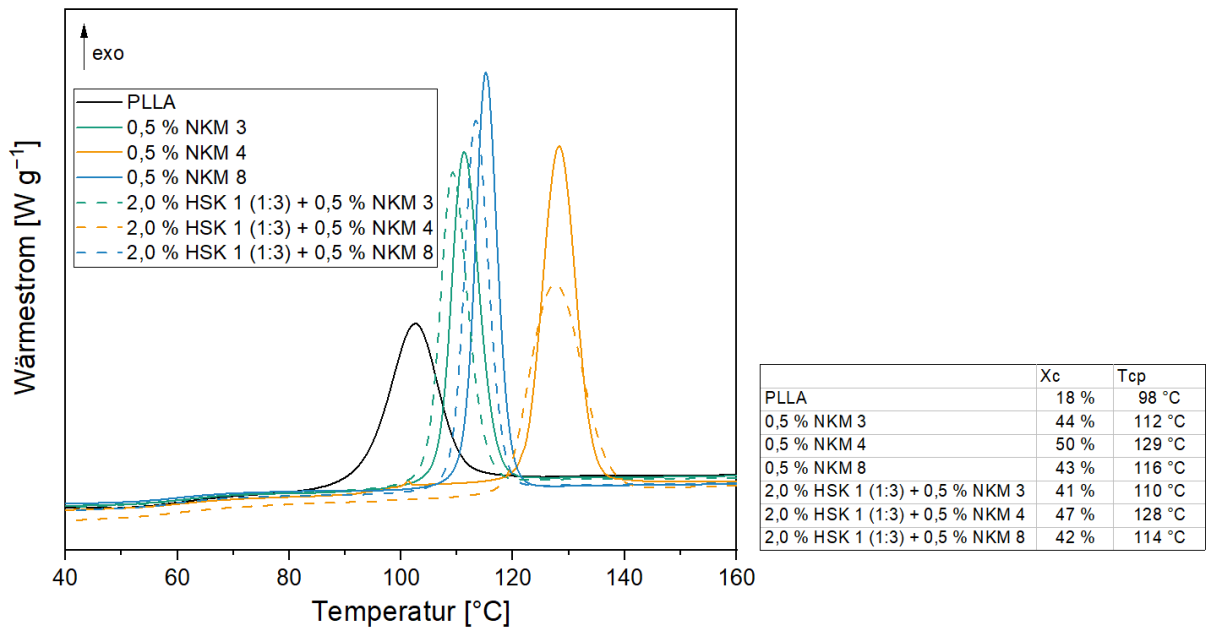


Abbildung 75: DSC-Kurven (1. Abkühlen) der nukleierten bzw. hydrolysestabilisierten Compounds

In Abbildung 75 sind die Abkühlkurven der additvierten PLLA-Proben sowie des reinen PLLA dargestellt. Zu sehen sind sowohl die Compounds nur mit Nukleierungsmittel (NKM) als auch die Kombination beider Additivklassen. Eine Betrachtung der Kristallisationseigenschaften der mit HSK stabilisierten Compounds findet sich in Abbildung 56 und soll der Übersichtlichkeit halber an dieser Stelle nicht erneut abgebildet werden. Bei diesem Compound zeigt sich, dass durch die Kombination die antinukleierende Eigenschaft des PolyU ausgeglichen wird, eine Verbesserung ggü. dem PLLA aber nicht beobachtet wird. Die Zugabe der NKM sorgt für eine deutliche Erhöhung des Kristallisationsgrads und der Kristallisationstemperatur. X_c steigt von unter 20 % auf über 40 % für alle drei Additive und T_{cp} steigt von unter 100 °C auf 112 °C (NKM 3), 116 °C (NKM 8) und 129 °C (NKM 4). Die Zugabe der Hydrolysestabilisatorkombination (gestrichelte Kurven) sorgt bei allen Compounds für eine Reduktion der Kristallisationsgeschwindigkeit und des -grads. X_c sinkt um ca. 2 – 3 % und T_{cp} um ca. 1 – 2 °C. Dies ist auf die antinukleierende Eigenschaft des PolyU zurückzuführen. Im Vergleich mit dem unadditvierten PLLA zeigt sich für alle drei Kombinationen eine signifikante Verbesserung der Kristallisationseigenschaften. Daraus ist zu schließen, dass sich auch bei der Zugabe der HSK ausreichend gute Kristallisationseigenschaften durch die NKM erzielen lassen. Im nächsten Schritt soll eine Beeinflussung auf die Hydrolysestabilität ausgeschlossen werden, weswegen die Compounds einer 60 °C Wasserlagerung unterzogen wurden. Auf eine Betrachtung der allein mit NKM additvierten Compounds wird verzichtet, da von keiner ausreichenden Hydrolysestabilität auszugehen ist.

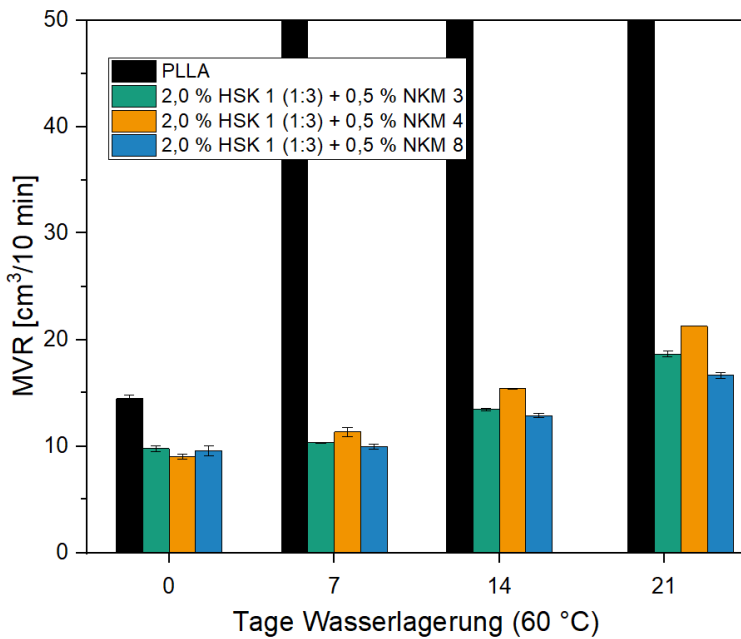


Abbildung 76: MVR-Werte während der Wasserlagerung von nukleiertem/stabilisiertem PLLA

In Abbildung 76 sind die MVR-Werte während der Wasserlagerung für PLLA und PLLA + HSK/NKM dargestellt. MVR-Werte für Compounds mit HSK ohne NKM finden sich in den vorherigen Kapiteln (z. B. Abbildung 53) und werden an dieser Stelle nicht erneut abgebildet. Dabei ergaben sich in den Untersuchungen mit HSK MVR-Anstiege von 4 % (1 Woche), 15 % (2 Wochen) und 27 % (3 Wochen). Das unadditivierte PLLA zeigt den erwartungsgemäß schnellen hydrolytischen Abbau nach einer Woche. Wie bei den vorherigen Versuchsreihen ist durch die Zugabe der HSK eine Reduktion des MVR-Werts nach der Compoundierung zu beobachten (14,4 cm³/10 min -> 9,7 cm³/10 min). Bei Betrachtung der Hydrolysestabilität ist zu erkennen, dass bei Zugabe der NKM eine ebenso gute Hydrolysestabilisierung zu erzielen ist. Im Vergleich zu den nicht nukleierten PLLA + HSK Compounds liegt der MVR-Anstieg etwas höher. So liegt nach einer Woche der Anstieg der Compounds im Bereich von 4 – 25 %, nach zwei Wochen 35 – 70 % und nach drei Wochen 75 – 135 %. Ein möglicher Grund für den leicht erhöhten Abbau der nukleierten Compounds ist mutmaßlich auf den erhöhten Kristallisationsgrad zurückzuführen. So ist bekannt, dass der Abbau in den amorphen Bereichen beginnt^[24] und ein erhöhter Kristallisationsgrad zu einer Konzentration der Polymerendgruppen in diesem Bereich führt.^[71] Dadurch kommt es zu Beginn zu einer höheren Degradation. Im Allgemeinen lässt sich festhalten, dass der Anstieg dennoch in einer vergleichbaren Größenordnung stattfindet und davon auszugehen ist, dass durch die Zugabe von NKM die Hydrolysestabilität der Compounds nur geringfügig beeinflusst wird.

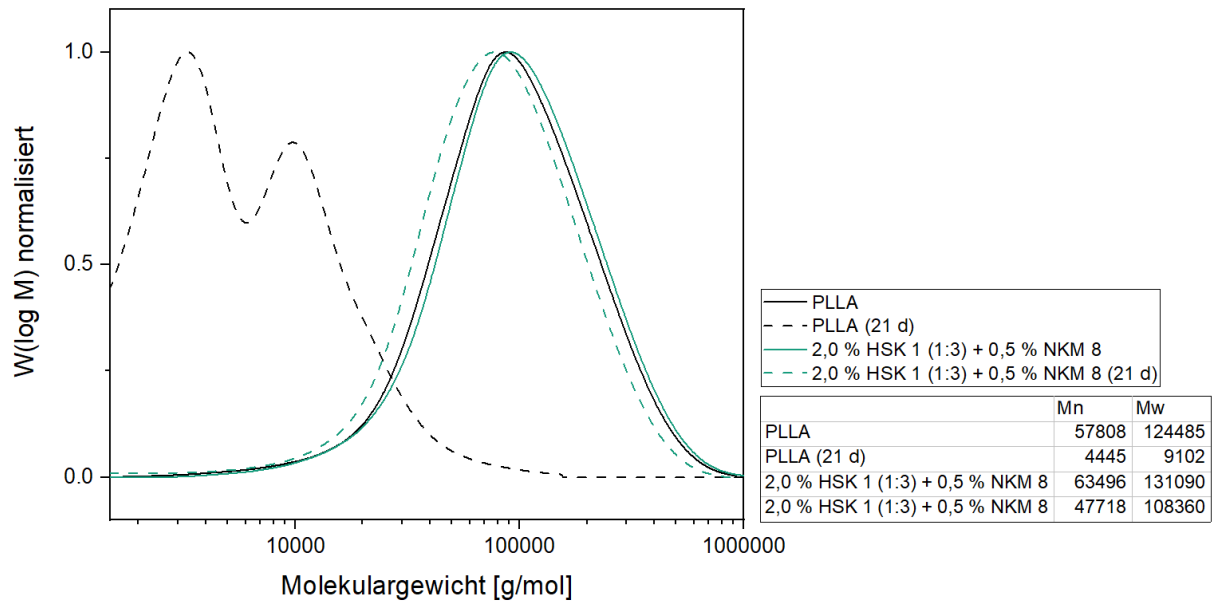


Abbildung 77: Molekulargewichtsverteilungen der nukleierten/stabilisierten Compounds

In Abbildung 77 werden noch einmal exemplarisch die Molekulargewichtsverteilung für unadditiviertes PLLA sowie eine NKM/HSK Kombination dargestellt. Zu erkennen ist, dass das unstabilisierte PLLA eine Reduktion des Molekulargewichts um mehr als 90 % aufweist, während das stabilisierte Compound eine Reduktion von M_w und M_n von 25 % bzw. 17 % zeigt, was die Ergebnisse aus den MVR-Messungen bestätigt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es negative Wechselwirkungen zwischen Hydrolyseschutzadditiven und den Nukleierungsmitteln gibt. So ist zum einen eine Reduktion des Kristallisationsgrads bei Zugabe der HSK zu sehen und zum anderen ist eine Erhöhung des MVR-Anstiegs ggü. den nicht nukleierten Compounds zu beobachten. Nichtsdestotrotz sind die negativen Wechselwirkungen gering und ggü. dem unadditivierten PLLA ist für beide Aspekte eine signifikante Verbesserung möglich.

4.3.3. Untersuchung der Langzeitwärmebeständigkeit

4.3.3.1. Untersuchung verschiedener Additiveinflüsse

Durch die verbesserten Kristallisationseigenschaften der PLLA-Compounds ist es möglich, PLLA bei erhöhten Temperaturen über einen längeren Zeitraum einzusetzen. Neben der Hydrolyse kommt es in der Anwendung ebenso zu einem thermo-oxidativen Abbau der Polymerketten.^[80] Um dies näher zu untersuchen, werden die Compounds im Folgenden einer beschleunigten Ofenalterung bei erhöhten Temperaturen unterzogen. Im weiteren Verlauf soll die

Langzeitwärmestabilität zudem durch die Zugabe von Langzeitstabilisatoren verbessert werden.

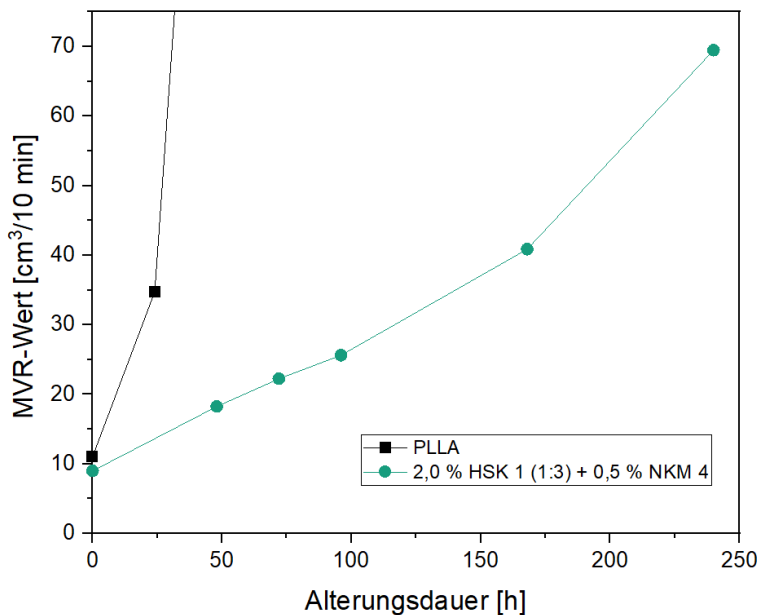


Abbildung 78: Änderung des MVR-Werts während Lagerung bei 150 °C

In Abbildung 78 sind die MVR-Werte während einer 150 °C Ofenalterung der PLLA Compounds dargestellt. Das ungestabilisierte PLLA zeigt schon nach 24 Stunden eine Verdreifachung des MVR-Werts (11,1 cm³/10 min -> 34,8 cm³/10 min). Nach weiteren 24 Stunden beträgt der MVR-Wert bereits über 150 cm³/10 min. Das Compound mit Hydrolysestabilisator besitzt hingegen eine signifikant bessere Stabilität während der Ofenalterung. Nach zwei Tagen steigt der MVR um 100 % (9,0 cm³/10 min -> 18,3 cm³/10 min) an und nach vier Tagen um 200 % (-> 25,6 cm³/10 min). Jedoch steigen auch hier innerhalb von kurzen Alterungszeiträumen die MVR-Werte stark. So liegt bei diesem Compound bereits nach weniger als 350 h der MVR bei einem Wert von über 150 cm³/10 min. Im Vergleich zum ungestabilisierten Compound ist eine deutlich verbesserte Stabilität zu beobachten, was annehmen lässt, dass neben dem oxidativen Abbau ein hydrolytischer Abbau stattfindet.^[91] Weiterhin ist auffällig, dass es nach Erreichen des maximalen MVR-Werts zu einer Reduktion von diesem kommt. Dieser wird bei dem ungestabilisierten PLLA schneller erreicht (100 h vs. 500 h) und befindet sich bei geringeren MVR-Werten (220 cm³/10 min vs. 450 cm³/10 min). Die absoluten MVR-Werte sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da ab einer gewissen Reduktion des Molekulargewichts eine überproportionale Steigerung des MVR eintritt (vgl. Abbildung 31). Hierfür kommen verschiedene Ursachen in Frage. Zum einen wäre eine Nachkondensation möglich und zum anderen migrieren möglicherweise oligomerer Ketten/Abbauprodukte, was ebenso zu einer Reduktion des MVR-Werts führen würde, da diese nicht mehr weichmachend wirken. Alternativ

wären ebenso radikalische Verzweigungsreaktionen denkbar. Für eine Nachkondensation spricht, dass diese durch Entstehung von Hydroxyl- und Carboxyl-Endgruppen hervorgerufen wird, welche primär bei einer Hydrolyse entstehen, was anhand der guten Stabilisierungswirkung der HSK anzunehmen ist. Dies würde auch erklären, wieso das MVR-Plateau für das unstabilisierte PLLA früher erreicht wird. Für das Ausmigrieren oligomerer Bestandteile spricht eine Reduktion der Masse der im Ofen gealterten Granulate (vgl. Abbildung 82). Für nähere Untersuchungen werden im Folgenden GPC- und NMR-Messungen durchgeführt.

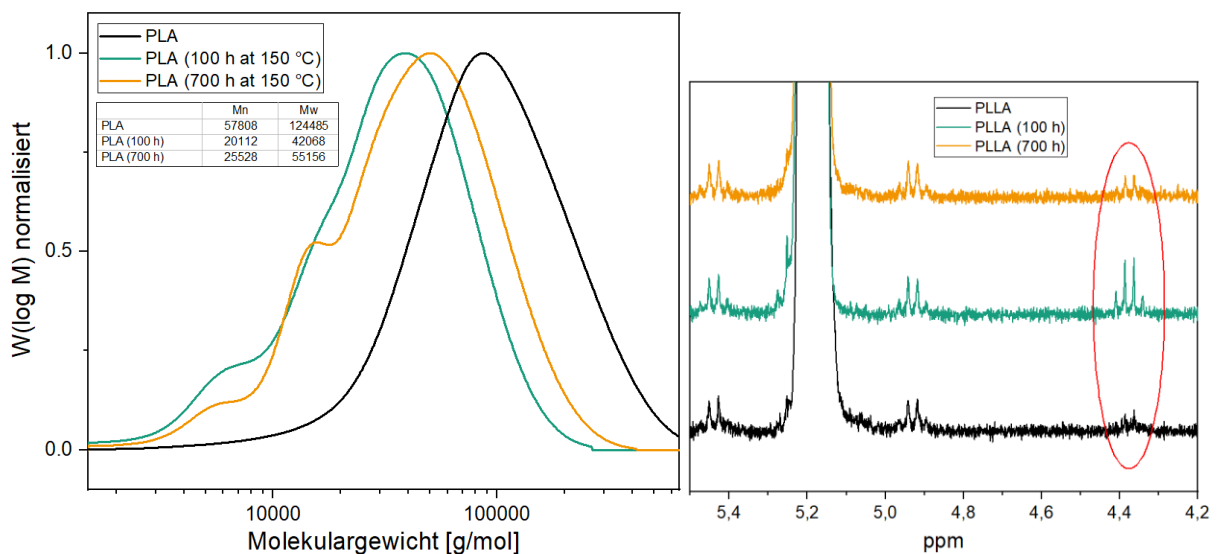


Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilung (li.) und ¹H-NMR-Spektren der gealterten Proben

In Abbildung 79 sind die Molekulargewichtsverteilungen sowie die ¹H-NMR-Spektren von PLLA bzw. den gealterten Proben (unstabilisiert) zu sehen. Nach 100 Stunden im Ofen bei 150 °C ergibt sich der erwartet starke Molekulargewichtsabbau (~ 65 %). Zudem zeigt sich, dass es im weiteren Verlauf der Ofenalterung zu einer Erhöhung des Molekulargewichts kommt. So ist zum einen eine Reduktion der niedermolekularen Bestandteile sowie eine Verschiebung der Verteilung hin zu höheren Molekulargewichten zu beobachten. Dies spricht neben der Migration oligomerer Bestandteile primär für eine Nachkondensation an bereits abgebauten Ketten, was durch die NMR-Spektren bestätigt wird. Bei 5,2 ppm ist der Peak des -CH- Protons an der Hauptkette zu erkennen. Das -CH- Proton der endständigen Wiederholeinheit weist hingegen einen Peak bei 4,3 ppm auf.^[257] Die Spektren des ungealterten PLLA sowie nach 100 und 700 Stunden Ofenalterung ergeben eine Zunahme der Signalintensität nach 100 Stunden, verursacht durch die Kettendegradation und eine erneute Abnahme nach 700 Stunden (Nachkondensation). Dies ist insofern überraschend, da in bisherigen Arbeiten bei einer Ofenalterung einzig der thermo-oxidative Abbau an der Hauptkette beschrieben wurde,^[80]

welcher allerdings keine Hydroxyl- bzw. Carboxyl-Endgruppen verursachen sollte (vgl. Schema 5). Dies würde wiederum erklären, wieso eine Zugabe der Hydrolysestabilisatoren eine signifikante Verbesserung der Stabilität zu Beginn der Ofenalterung mit sich bringt. Dass eine Nachkondensation von PLLA möglich ist, wurde in Arbeiten von Vouyiouka et al.^[20] nachgewiesen.

Es lässt sich festhalten, dass bei einer Ofenalterung neben der thermo-oxidativen Degradation ebenso eine Degradation auftritt, welche mechanistisch mit hydrolytischem Kettenabbau vergleichbar ist. Zudem zeigte sich, dass die Alterungsbedingungen von 150 °C zu harsch für PLA sind und für alle Compounds ein zu schneller MVR-Anstieg zu beobachten ist. Auf Grund dessen wird im Weiteren eine Ofenalterung bei einer Lagertemperatur von 100 °C durchgeführt. Zusätzlich werden den Compounds verschiedene Antioxidantien (Phenole, Phosphite und Thioether) zugegeben, um eine verbesserte thermo-oxidative Beständigkeit zu erreichen. Dafür wird als Phenol eine sterisch gehinderte Verbindung ohne Ester-Bindung verwendet (LZWS 1), um Umesterungsreaktionen zu vermeiden. Da Phosphite bekanntermaßen als Hydrolysebeschleuniger wirken,^[183, 224] wird in dieser Arbeit ein Phosphit mit, auf Grund von aromatischen Substituenten, besonders hoher Hydrolysestabilität verwendet (LZWS 2/AO 3). Als Schwefelsynergist wird ein Thioether eingesetzt (LZWS 3). Wie bei den vorherigen Versuchen wird zudem ein Nukleierungsmittel (NKM 4) und die bewährte Hydrolysestabilisatorkombination (HSK 1) zugegeben.

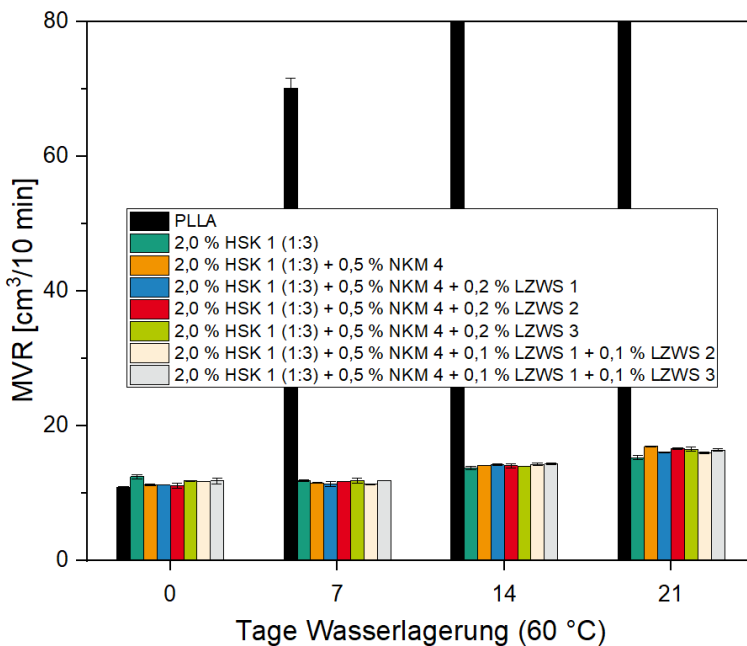


Abbildung 80: MVR-Werte während der Wasserlagerung von langzeitstabilisiertem PLLA

In Abbildung 80 sind die MVR-Werte während der Wasserlagerung für die langzeitstabilisierten Compounds dargestellt. Auf eine Darstellung der Compounds ohne HSK 1 wird verzichtet, da diese erwartungsgemäß keine Stabilisierung während der Wasserlagerung zeigen und vergleichbare Verläufe wie das unadditivierte PLLA aufweisen. Einzig das Compound mit LZWS 2 zeigt einen beschleunigten Abbau ggü. dem PLLA, was darauf zurückzuführen ist, dass Phosphite auf Grund ihrer Abbauprodukte während der Lagerung einen hydrolysekatalysierenden Effekt bewirken.^[183, 225] In Kombination mit der Hydrolysestabilisatorkombination HSK 1 zeigen alle stabilisierten Compounds innerhalb der dreiwöchigen Alterung keine signifikanten Unterschiede. Der MVR-Anstieg liegt für alle Compounds im Bereich von 25 – 50 % ($\sim 11 \text{ cm}^3/10 \text{ min} \rightarrow \sim 16 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$), während das unstabilisierte PLLA bereits nach sieben Tagen einen Anstieg von mehr als 500 % ($\sim 70 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) aufweist. Daraus ist zu schließen, dass die Zugabe der Nukleierungsmittel und der Antioxidantien als Langzeitstabilisatoren keinen negativen Effekt auf die Hydrolysebeständigkeit der Compounds ausüben. Im Folgenden werden die Auswirkungen der einzelnen Additive auf die Wärmealterungsstabilität in einer Ofenalterung bei 100 °C über 2000 Stunden betrachtet.

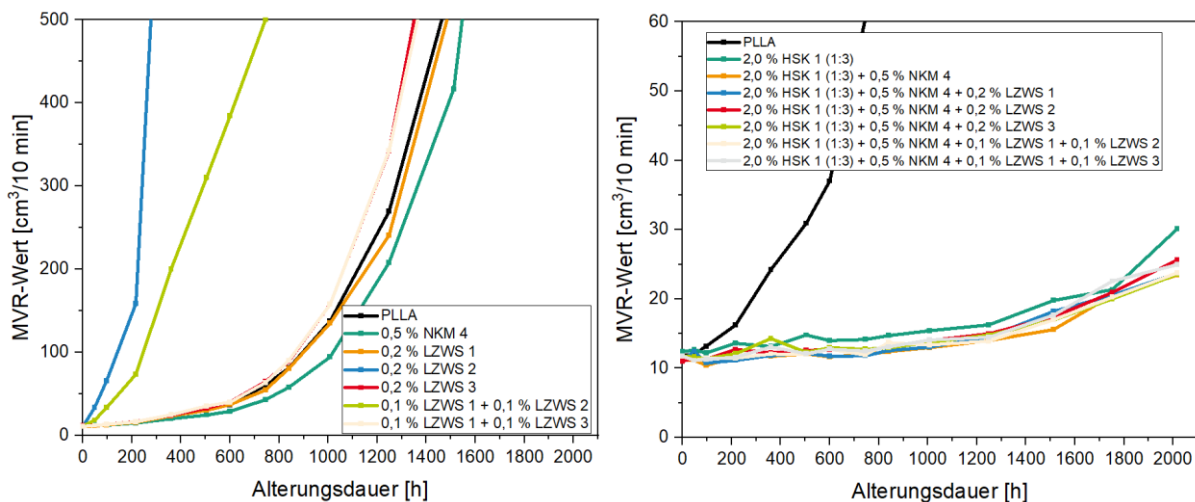


Abbildung 81: Veränderung des MVR im Verlauf der Ofenalterung bei 100 °C

In Abbildung 81 sind die MVR-Werte der ofengealterten Compounds über 2000 Stunden dargestellt. Auf der linken Seite befinden sich die Compounds ohne Hydrolysestabilisator, rechts die mit HSK. Zu erkennen ist, dass durch die Zugabe von Phosphiten die Stabilität erheblich abnimmt. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Versuchsreihe bei 150 °C Alterungstemperatur, da zu erwarten war, dass bei einer Ofenalterung der säurekatalysierte Abbau eine dominante Rolle einnimmt. Wie in verschiedenen Untersuchungen bereits gezeigt, katalysieren Phosphite diesen Abbau.^[183, 224] Auch die weiteren Antioxidantien, welche als

Langzeitwärmestabilisatoren eingesetzt werden, erzielen keinen signifikant positiven Effekt. Die Zugabe des Nukleierungsmittels bewirkt ebenfalls nur eine minimale Verbesserung, welche als nicht signifikant anzusehen ist. Die Zugabe der Hydrolysestabilisatorkombination hingegen bringt eine deutliche Verbesserung der Stabilität im Verlauf der Ofenalterung. Die PLLA-Compounds ohne HSK zeigen bereits nach knapp 1000 Stunden eine Verzehnfachung ($> 100 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) und nach ca. 1500 Stunden sind diese so stark degradiert, dass keine belastbaren Werte zu bestimmen sind. Bei den Compounds mit HSK tritt hingegen nach 1000 Stunden einen Anstieg von weniger als 20 % auf und eine Verdopplung der Werte erst nach mehr als 1750 Stunden. Am Ende der Alterung liegt der Anstieg der MVR-Werte bei ca. 115 %. Dies ist vergleichbar mit einer siebenwöchigen (> 1000 Stunden) Wasserlagerung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. Abbildung 59). Im Gegensatz zu den Versuchen bei einer Ofentemperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde in dieser Versuchsreihe keine Reduktion des MVR-Werts im weiteren Verlauf der Alterung beobachtet, was mit der reduzierten Alterungstemperatur und damit der ausbleibenden Nachkondensation zu erklären ist.

Dieses Verhalten ist insofern überraschend, da der Feuchtegehalt im Material während der Alterung auf Grund der hohen Temperaturen deutlich reduziert ist (siehe Tabelle 10) und eigentlich kein hydrolytischer Abbau zu erwarten wäre.

Tabelle 10: PLLA-Feuchtegehalt bei verschiedenen Umgebungsbedingungen

Umgebungsbedingung	Feuchtegehalt
PLLA	2.601 ppm
$60 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasserlagerung	11.080 ppm
$100 \text{ }^\circ\text{C}$ Ofenlagerung	110 ppm
$100 \text{ }^\circ\text{C}$ Ofenalterung nach Handling*	550 ppm

* 30 Minuten aus dem Ofen, um Granulate umzurühren und Schälchen umzustellen (vgl. Kapitel 6.3)

Diese Erkenntnisse stehen zudem im Gegensatz zu den von Rasselet et al.^[80] veröffentlichten Erkenntnissen, welche dem hydrolytischen Abbau keine signifikante Rolle beimessen und davon ausgehen, dass dieser rein thermisch-oxidativ nach dem in Schema 5 (d) dargestellten Mechanismus vonstattengeht. Dies wird unter anderem mit einer unveränderten Polydispersität der Molekulargewichtsverteilung im Laufe der Alterung begründet. Zudem findet ein deutlich schnellerer Abbau bei Erhöhung des Sauerstoffdrucks auf 30 bar statt. Demgegenüber war es jedoch nicht möglich mittels FTIR Spektroskopie Oxidationsprodukte eindeutig nachzuweisen. Gleadall et al.^[46] zeigten, dass auch bei einem hydrolytischen Abbau der zufällige Kettenbruch

der dominante Abbaumechanismus ist, während der Abbau am Ende der Kette eine geringere Rolle spielt. Zudem migrieren die oligomeren Abbauprodukte deutlich leichter, was dazu führt, dass diese nicht in der GPC auftauchen. Eine Gewichtsbestimmung von unstabiliertem PLLA während der Ofenalterung bestätigt dies. Hierfür wurden ca. 60 g PLLA für rund 500 Stunden im Ofen bei 150 °C gelagert und in Abständen von 24 Stunden das Gewicht bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 82 dargestellt.

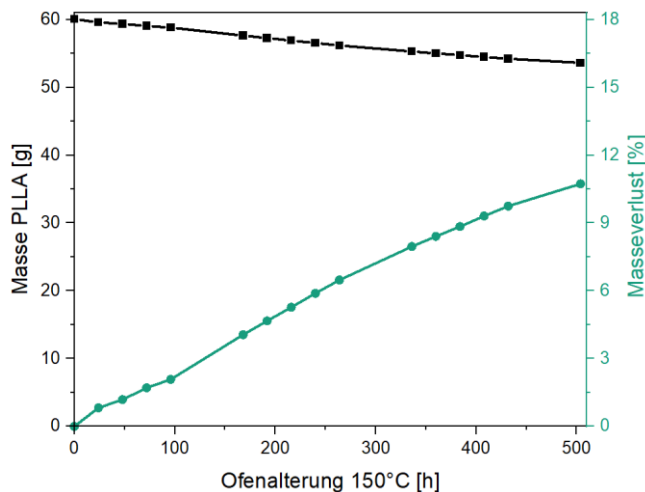


Abbildung 82: Gewichtsverlust von unstabiliertem PLLA während der Ofenalterung

Zu erkennen ist, dass die Probe im Verlauf der Alterung kontinuierlich an Gewicht verliert, sodass nach 500 Stunden eine Masse von weniger als 54 g verbleibt. Dies entspricht einem Gewichtsverlust von über 10 %. Dies spricht dafür, dass es während der Ofenalterung zu weiteren Abbaureaktionen kommt, welche eine Bildung kürzerer Molekülketten hervorrufen. Dies kann sowohl hydrolytisch^[45, 46] als auch thermisch^[13, 24] bedingt sein. Die Migration dieser Moleküle führt wiederum dazu, dass diese nicht während der GPC-Messung vorliegen, was den Eindruck einer zufälligen Spaltung an der Hauptkette erweckt.

Sollte der thermo-oxidative Abbau der dominierende Abbaumechanismus sein, wäre eine deutlich verbesserte Stabilität bei Zugabe der Antioxidantien während der Ofenalterung zu erwarten gewesen. Dies wurde nicht beobachtet und eine Verbesserung wurde nur durch die Hydrolysestabilisatoren erreicht. Es ist daher anzunehmen, dass in der Ofenalterung der hydrolytische Abbau ebenfalls eine maßgebliche Rolle einnimmt.

4.3.3.2. Untersuchung der Einflüsse verschiedener mineralischer Füll-/Verstärkungstoffe

Neben der Zugabe von Nukleierungsmitteln werden heutzutage in vielen technischen Anwendungen mineralische Füllstoffe zugegeben. Zu den am häufigsten eingesetzten Mineralien gehören u. a. Talk, Kreide und weitere Silikate. Neben den verbesserten Kristallisationseigenschaften und damit erhöhten Dauergebrauchstemperatur führt eine Zugabe der Füllstoffe häufig zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.^[125] Weiterhin wird in technischen Anwendungen das vergleichsweise teure Polymer durch einen kostengünstigen Füllstoff ersetzt und die Wirtschaftlichkeit erhöht. Dies ist insbesondere bei PLA interessant, da Biokunststoffe zu den "teuren" technischen Kunststoffen gehören^[6] und zudem unzureichende Kristallisationseigenschaften bzw. Dauergebrauchstemperaturen aufweisen.^[13] Unter den Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit sind Füll-/Verstärkungstoffe, die direkt aus natürlich vorkommenden Rohstoffen gewonnen werden, besonders interessant. Dafür bieten sich einige in der Natur vorkommenden Mineralien, wie z. B. Schichtsilikate, an. Ein häufig eingesetzter Füllstoff für technische Kunststoffe ist Talk ($Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$). Weitere Schichtsilikate, die im Folgenden getestet werden, sind Phlogopit (HLP) ($KMg_3[AlSi_3O_{10}(F,OH)_2]$) und Wollastonit (WST) ($CaSiO_3$).

Auf Grund seiner Verfügbarkeit und seiner regelmäßigen Anwendung in petrobasierten Kunststoffen wurde der Einsatz von Talk in PLA bereits vielfach betrachtet. Neben dem Einfluss auf die Nukleierungseigenschaften (vgl. Kapitel 4.3.1) wurde Talk bereits in höheren Konzentrationen als Füllstoff untersucht. Yu et al.^[259] betrachteten PLA Compounds mit bis zu 30 % modifiziertem Talk und stellten eine erhebliche Verbesserung der Biegeeigenschaften fest, während die mechanischen Eigenschaften unter Zugbeanspruchung geringe Verbesserungen zeigten. Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT) wurde dagegen nur geringfügig verbessert (+3°C), was jedoch auf geringe Verbesserungen der Kristallinität von unter 25 % zurückgeführt wurde. Ähnliche Werte wurden von Harris et al.^[210] beobachtet. Eine deutliche Verbesserung wird erst mit einer Nachkristallisation durch Tempern der Proben erzielt, was für industrielle Anwendungen nicht interessant ist. Gleiches gilt für Zykluszeiten von länger als drei Minuten, bei denen ebenfalls hohe Kristallisationsgrade möglich sind. Kaynak et al.^[260] erreichten mit 15 % Talk in PLA geringe Verbesserungen von E-Modul (3,1 GPa -> 3,8 GPa) und Zugfestigkeit (51,4 MPa -> 54,0 MPa). Der Kristallisationsgrad wurde auf über 40 % erhöht. Lee et al.^[261] beobachteten ebenso eine signifikante Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften. Eine Untersuchung des Einflusses auf den hydrolytischen Abbau von höher gefüllten (> 10 %) PLA Compounds wurde bisher nicht durchgeführt und soll in dieser Arbeit

betrachtet werden, wobei Tolga et al.^[262] einen positiven Effekt von Talk auf die Stabilität bei Versuchen zur Bioabbaubarkeit feststellten.

Der Einfluss von Mica-Glimmern (u.a. Phlogopit) wurde bisher in PLA nur in geringen Konzentrationen (< 10 %) untersucht. Souza et al.^[263] betrachteten PLA Compounds mit bis zu 7,5 % synthetischem Fluoromica und fanden heraus, dass es zu einer deutlichen Reduktion des Molekulargewichts bei der Verarbeitung kommt. Vidovic et al.^[264] testeten Mica-Gehälter bis 5 %, positive Effekte auf die Kristallisationseigenschaften wurden nicht beobachtet. In dieser Arbeit werden nun höhere Phlogopit-Beladungen sowie mechanische Eigenschaften und das Hydrolyseverhalten betrachtet.

Mit bis zu 40 % Wollastonit gefülltes PLA wurde von Saravana et al.^[265] untersucht und eine Verbesserung von mechanischen und thermischen Eigenschaften festgestellt. Der Einfluss auf die Hydrolyseeigenschaften wurde nicht betrachtet.

In dieser Arbeit soll neben thermischen und mechanischen Eigenschaften der Compounds, weiterhin der Einfluss auf die Hydrolyse sowie die thermo-oxidative Alterung getestet werden. Hierfür werden unterschiedliche Füllgrade (FG) im Bereich von 0,1 % - 20,0 % eincompoundiert, welche für Anwendung als Nukleierungsmittel (geringe FG) bzw. als Füll-/Verstärkungstoff (hohe FG) typisch sind. Zusätzlich werden die Hydrolysestabilisatorkombinationen (HSK) aus den vorherigen Versuchsreihen den Compounds beigemischt.

Tabelle 11: Kristallisationsverhalten bei der 1. Abkühlkurve (10 K/min) der gefüllten Compounds (Daten aus ^[266])

	Kristallisationsgrad X_c				Kristallisationstemperatur T_{cp}			
	0,1	1,0	5,0	20,0	0,1	1,0	5,0	20,0
PLLA	3,8 %				98 °C			
FG	0,1	1,0	5,0	20,0	0,1	1,0	5,0	20,0
Talk	37,8 %	37,9 %	39,9 %	45,5 %	112 °C	116 °C	119 °C	119 °C
HLP 1	7,5 %	24,9 %	30,3 %	35,5 %	97 °C	99 °C	102 °C	105 °C
HLP 2	6,5 %	18,0 %	29,7 %	33,4 %	97 °C	98 °C	101 °C	105 °C
WST	6,6 %	10,4 %	28,0 %	38,3 %	98 °C	98 °C	103 °C	108 °C

In Tabelle 11 werden Kristallisationsgrad X_c und Kristallisationstemperatur T_{cp} in Abhängigkeit des Füllstoffs und des Füllgrads dargestellt. Das ungefüllte PLLA hat einen erwarteten niedrigen Kristallisationsgrad von 3,8 %. Eine Verbesserung des Kristallisationsgrads wird bei der Zugabe von Talk erreicht. Bereits 0,1 % erhöhen den Kristallisationsgrad auf 37,8 % und die

Kristallisationstemperatur auf 112 °C. Eine Erhöhung des Füllgrads sorgt nur noch für geringe Verbesserungen des Kristallisationsgrads. So wird bei 20,0 % Füllgrad ein maximaler Kristallisationsgrad von 45,5 % erzielt. Auch die Kristallisationstemperatur steigt weiter an (-> 119 °C bei 20 %). Durch die Zugabe der Phlogopite (HLP) wird ebenfalls eine Verbesserung des Kristallisationsgrads erzielt. Erst ab einer Zugabemenge von 5,0 % liegt der Kristallisationsgrad bei ca. 30,0 %. Es zeigt sich, dass das HLP 1 mit einer Partikelgröße (d_{50}) von 5 μm eine etwas höhere Kristallisationswirkung bewirkt als das HLP 2 mit einer Partikelgröße (d_{50}) von 150 μm . Dies ist zu erwarten, da bekannt ist, dass die Partikelgröße einen signifikanten Einfluss auf das Kristallisationsverhalten von PLA hat.^[214] Der eingesetzte Talk hat eine Partikelgröße, welche mit dem HLP 1 vergleichbar ist. Die Kristallisationstemperatur steigt im Gegensatz zum Talk nur um wenige Grad (max. 105 °C) an. Das Compound mit Wollastonit (WST), welches ebenfalls eine zu HLP 1 vergleichbare Partikelgröße aufweist, führt zu vergleichbaren Kristallinitäten wie die Phlogopite.

Neben der Kristallisation wird der Einfluss der Füllstoffe auf die thermische Degradation der Compounds untersucht, da bekannt ist, dass Metallionen negative Auswirkungen auf die thermische Beständigkeit von PLA haben. ^[134–138, 164, 165]

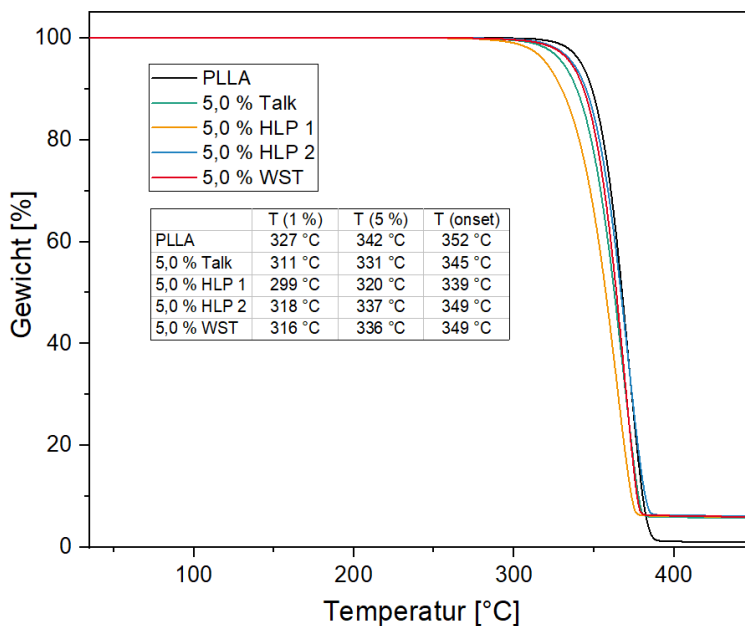


Abbildung 83: TGA-Kurven der gefüllten PLLA Compounds (Daten aus ^[266])

In Abbildung 83 finden sich die TGA-Kurven der zuvor betrachteten Compounds mit jeweils 5,0 % Füllstoff. Im Vergleich zum PLLA weisen alle Compounds mit Füllstoff eine frühere thermische Degradation auf. Der stärkste negative Effekt ist für das Phlogopit (HLP 1) zu erkennen. Die Onset-Temperatur der Degradation reduziert sich um 13 °C. Auch die

Temperatur des 1- und 5-prozentigen Abbaus reduziert sich um mehr als 20 °C. Das HLP 2 bewirkt auf Grund der größeren Partikel einen geringeren negativen Effekt, da die "Kontaktflächen" zwischen Polymer und Füllstoff, an der die Degradation induziert wird, kleiner ausfallen. Das Talk und Wollastonit führen ebenfalls zu einer früheren Degradation, welche im Bereich des HLP 2 liegt. Die TGA ist jedoch nur bedingt aussagekräftig und die Betrachtung der MVR-Werte nach der Extrusion mit 20,0 % Füllstoff zeigt, dass bei "verarbeitungsnahe" Temperaturen keine negativen Effekte auf die Schmelzeviskosität zu beobachten sind.^[266]

Tabelle 12: Mechanische Kennwerte der gefüllten Compounds (Daten aus ^[266])

	E-Modul	Zugfestigkeit	Bruchdehnung
PLLA	3300 ± 80 MPa	73,6 ± 1,4 MPa	3,6 ± 0,3 %
20,0 % Talk	5340 ± 90 MPa	71,0 ± 0,7 MPa	3,1 ± 0,9 %
20,0 % HLP 1	5010 ± 70 MPa	68,6 ± 0,6 MPa	5,9 ± 1,3 %
20,0 % HLP 2	6140 ± 15 MPa	71,8 ± 1,0 MPa	2,5 ± 0,3 %
20,0 % WST	4530 ± 100 MPa	68,9 ± 0,9 MPa	3,0 ± 0,3 %

In Tabelle 12 sind die mechanischen Eigenschaften der gefüllten Compounds dargestellt. Das ungefüllte Compound weist einen E-Modul von über 3.000 MPa und eine Zugfestigkeit von 70 MPa auf und entspricht damit der Herstellerspezifikation.^[26] Durch die Zugabe der Füllstoffe wird eine deutliche Erhöhung des E-Moduls bei einer geringen Änderung Zugfestigkeit festgestellt. Auch bei der Bruchdehnung sind, mit Ausnahme des HLP 1, nur geringe Änderungen zu beobachten. Anzumerken ist, dass die Bruchdehnung im Allgemeinen auf einem niedrigen Niveau verbleibt. Da es sich bei den eingesetzten Füllstoffen um plättchen- (Talk, HLP) bzw. faserförmige Füllstoffe handelt, war zu erwarten, dass sich in Orientierungsrichtung der E-Moduls deutlich erhöht. Beim Vergleich der beiden Phlogopit-Typen zeigt sich, dass das Aspektverhältnis einen erwarteten signifikanten Einfluss hat.^[125] Die HLP 2 Type besitzt laut Herstellerangaben ein Aspektverhältnis von 45:1, während HLP 1 ein Verhältnis von 12:1 aufweist.^[267] So kommt es durch das HLP 2 zu einem Anstieg des E-Moduls von größer 85 % (3.300 MPa -> 6.100 MPa), während mit dem HLP 1 nur ein Anstieg von ca. 50 % (3.300 MPa -> 5.000 MPa) erzielt wird. Der Talk und WST weisen ebenso ein Aspektverhältnis von 10:1 auf.^[268, 269] Während durch Zugabe von Talk ein mit dem HLP 1 vergleichbarer E-Modul erreicht wird (5.300 MPa), liegt dieser bei dem Compound mit Wollastonit signifikant niedriger (4.500 MPa). Ursachen hierfür sind möglicherweise eine geringere Faser-Matrix Haftung oder

schlechtere Faserverteilung/-orientierung im Material. Insbesondere die Orientierung ist bei faserartigen Materialien kritischer als bei plättchenförmigen Materialien, da diese nur in einer Richtung orientiert sind, während bei Plättchen zwei Orientierungsrichtungen vorliegen. Zwar sorgen die beim Spritzguss wirkenden Scherkräfte für eine Orientierung der Fasern in Fließrichtung (identisch mit der Zugrichtung), dennoch liegen in einem spritzgegossenen Bauteil auch Rand- und Mittelschichten vor, welche eine Orientierung quer dazu aufweisen.^[270]

Der positive Einfluss von anorganischen Füllstoffen wie Talk, Phlogopit oder Wollastonit auf thermische und mechanische Eigenschaften stellt keinen besonderen Neuheitswert dar, da dies bereits vielfach in der Literatur für PLA und weitere Kunststoffe beschrieben wurde. Eine Verbesserung des Kristallisationsverhaltens und der mechanischen Eigenschaften ist allein für den Einsatz in technischen Anwendungen nicht ausreichend. Wichtig ist zudem, dass eine hohe (thermo-)hydrolytische Stabilität erreicht wird. Dies soll im Folgenden betrachtet werden, weswegen die Compounds um die Hydrolysestabilisatorkombination erweitert werden. Untersuchungen der thermischen und mechanischen Eigenschaften bewiesen, dass die HSK nur geringfügige negative Auswirkungen bewirken und die Compounds weiterhin deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen, weswegen diese nicht weiter betrachtet werden.^[266]

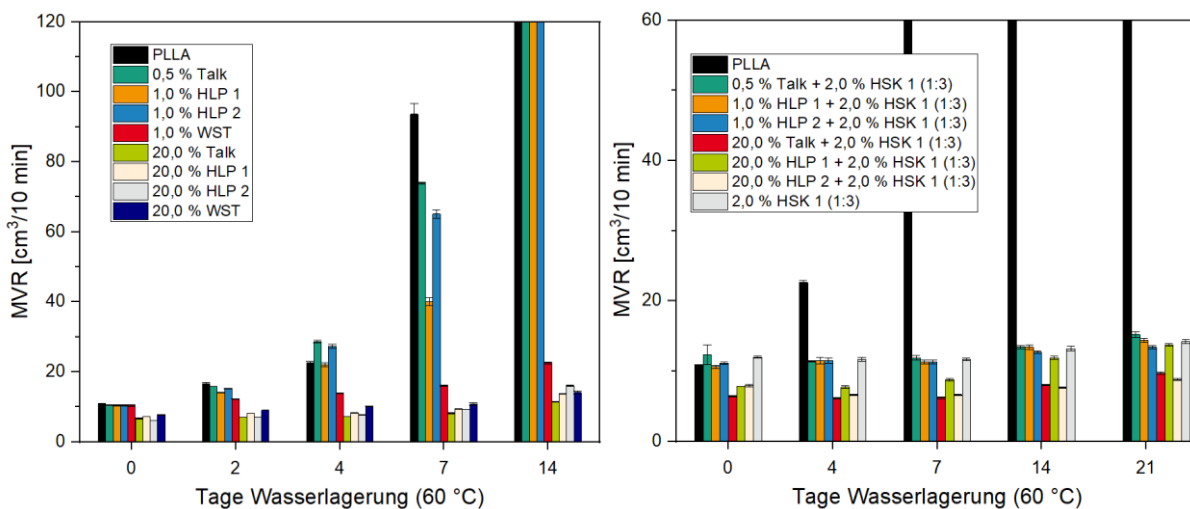


Abbildung 84: MVR-Werte der gefüllten PLLA Compounds während der Wasserlagerung (Daten aus ^[266])

In Abbildung 84 sind die MVR-Werte vor und während der Wasserlagerung für die gefüllten Compounds dargestellt. Auf der linken Seite befinden sich die Compounds ohne zusätzliche HSK, rechts die mit HSK. Für die Verarbeitung ergibt sich, dass die Zugabe der Füllstoffe bei 1,0 % keinen Effekt bringt und bei 20,0 % eine merkliche Reduktion des MVR zu beobachten ist (10,9 cm³/10 min -> 6–8 cm³/10 min). Dies ist nicht auf eine Erhöhung des Molekulargewichts zurückzuführen, sondern auf einen Viskositätsanstieg auf Grund der Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Polymerschmelze.^[271] Bzgl. der Hydrolyse ist bei der

Zugabe von 1,0 % Füllstoff eine geringe Stabilisierung festzustellen. Einzig für WST ist eine signifikante Reduktion des MVR-Anstiegs zu erkennen. Während dieser nach zwei Wochen für die anderen Compounds bei über 1000 % liegt, erhöht sich der MVR bei 1,0 % WST nur um 120 %. Dies ist auf die basische Wirkung des WST zurückzuführen, welche bekanntermaßen stabilisierend bei der Hydrolyse wirkt (vgl. Kapitel 4.2.2). Deutlich signifikantere Effekte sind bei der Zugabe von 20 % Füllstoff zu beobachten. Der Anstieg beträgt für alle Compounds zwischen 75 bis 160 %. Hierfür gibt es mehrere Erklärungen. Zum einen sorgt die Zugabe des Füllstoffes für eine Reduktion des Polymeranteils, wodurch sich dieser bei der Betrachtung der Viskosität weniger bemerkbar macht. Zum anderen besitzen die Füllstoffe eine plättchenförmige Struktur, wodurch die Feuchtediffusion im Polymer eingeschränkt wird^[172] und der Abbau langsamer abläuft.^[179] Da es sich bei den Füllstoffen um Schichtsilikate handelt, wäre auf Grund der basischen Wirkung wie auch bei den Hydrotalciten, eine hydrolysestabilisierenden Wirkung zu erwarten.^[160] Um zu zeigen, dass es tatsächlich zu einer Stabilisierung der Polymerketten kommt und die niedrigen Werte nicht auf andere Viskositätseffekte zurückzuführen sind, werden die Ergebnisse anhand des Compounds mit 20 % Talk mittels GPC verifiziert.

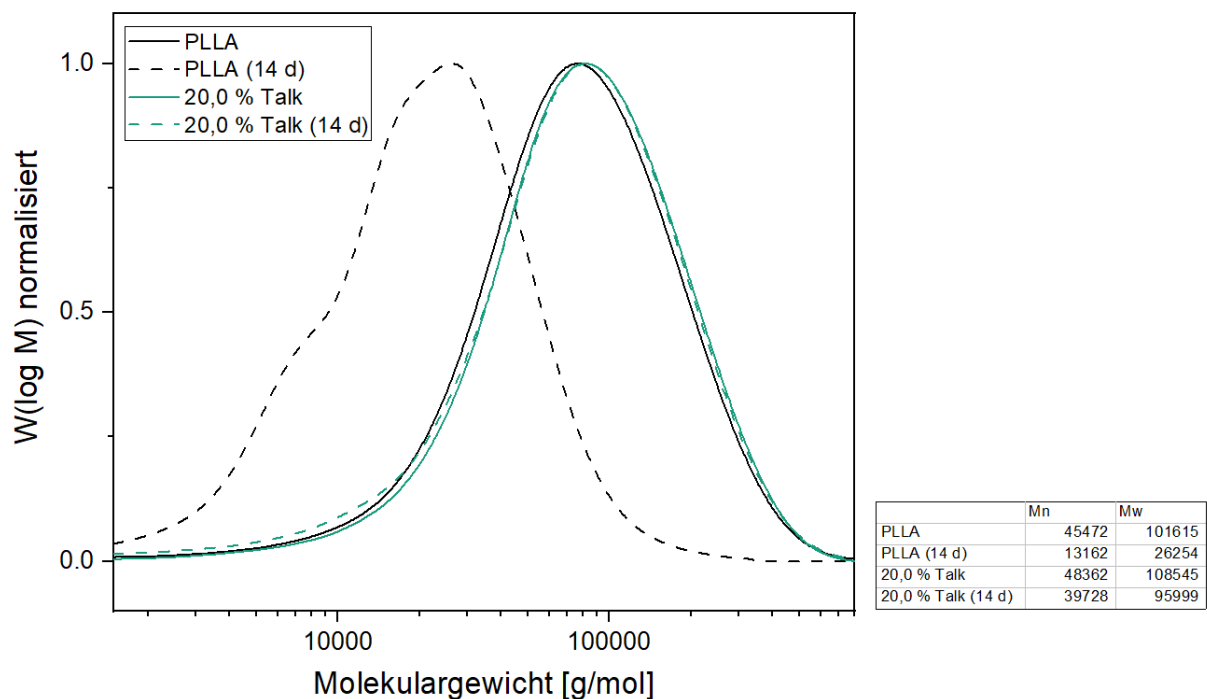


Abbildung 85: Molekulargewichtsverteilung der PLLA Compounds (gefüllt) während der Alterung

In Abbildung 85 sind die Molekulargewichtsverteilungen der PLLA-Compounds mit und ohne Talk nach 14 Tagen Wasserlagerung dargestellt. Erwartungsgemäß ist ein starker Molekulargewichtsabbau des reinen PLLA zu sehen. Das Molekulargewicht reduziert sich auf

Grund des hydrolytischen Abbaus um mehr als 70 %. Im Vergleich dazu zeigen die mit Talk gefüllten Compounds nach 14-tägiger Wasserlagerung noch hohe Molekulargewichte. Beim ungealterten Material kommt es zu einer Reduktion von 18 % bzw. 12 % (bezogen auf M_n und M_w). Dies beweist, dass der ausbleibende MVR-Anstieg während der Wasserlagerung auf einen Stabilisierungseffekt des Talks bzw. der weiteren Füllstoffe zurückzuführen ist.

Bei der Zugabe der Hydrolysestabilisatorkombination (re.) ist erwartungsgemäß nur eine geringe Änderung des MVR-Werts zu beobachten. Im Vergleich mit dem ungefüllten HSK Compound liegt der MVR-Anstieg nach drei Wochen in einer vergleichbaren Größenordnung (20 – 40 %). Einzig für Talk und HLP 1 ist der Anstieg mit 50 – 75 % leicht höher, jedoch noch immer auf niedrigem Niveau. Es lässt sich daher festhalten, dass die Kombination von Füllstoffen und Hydrolysestabilisatoren möglich ist, um die thermischen, mechanischen und Hydrolyseeigenschaften zu verbessern, ohne signifikante negative Wechselwirkungen zu verursachen. Im Folgenden wird die Langzeitwärmestabilität der Compounds mit 20 % Füllstoff und mit/ohne HSK betrachtet.

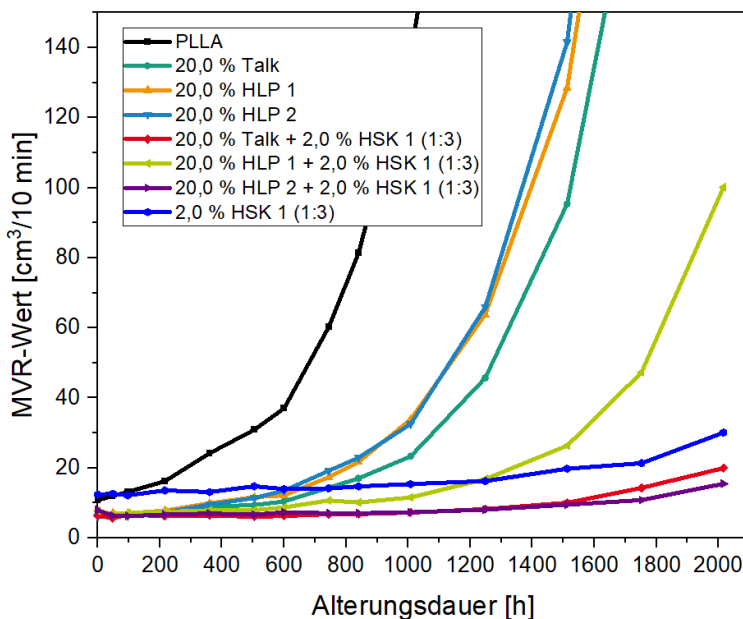


Abbildung 86: Veränderung des MVR im Verlauf der Ofenalterung bei 100 °C (PLLA gefüllt)

In Abbildung 86 sind die MVR-Werte während der Ofenalterung für die gefüllten PLLA Compounds dargestellt. Bereits die Zugabe der Füllstoffe bringt eine deutliche Verbesserung der Alterungsstabilität mit sich. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Wasserlagerung, bei der auch ohne Hydrolysestabilisator mit 20 % Füllstoff eine erhebliche Verbesserung erreicht wird. Im Vergleich zum ungestabilisierten PLLA verzögert sich der Abbau um ca. 500 Stunden. So liegt ein MVR von 60 cm³/10 min für PLLA erst nach 750 Stunden vor, während die gefüllten Compounds erst nach 1200 – 1300 Stunden einen vergleichbaren MVR-

Wert aufweisen. Eine weitere Verbesserung wurde erwartungsgemäß durch die Zugabe der Hydrolysestabilisatorkombination erzielt. Für die Compounds mit Talk bzw. HLP 2 ist ein paralleler Verlauf zu dem Compound ohne Füllstoff zu beobachten. Die reduzierten Werte sind allerdings auf die durch die Füllstoffe veränderte Schmelzeviskosität zurückzuführen und kein Indiz für eine verbesserte Stabilität. Einzig bei der Zugabe des HLP 1 scheint sich die Stabilität ggü. dem Compound ohne Füllstoffe zu verschlechtern, wobei die Werte noch deutlich niedriger sind als bei den Compounds ohne HSK. Jedoch wurde bereits in Abbildung 83 gezeigt, dass die Zugabe des HLP 1 einen signifikant negativen Effekt auf die Degradationstemperatur von PLLA hat. Das HLP 2 und Talk bewirken geringere Unterschiede in der TGA und scheinen keinen negativen Einfluss auf das hydrolysestabilisierte PLLA aufzuweisen.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Zugabe von mineralischen Füllstoffen einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von PLA-Compounds in technischen Anwendungen leistet. Zum einen verbessern sie das Kristallisationsverhalten der Compounds, was einen Einsatz bei höheren Temperaturen ermöglicht. Zum anderen verbessern sich die mechanischen Eigenschaften und es werden E-Moduln erreicht, welche mit glasfaserverstärkten technischen Kunststoffen vergleichbar sind. Einzig die Zugfestigkeit wird nicht verbessert. Daneben sorgt die Zugabe der mineralischen Füllstoffe für eine signifikante Verbesserung der Hydrolysestabilität, welche durch die Zugabe, der zuvor in dieser Arbeit beschriebenen Hydrolysestabilisatorsysteme, nochmal gesteigert wird. Somit erhält man Compounds, welche konventionellem PLLA in Sachen Kristallisation, Dauergebrauchstemperatur, mechanische Eigenschaften und Hydrolysestabilität deutlich überlegen sind und PLLA attraktiver für technische Anwendungen machen.

5. Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war zum einen die Entwicklung biobasierter Compounds, welche das Eigenschaftsprofil für technische Anwendungen erfüllen und zum anderen das Aufklären der Stabilisierungsmechanismen eingesetzter Additive. Um das zu erreichen, wurden verschiedene Additive in zwei Biokunststoffe (PLA und PBS) eingearbeitet und der Effekt auf die Verarbeitungsstabilität, das Kristallisationsverhalten, die Hydrolysestabilität und die Langzeitwärmestabilität evaluiert. Parallel dazu wurde mittels spektroskopischer Analysemethoden das Verhalten der Polymere und Additive aufgeklärt. Von Bedeutung ist hier die Betrachtung des kompletten Lebenszyklus. Beginnend mit der Verarbeitung und im Optimalfall endend mit einem Recycling des Materials. Die besondere Herausforderung ist dabei die Verbesserung der Langzeitstabilität, im Besonderen der Schutz der Polymerketten gegen hydrolytischen Abbau. Dieser wird durch in das Material eindringende Feuchtigkeit ausgelöst bzw. durch Carboxyl-Endgruppen der Polymerketten katalysiert. Diese beiden Faktoren wurden daher bei der Evaluierung der Stabilisierungskonzepte besonders berücksichtigt.

Zunächst wurde jedoch das Verarbeitungsverhalten von PLA und PBS betrachtet. Es zeigte sich, dass in PLA auch ohne Zugabe von Additiven nur geringer Abbau eintrat, da das Material eine gute inhärente Verarbeitungsstabilität besitzt. Bei PBS hingegen wurde beobachtet, dass insbesondere bei höheren Verarbeitungstemperaturen ($\sim 190\text{ °C}$) eine deutliche Veränderung der Schmelzeviskosität auftritt. Verschiedene Versuchsreihen sowie Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie beweisen, dass es sich um ein thermo-oxidativ induziertes Verzweigungsverhalten an Doppelbindungen in der Polymerkette handelt, welche mutmaßlich als Verunreinigungen über den Herstellungsprozess des Monomers in die Polymerkette gelangen. Die Zugabe von Antioxidantien stellt eine effiziente Methode dar, um dieses Verhalten zu unterbinden. Weitere Versuche legen zudem nahe, dass dieses Verhalten durch metallische Verunreinigungen, z. B. durch Katalysatorrückstände aus der Synthese, begünstigt wird, weswegen auch die Zugabe von Metalldesaktivatoren einen deutlichen Effekt bewirkt.

Im zweiten Schritt wird die Hydrolysestabilität der Biokunststoffe untersucht. Der Fokus lag auf PLA, da dieses auf Grund seiner mechanischen Eigenschaften (hoher E-Modul und Zugfestigkeit) am ehesten das Potential aufweist, technische Kunststoffe zu substituieren. Wenig überraschend zeigte sich, dass die Hydrolyseinhibitoren die höchsten Stabilisierungswirkungen erzielen. Das Problem dieser Additivklasse liegt dabei darin, dass diese Verbindungen direkt mit der Feuchtigkeit reagieren und somit schnell verbraucht werden.

Daher sind hohe Additivgehalte notwendig, welche sowohl die thermischen Eigenschaften verschlechtern als auch die Compounds unwirtschaftlich werden lassen. Neben den bekannten und aktuell kommerziell eingesetzten Carbodiimiden, wurde mit einem Aziridinderivat ein weiterer Inhibitor identifiziert, welcher im Vergleich mit den Carbodiimiden eine höhere Stabilisierung erzielt. Mit Hilfe von Abbautests im NMR wurde nachgewiesen, dass der Inhibitor ebenfalls direkt mit der eindringenden Feuchtigkeit reagiert und somit die Hydrolyse unterbindet. Untersuchungen mit weiteren endgruppenreaktiven Additiven zeigten, dass hierdurch keine Verbesserung der Hydrolysestabilität zu bewirken ist. Nur bei direkter Reaktion der funktionellen Gruppe mit der Feuchtigkeit werden die Polymerketten stabilisiert.

Mit den Säureregulatoren wurde eine weitere Additivklasse identifiziert, welche eine hohe Stabilisierungswirkung bringt. In diesen Versuchen wurde beobachtet, dass durch die Modifikation des pH-Werts eine verbesserte Hydrolysestabilität erreicht wird. Insbesondere Additive mit hoher Basizität (Calcium-Hydrotalcit, Calciumcarbonat) erzielen eine lange Hydrolysestabilität. Die Zugabe von Feuchteregulatoren bringt hingegen keine Verbesserung der Hydrolysestabilität. Hier stellt es sich dar, dass es weniger der Gesamtfeuchtegehalt im Material, sondern vielmehr die Basizität, welche den Ausschlag für die Geschwindigkeit des Kettenabbaus gibt. Einschränkend muss angemerkt werden, dass die Wirkung der Säurefänger nur bei PLA mit vermeintlich geringer Anzahl an Carboxyl-Endgruppen signifikant ist. In einem PLA-Rezyklat, bzw. in PBS, wo deutlich mehr Carboxyl-Endgruppen vorliegen, wurde nur eine geringe Stabilisierungswirkung beobachtet.

Neu in dieser Arbeit ist die Untersuchung verschiedener Kombinationen von Additivklassen. In der Literatur wurden zur Hydrolysestabilisierung Inhibitoren in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, um einen möglichst hohen Effekt zu erzielen. An der Kombination aus bifunktionellem Aziridinderivat und einem Säurefänger (primär Calcium-Hydrotalcit) zeigt sich, dass synergistische Effekte zum Tragen kommen, welche den Kettenabbau noch einmal bedeutend hinauszögern. So ist es nicht nur möglich, die Stabilität in der Wasserlagerung ggü. einem alleinigen Inhibitor deutlich zu verlängern, sondern auch der prozentuale Inhibitoranteil lässt sich drastisch reduzieren (-75%), ohne Einbußen in der Stabilität hinnehmen zu müssen. Dies bringt neben den besseren thermischen Eigenschaften (höherer Kristallisationsgrad -> höhere Dauergebrauchstemperatur) wirtschaftliche Vorteile. Mittels ¹H-NMR wurde nachgewiesen, dass der Inhibitorverbrauch durch die Veränderung des pH-Werts, über den Säureregulator, verlangsamt wird und länger hydrolysestabilisierend wirkt.

Zusätzlich zur verbesserten Stabilität in der Wasserlagerung zeigte sich, dass diese Kombination ebenso eine signifikant verbesserte Langzeitwärmestabilität in der Ofenalterung bewirkt. Bei

einer Alterungstemperatur von 100 °C wurde nach über 2000 Stunden nur etwas mehr als eine Verdopplung des MVR-Werts beobachtet. Die Zugabe von antioxidativ wirkenden Additiven hingegen brachte keine signifikante Verbesserung der Stabilität in der Ofenalterung. Vergleichbare Ergebnisse ergaben sich bei einer Ofentemperatur von 150 °C. Daraus lässt sich ableiten, dass auch bei hohen Temperaturen Abbaumechanismen, vergleichbar mit der Hydrolyse bei der Wasserlagerung, zum Tragen kommen und der Einsatz von Antioxidantien keinen signifikanten Mehrwert bringt. Dies steht im Gegensatz zur Literatur, welche thermo-oxidativen Abbau als Hauptdegradationsmechanismus in der Ofenalterung beschreibt.^[80]

Weiterhin wird das Kristallisationsverhalten von PLA betrachtet. Dieses muss verbessert werden, um die Verarbeitung im Spritzguss zu vereinfachen und die Wärmeformbeständigkeit in der Anwendung zu erhöhen. In einem Screening wurden verschiedene Nukleierungsmittel in PLA eingearbeitet und die Compounds mittels DSC charakterisiert. Durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln ist eine merkliche Verbesserung der thermischen Eigenschaften möglich. Weiterhin wurden die Nukleierungsmittel mit den zuvor ausgetesteten Additivsystemen kombiniert, um die Eigenschaften der Compounds zu analysieren. Es wurde festgestellt, dass sich Hydrolysestabilisatoren und Nukleierungsmittel gegenseitig nur geringfügig negativ beeinflussen. Neben den Nukleierungsmitteln wurden mineralische Füllstoffe getestet und ein positiver Effekt auf mechanische-, thermische- und Alterungseigenschaften nachgewiesen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass in dieser Arbeit verschiedene Additive und Füllstoffe in PLA und weiteren Biokunststoffen untersucht und ihre Wirkmechanismen aufgeklärt wurden. Insbesondere die Alterungseigenschaften der Compounds wurden damit deutlich verbessert. Dadurch wurde ein wichtiger Schritt gemacht, um Biokunststoffe (insbesondere PLA) zukünftig in technischen Anwendungen einzusetzen. Mögliche Anwendungen ergeben sich zum Beispiel im Automobilbereich oder E&E-Sektor.

5.2. Kritische Betrachtung

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Additivsystemen wurde nachgewiesen, dass sich sowohl die Hydrolysestabilität als auch die thermische Stabilität und das Kristallisationsverhalten von PLA sich signifikant verbessern lassen. Um die Verbesserungen in der thermo-hydrolytischen Stabilität zu quantifizieren, wurden primär MVR-Messungen durchgeführt, welche durch GPC-Messungen an ausgewählten Compounds verifiziert wurden. Mit diesen Methoden lassen sich zwar Änderungen der Fließfähigkeit von Polymerschmelzen sowie das Molekulargewicht und damit die Stabilität der Ketten beurteilen, eine Betrachtung mechanischer Kennwerte hingegen fand nicht statt. Insbesondere für technische Anwendungen sind die Kenntnisse über

mechanische Kennwerte von Bedeutung, da nur diese eine “gesicherte“ Auskunft darüber geben, ob das Bauteil im Laufe des Produktlebenszyklus den Anforderungen standhält oder im Laufe der Zeit versagt.

Ein weiterer Punkt, der in diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt wurde, ist das Auftreten von “wechselnden“ Belastungen. Die Kunststoffcompounds wurden in dieser Arbeit einer reinen Wasserlagerung bzw. einer reinen thermischen Ofenalterung unterzogen, um die Alterungsvorgänge zu beschleunigen. In den realen Anwendungen liegen hingegen wechselnde Belastungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) vor, welche mit der Zeit stark variieren. Weiterhin wurde bei der Betrachtung der hydrolytischen Stabilität nur der Abbau unter sauren abiotischen Bedingungen untersucht. Je nach Anwendung bzw. in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen, kommt es auch zu einer basisch induzierten Hydrolyse. Inwieweit der Einsatz von Säurefängern in diesen Bedingungen stabilisierend wirkt, wurde bisher nicht getestet.

Problematisch bei der Betrachtung der Nukleierungswirkung der verschiedenen Additive ist zudem, dass diese nur mittels DSC beurteilt wurde. Mit dem verwendeten DSC-Gerät ließen sich nur niedrige Kühlraten realisieren ($< 20 \text{ K/min}$). Zwar wurde durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln ein verbesserter Kristallisationsgrad festgestellt, jedoch ist nicht quantitativ zu beurteilen, ob in einem realen Produktionsprozess ein vergleichbarer Kristallisationsgrad realisierbar ist. Beim Spritzguss z. B. liegen die Kühlraten bei über 100 K in wenigen Sekunden ($< 10 \text{ s}$). Um den tatsächlichen Effekt in einem Prüfkörper zu beurteilen, müssten diese bei “realitätsnahen“ Bedingungen (Werkzeugtemperatur $\sim 100 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$) hergestellt werden, was auf Grund der verwendeten Spritzgussperipherie nicht möglich war.

5.3. Wissenschaftliche Fortführung und Ausblick

Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, gibt es noch weitere Punkte, die untersucht werden können bzw. müssen, um den Einsatz von biobasierten Polyestern in technischen Anwendungen zu realisieren. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass durch den Einsatz neuer Additivkombinationen ein Biokunststoffcompound hergestellt werden kann, welches in Sachen hydrolytischer und thermischer Stabilität die Eigenschaften von Biokunststoffen deutlich verbessert. Auch die Prozessfähigkeit und thermischen Langzeiteigenschaften wurden erhöht. Es wäre daher noch zu evaluieren, wie sich die Compounds in realen Anwendungsfällen verhalten. So wären eine Compoundierung und Prüfkörperherstellung auf industriellen Maschinen umzusetzen. Die Compounds könnten zudem weiteren Prüfverfahren unterzogen werden, wobei der Fokus auf wechselnden Belastungen (thermisch, hydrolytisch) liegen sollte.

Ein mögliches Prüfverfahren wäre der SAE/US-CAR Test, bei dem die Prüfkörper wechselnder Feuchtigkeit und Temperatur ausgesetzt sind. Dieser wird häufig eingesetzt, um die Hydrolysestabilität technischer Polyester, wie z. B. PBT, zu ermitteln.

Ein weiterer Aspekt, der in zukünftigen Arbeiten zu untersuchen wäre, ist der Einfluss der Säurefängereigenschaften. Zwar zeigte sich, dass es einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert des Additivs und der Stabilisierungswirkung gibt, jedoch waren auch Additive zu beobachten, bei denen die Stabilisierung nicht den Erwartungen (basierend auf dem pH-Wert) entsprach. Hier wäre zu überprüfen, inwieweit weitere Faktoren eine Rolle spielen. Ein wichtiger Punkt ist die Verteilung der Säurefänger in der Polymermatrix. Da die eingesetzten Säurefänger nicht schmelzend/löslich in der Polymermatrix sind, hängt die Verteilung stark mit der Kompatibilität vom Additiv und der Polymermatrix sowie der Partikelgröße zusammen.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist der Einsatz alternativer Aziridinderivate. In dieser Arbeit wurden zwei bifunktionelle Aziridine getestet, welche ein vergleichbar niedriges Molekulargewicht (< 350 g/mol) aufweisen. Da es sich bei dem Additiv um einen CMR-Stoff handelt,^[248] wäre es aus Kennzeichnungsgründen zu bevorzugen, ein polymeres Aziridinderivat auf Basis eines polymerem Isocyanats einzusetzen,^[272] damit es zu keiner Migration von unreaktiertem Additiv an die Kunststoffoberfläche kommt.

6. Experimentalteil

6.1. Verwendete Materialien

Als Basismaterial wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Biokunststoffe verwendet. Bei diesen handelt es sich um PLA (3 versch. Grades) und PBS (2 versch. Grades). Die genaue Aufstellung über die verwendeten Kunststoffe findet sich in Tabelle 13.

Tabelle 13: Verwendete Kunststoffe

Kunststoff	Handelsname	Hersteller	Anmerkungen
PLLA	Luminy® L130	Total Corbion	L-Isomeranteil – 99 %
PDLA	Luminy® D070	Total Corbion	D-Isomeranteil – 99 %
rPLA	--	SysPlast GmbH	Post-Consumer Rezyklat aus ^[255]
PBS 1	BioPBS™ FZ91PB	PTT MCC	Biobasierte Bernsteinsäure
PBS 2	PBE 003 NA	NaturePlast	51 % biobasierter C-Atomgehalt

Bei der Auswahl der verschiedenen Materialien wurden Kunststoffgrades gewählt, welche auf Grund ihrer rheologischen Eigenschaften sowohl für die Extrusion als auch den Spritzguss ausreichende Fließfähigkeiten aufweisen. Bei den PLA-Typen wurde weiterhin darauf geachtet, dass Grades mit einer hohen Isomerreinheit verwendet werden, um verbesserte mechanische und thermische Eigenschaften zu erzielen, welche für technische Anwendungen benötigt werden.

Eine Aufstellung über die verwendeten Additive findet sich in Tabelle 14.

Tabelle 14: Verwendete Additive

Kürzel	Handelsname	Chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
AO 1	ADK STAB AO60	Pentaerythritol tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	Adeka
AO 2	ADK STAB 2112	tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit	Adeka
AO 3	Doverphos S9228	Bis(2,4-dicumyl-phenyl)pentaerythritol-diphosphit	Dover
AO 4	Hostanox O3	Bis-(3,3-bis-(4'-hydroxy-3'-tert. Butylphenyl)butansäure)-glykolester	Clariant
AO 5	ADK STAB A-611	1:1 Mischung AO1/2	Adeka
AO 6	α -Tocopherol	α -Tocopherol	Alfa Aesar
AO 7	Tannin	Gallotannin	Alfa Aesar

Erythrit	Erythrit	Erythrit	Hirundo
MD 1	ADK STAB AX-71	Phosphorsäureoctadecylester	Adeka
MD 2	Caesit AV	Calciumstearat	Baerlocher
MD 3	Palmarole MDA.P.10	N,N'-Bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyl hydrazide]	Adeka
mCDI	Stabilisator 7000	Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-carbodiimid	Raschig
pCDI	Stabaxol P	Polymeres Carbodiimid	Lanxess
KV	Joncryl ADR 4368	modifiziertes Styrol-Acrylat-Polymer	BASF
ESBO	Paraplex G-62	Epoxidiertes Sojabohnenöl	Hallstar Industrial
PolyU	PolyU	N,N'-(methylenedi-p-phenylene)-bis(aziridine-1-carboxamide)	Menadiona
HDU-P	HDU-P	N,N'-hexamethylenebis(2-methyl-1-Aziridinecarboxamide)	Menadiona
Na-Oxa.	Natriumoxalat	Natriumoxalat	Carl Roth
Na-Suc.	Natriumsuccinat	Natriumsuccinat	Acros Organics
Na-Tar.	Natriumtartrat	Natriumtartrat	Acros Organics
Na-Fum.	Natriumfumarat	Natriumfumarat	Alfa Aesar
Na-Cit.	Natriumcitrat	Natriumcitrat	Alfa Aesar
Na-Phy.	Natriumphytat	Natriumphytat	Carbosynth
CaO	Calciumoxid	Calciumoxid	Carl Roth
MgO	Magnesiumoxid	Magnesiumoxid	Carl Roth
CaCO3	Calciumcarbonat	Calciumcarbonat	Carl Roth
MgCO3	Magnesiumcarbonat	Magnesiumcarbonat	Carl Roth
HTC 1	Actilox CAH EXP 0213	Calcium-Hydrotalcit	Nabaltec
Silica	Kieselgel Pulver	Siliciumdioxid	SigmaAldrich
13X	Zeolith 13X	Zeolith 13X	Alfa Aesar
Zeo381	Zeoflair 381	Zeolith	Zeochem
HTC 2	Actilox CAHC	Calcium-Hydrotalcit (Stearinsäure modifiziert)	Nabaltec
HTC 3	DHT-4A	Magnesium-Hydrotalcit	Kisuma Chemicals

HTC 4	DHT-4C	Magnesium-Hydrotalcit (kalziniert)	Kisuma Chemicals
HTC 5	Sorbacid 911	Magnesium-Hydrotalcit	Clariant
HTC 6	Hycite 713	Magnesium-Hydrotalcit	Clariant
Dolomit	Dolomitmehl	CalciumMagnesium-Carbonat	Dolomitwerk Jettenberg
NKM 1	DMBDS	1,3:2,4-Bis-O-(3,4-dimethylbenzylidene)-D-sorbitol	TCI
NKM 2	Sodium Dimethyl 5-Sulfoisophthalate	Sodium Dimethyl 5-Sulfoisophthalate	TCI
NKM 3	Bruggolen P252	--	Brüggemann
NKM 4	TMC-306	N ⁴ ,N ⁶ -dibenzoyladipohydrazide	Oriental Faith
NKM 5	Irgaclear XT386	1,3,5-tris(2,2-dimethylpropionylamino)benzene	BASF
NKM 6	Orotsäure	Orotsäure	Carl Roth
NKM 7	Uracil	Uracil	TCI
NKM 8	Finntalc MO5SL	Talk	Mondo Minerals
NKM 9	Hebofill 400	Bornitrid	Henze
LZWS 1	Irganox 1330	3,3',3'',5,5',5''-Hexa-tert-butyl-alpha,alpha',alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-pkresol	BASF
LZWS 2	s. AO 3	--	--
LZWS 3	Hostanox SE	Diocetadecyldisulfid	Clariant

Tabelle 15: Übersicht Hydrolysestabilisatorkombinationen (HSK)

Kürzel	Inhibitor	Säurefänger
HSK 1	PolyU	Actilox CAH EXP 0213 (HTC 1)
HSK 2	PolyU	Zeolith 13X (13X)
HSK 3	PolyU	Actilox CAHC (HTC 2)
HSK 4	PolyU	DHT-4A (HTC 3)
HSK 5	PolyU	DHT-4C (HTC 4)
HSK 6	PolyU	Sorbacid 911 (HTC 5)
HSK 7	PolyU	Hycite 713 (HTC 6)
HSK 8	PolyU	Calciumcarbonat

HSK 9	PolyU	Magnesiumcarbonat
HSK 10	PolyU	Dolomit

Tabelle 16: Übersicht verwendete mineralische Füllstoffe

Kürzel	Handelsname	Chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
Talk	Steamic T1 CA	$Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$	Imerys Performance Minerals
HLP 1	HLP 5	$KMg_3[AlSi_3O_{10}(F,OH)_2]$	Kärtner Montanindustrie
HLP 2	HLP 150	$KMg_3[AlSi_3O_{10}(F,OH)_2]$	Kärtner Montanindustrie
WST	SubMicro 4-15	$CaSiO_3$	Kärtner Montanindustrie

6.2. Materialverarbeitung

6.2.1. Mikrocompounder

Das Verarbeitungsverhalten, bzw. die Verarbeitungstabilität wurden auf einem Mikrocompounder (*Micro 5cc Twin Screw Extruder*) von DSM Research Netherlands untersucht. In Abbildung 87 ist der verwendete Extruder beispielhaft dargestellt.

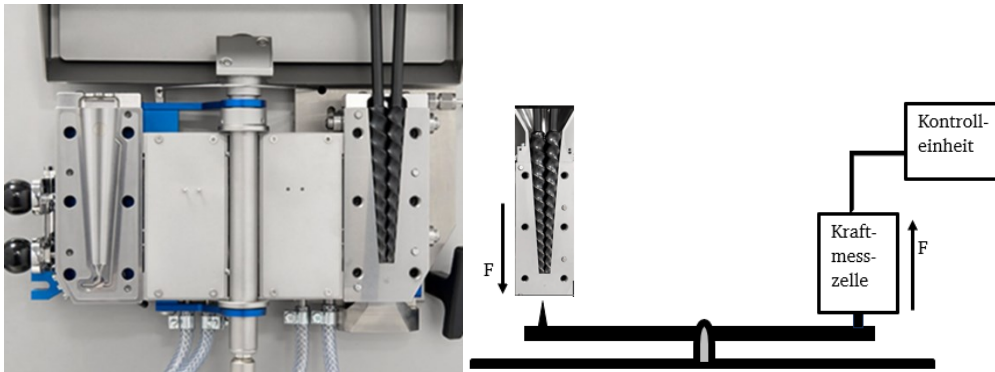


Abbildung 87: Beispielhafte Darstellung des Mikrocompounder und des Messprinzips zur Bestimmung der Kraft^[273]

Über eine Öffnung im oberen Bereich der Kammer wird die Vormischung aus gemahlenem Kunststoffgranulat und Additiv eingefüllt. In der Kammer sitzen zwei konische Schnecken, welche die Probe über einen Rückflusskanal im Kreis führen. Die Temperatur wird über das gesamte Barrel identisch eingestellt und konstant gehalten. Während des Verarbeitungszeitraums werden alle wichtigen Parameter (Temperatur, Drehzahl, Stromaufnahme und Kraft) des Geräts über einen externen Laptop mit Hilfe eines Messprogramms (DSM Xplore v0.46) aufgezeichnet. Die Auswertung der Messungen erfolgt primär über den Kraftverlauf. Hierbei handelt es sich um eine Vertikalkraft, welche über eine Kraftmessdose mittels einer Wippenkonstruktion aufgenommen wird. Die aufgenommene Kraft

ist abhängig von der Schmelzeviskosität. Nach Ablauf des Verarbeitungszeitraums wird die Probe über eine Düse ausgelassen. Um hydrolytischen Abbau während der Verarbeitung zu vermeiden, werden Kunststoff und Additiv entsprechend vorgetrocknet (vgl. nächster Abschnitt).

6.2.2. Doppelschneckenextruder

Die Compoundierung der zu untersuchenden Kunststoffformulierungen erfolgt auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (*Thermo Process 11*) von ThermoFisher. Der Schnekendurchmesser beträgt 11 mm und das Länge- zu Durchmesser Verhältnis 40. Das Temperaturprofil ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 17: Temperaturprofil für die PLA, PLA/PBS-Blend (oben) und die PBS (unten) Verarbeitung

Düse	Zone 6	Zone 5	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1	Einzug
200 °C	195 °C	190 °C	190 °C	185 °C	185 °C	180 °C	170 °C
160 °C	150 °C	150 °C	145 °C	145 °C	140 °C	130 °C	120 °C

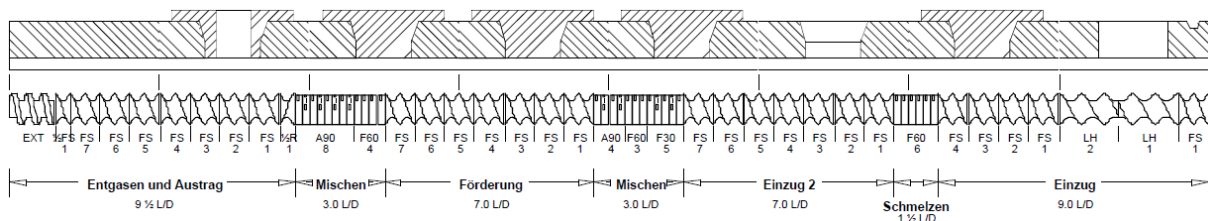


Abbildung 88: Schneckenkonfiguration des Thermo Process 11 Mini-Extruder

In Abbildung 88 ist die Schneckenkonfiguration des verwendeten Extruders zu erkennen. Die Schnecke ist in verschiedene Zonen unterteilt, welche die Plastifizierung (Zone 1 + 2), die Dispergierung (Zone 3 + 4) die Homogenisierung (Zone 5 + 6) sowie Entgasung und Austragung (Zone 6 + Düse) übernehmen. Die Kunststoffformmasse wird über eine Düse mit 2 mm Durchmesser extrudiert und anschließend in einem Wasser-/Eisbad abgekühlt und nachfolgend granuliert.

Um eine bessere Homogenität der Kunststoffcompounds zu erzielen, wird das Rohmaterial mit den Additiven in einem PE-Beutel vorgemischt. Hierfür werden die Granulate vor der Extrusion in einer Mühle zerkleinert, um ein Entmischen von Kunststoff und Pulver in der Dosierung des Extruders zu verhindern. Um hydrolytische Degradation während der Verarbeitung zu verhindern, werden die eingesetzten Materialien vor der Verarbeitung in einem

Vakuumtrockner getrocknet. Das PLA wird bei 80 °C für ca. 16 Stunden getrocknet, um einen Feuchtegehalt von unter 350 ppm zu realisieren. Der Feuchtegehalt wird vor der Extrusion mittels Holgenfeuchtemessgerät (HX204 von Mettler Toledo) kontrolliert. Die Additive werden, wenn nötig entsprechend ihrer Feuchteaufnahme bzw. -abgabe bei 80 °C oder 150 °C für ca. 16 Stunden im Vakuumtrockner getrocknet. Um eine Feuchteaufnahme im Dosiertrichter während der Verarbeitung zu verhindern, wird das Kunststoff/Additiv-Gemisch mit einem Stickstoffstrom überflutet.

6.2.3. Mini-Spritzgussmaschine

Die Herstellung von Prüfkörpern (Typ 5A nach DIN EN ISO 527-2) für mechanische Untersuchungen erfolgt auf einer Mini-Spritzgussmaschine vom Typ Babyplast 6/10P (Christmann Kunststofftechnik GmbH). Bei dieser handelt es sich um eine Kolbenspritzgussmaschine mit horizontalem Aufbau. Die eingestellte Massetemperatur beträgt für PLA 200 °C und die Werkzeugtemperatur 60 °C. Die weiteren Einstellparameter wie Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruck, Nachdruckzeit, ..., wurden nach Möglichkeit konstant gehalten, um einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu minimieren. Eine Änderung wird nur vorgenommen, wenn anderweitig keine Prüfkörper mit ausreichender Qualität herzustellen waren.

6.3. Hydrolyse- und Thermische-Alterung

Die Hydrolysealterung der extrudierten Compounds wird in einem Wärmeschrank des Typs M115 der Fa. Binder GmbH durchgeführt. Hierfür werden ca. 20 g Kunststoffgranulat in 200 ml Glasgefäße mit Schraubdeckel gegeben und diese anschließend mit entionisiertem Wasser befüllt. Pro Entnahme wird für jedes Compound ein Glas vorbereitet. Diese werden bei 60 °C und 80 % Luftumwälzung für definierte Zeiträume im Wärmeschrank gelagert (vgl. Abbildung 89).



Abbildung 89: Hydrolysealterung im Wärmeschrank

Die Lagertemperatur wird so gewählt, dass diese oberhalb der Glasübergangstemperatur (58 °C) liegt, um eine beschleunigte Hydrolyse zu beobachten. Nach Ablauf der definierten Alterungsdauer werden die Gläser entnommen und mittels pH-Meter (FiveEasy pH meter mit pH-Elektrode LE410 von Mettler Toledo) die pH-Werte des Lagermediums bestimmt. Anschließend werden die Granulate abgeseibt und bei 80 °C im Vakuumofen für ca. 16 Stunden getrocknet und in Vakuumentüten eingeschweißt.

Die thermische Ofenalterung wird in identischen Wärmeschränken durchgeführt. Hierfür werden ca. 125 g Kunststoffgranulat in Aluminiumschälchen (121×83×47 mm) gefüllt und anschließend im Ofen bei der gewählten Temperatur (100 °C; 150 °C) und 80 % Luftumwälzung gelagert. Für einen homogenen Luftstrom werden die Schälchen zuvor mit Kanülen durchlöchert. Weiterhin werden zur Vermeidung von inhomogener Alterung die Granulate täglich in den Schälchen durchmischt und die Position der Schälchen im Ofen gewechselt.

6.4. Analytische Methoden

6.4.1. Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR)

Die Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate erfolgt nach DIN EN ISO 1133-1 bzw. DIN EN ISO 1133-2 (für feuchteempfindliche Materialien) mit einem Göttfert MI-2 Schmelzeindex-Prüfgerät. Die Aufnahme der Messdaten erfolgt über einen Messrechner mit dem dazugehörigen Messprogramm (MFR HOST 8.3.5). Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Schmelze-Volumenfließrate zu minimieren, werden alle Proben vor der Messung für rund 16 Stunden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Nach der Trocknung werden die Proben in Vakuumentüten eingeschweißt und erst unmittelbar vor der Messung aus diesen entnommen. Um eine gleichmäßige Aufschmelzzeit zu gewährleisten, erfolgt die Einwaage in Abhängigkeit des Alterungszustandes zwischen 6 – 8 g. In Tabelle 18 sind die Prüftemperaturen und Prüfgewichte für die verschiedenen Kunststoffe festgehalten.

Tabelle 18: Prüftemperatur und Prüfgewicht für die MVR-Messungen

Material	Prüftemperatur	Prüfgewicht
PLA	190 °C	2,16 kg
PLA/PBS-Blend	190 °C	3,8 kg
PBS	150 °C	10 kg

Die Prüftemperatur für das PBS wurde reduziert, um ein Verzweigen der Polymerketten während der MVR-Messung zu verhindern, was auf Grund der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.2 zu erwarten gewesen wäre. Die Prüfungsgewichte werden so gewählt, dass sich ein MVR-Startwert zwischen $10 - 20 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ einstellt.

6.4.2. Bestimmung des Molekulargewichts und der -verteilung

Die Bestimmung des Molekulargewichts und die dazugehörige Verteilung erfolgt über Größenausschlusschromatographie. Verwendet wird ein SEC 1260 Messsystem (Agilent Technologies) bestehend aus Entgaser (G1322A), isokratischer Pumpe (G1310B), Säulenthermostat (G1316A), UV- und RI-Detektor (G1314F, G7800A). Der Säulensatz besteht aus zwei Agilent-PLgel-MIXED-C (0,78 x 30 cm) und einer PLgel-Vorsäule. Die Kalibration erfolgt gegen einen Polystyrol-Standard. Als Eluent wird Chloroform mit einer Konzentration von 2 g/L bei einer Durchflussrate von 1 ml/min verwendet. Vor der Messung werden die Proben mittels Spritzenfilter (0,45 μm) filtriert. Die Auswertung der Eluationsdiagramme erfolgt mittels WinGPC (PSS Polymer).

6.4.3. Bestimmung der thermischen Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften, Glasübergangstemperatur sowie Schmelze- und Kristallisationsverhalten, der Compounds werden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. DSC) bestimmt. Verwendet wird eine DSC 822e von Mettler Toledo. Die Messungen erfolgen nach DIN EN ISO 11357-1 bis 3. Da es sich bei PLA und PBS um teilkristalline Polymere handelt, werden pro Probe ca. 15 mg eingewogen. Der Messbereich beträgt für PLA $10 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und für PBS $-60 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Heiz- und Kühlraten betragen i. d. R. 10 K/min bzw. -10 K/min . Die isothermen Haltezeiten betragen fünf Minuten. Die Auswertung der Messkurven erfolgt mit einem dazugehörigen Messprogramm (STARe Evaluation Software Version 16.30 von Mettler Toledo).

Die thermische Beständigkeit der Additive bzw. Compounds wird mittels TGA/DSC1 (Mettler Toledo) bestimmt. Dazu werden die Proben von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Die Auswertung der Messkurven erfolgt ebenso mittels STARe.

6.4.4. Bestimmung der mech. Eigenschaften

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften erfolgt mit einer Material-Prüfmaschine zwickiLine Z2.5 von Zwick/Roell nach DIN EN ISO 527-1. Vor der Prüfung werden die Prüfkörper mindestens 48 Stunden im Normklimaraum bei $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \pm 10 \%$ Luftfeuchtigkeit konditioniert. Die Bestimmung des E-Moduls erfolgt mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/s, anschließend wird die Prüfgeschwindigkeit auf 20 mm/s erhöht. Für jedes Compound werden fünf Prüfkörper getestet.

6.4.5. NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren werden auf einem NanoBay 300 Spektrometer ($^1\text{H-NMR}$: 300 Hz) von Bruker aufgenommen. Die Messungen erfolgt bei 298 K (Standard) und 333 K (Additivalterung). Als deuterierte Lösemittel werden CDCl_3 und DMSO-d_6 verwendet. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit MestReNova V14.2.1-27684 (Mestrelab Research)

Für die im vorigen Abschnitt beschriebene Additivalterung werden ca. 15 mg Additiv in 0,7 ml CDCl_3 gelöst und anschließend mit 0,1 ml VE-Wasser (pH $\sim 7,5$) bzw. 0,1 ml VE-Wasser mit 10 % Milchsäurelösung (pH $\sim 2,19$) versetzt. Anschließend werden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 24 bzw. 12 Stunden in gleichmäßigen Abständen 25 Spektren aufgenommen.

6.4.6. Charakterisierung der Säurefänger

Zur Untersuchung der Basizität der eingesetzten Säureregulatoren werden pH-Messungen mittels pH-Meter (FiveEasy pH meter mit pH-Elektrode LE410 von Mettler Toledo) durchgeführt. Hierfür werden 1 g Additiv und 100 ml VE-Wasser vermischt und für eine Stunde mittels Magnetrührer verrührt. Anschließend wird das Wasser, insofern die Additive unlöslich waren, filtriert und der pH-Wert des Wassers gemessen.

6.4.7. Bestimmung der Feuchteaufnahme der Compounds

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Compounds mit einem Feuchteregulator werden 25 g des Kunststoffcompounds in 200 ml Wasser gegeben und analog zur Hydrolysealterung für 72 Stunden in einem Umluftofen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach der Entnahme werden die Compounds vier Stunden bei Raumtemperatur gelagert, sodass die Oberflächenfeuchtigkeit

verdunstet. Anschließend wird mittels Holgenfeuchtemessgerät (HX204 von Mettler Toledo) der Feuchtegehalt der Compounds bestimmt. Für die Feuchtemessung wird ein 2-stufiges Trocknungsprogramm (120 °C; 160 °C) gewählt, damit sowohl die Feuchte des Basismaterials als auch die Feuchte der Feuchteregulatoren freigesetzt und gemessen wird.

7. Verzeichnisse

7.1. Literatur

- [1] Kaiser, W., Kunststoffchemie für Ingenieure, Hanser, München, 2007, 2. Aufl.
- [2] PlasticsEurope, Plastics - the Facts 2021 (online), 2021, unter: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>, [Zugriff: 11. Mai 2021].
- [3] Plastics Information Europe, Plastixx – PIE Polymer Price index (online), 2022, unter: <https://pieweb.plasteurope.com/default.aspx?pageid=211>, [Zugriff: 19. Mai 2022].
- [4] European Environment Agency., Greenhouse gas emissions and natural capital implications of plastics (including biobased plastics), Mol, BE, Mai 2021, [Eionet Report].
- [5] Hirth, T., Biopolymere. In: P. ELSNER, P. EYERER und T. HIRTH, Hg. *DOMININGHAUS - Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*. 8th ed. Dordrecht: Springer, 2011, S. 1269-1334. ISBN 978-3-642-16172-8.
- [6] Endres, H.-J., Siebert-Raths, A., Technische Biopolymere, Hanser, München, 2009, 1. Auflage.
- [7] European Bioplastics e.V., Bioplastics market data (online), 2021, unter: <https://www.european-bioplastics.org/market/>, [Zugriff: 11. Mai 2022].
- [8] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, Einweg-Plastik wird verboten (online), 2021, unter: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/impressum?view=>, [Zugriff: 7. September 2022].
- [9] Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics. Final Report of Utrecht University to European Bioplastics, Utrecht, 2009, [Bericht].
- [10] Carus, M., Dammer, L., Puente, Á., Raschka, A., Arendt, O., Bio-based drop-in, smart drop-in and dedicated chemicals (online), 2017, unter: https://roadtobio.eu/uploads/news/2017_October/RoadToBio_Drop-in_paper.pdf, [Zugriff: 19. Mai 2022].
- [11] IfBB – Institute for Bioplastics and Biocomposites, Biopolymers facts and statistics (online), 2021, unter: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-einseitig-2021.pdf, [Zugriff: 11. Mai 2022].
- [12] Tan, J., Abdel-Rahman, M.A., Sonomoro, K., Biorefinery-Based Lactic Acid Fermentation: Microbial Production of Pure Monomer Product. In: M.L. DI LORENZO und R. ANDROSCH, Hg. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 27-66. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [13] Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., (Hg.), *Poly(lactic acid)*, 1st. edition, Wiley, Hoboken, N.J, 2010, Wiley series on polymer engineering and technology.
- [14] Wittmann, C., Liao, J.C., (Hg.), *Industrial Biotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017.
- [15] PTT MCC Biochem, What's BioPBS (online), 2021, unter: <https://www.pttmcc.com/what-is-biopbs>, [Zugriff: 12. Mai 2022].
- [16] Ahn, J.H., Jang, Y.-S., Yup Lee, S., Succinic Acid. In: C. WITTMANN und J.C. LIAO, Hg. *Industrial Biotechnology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, S. 505-544. ISBN 9783527807833.

-
- [17] Cheng, K.-K., Wang, G.-Y., Zeng, J., Zhang, J.-A., "Improved succinate production by metabolic engineering", in *BioMed research international*, Hindawi, London, Vol. 2013, 2013, p. 538790.
- [18] Lunt, J., "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 59/1-3, 1998, p. 145-152.
- [19] Hartmann, M.H., High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. In: D.L. KAPLAN, Hg. *Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, S. 367-411. ISBN 978-3-642-08341-9.
- [20] Vouyiouka, S., Theodoulou, P., Symeonidou, A., Papaspyrides, C.D., Pfaendner, R., "Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 98/Issue 12, 2013, p. 2473-2481.
- [21] Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A., "The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid", in *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Springer Nature, Berlin, Vol. 3/Issue 4, 1995, p. 225-234.
- [22] Gruber, P., O'Brien, M., Polylactides "NatureWorks® PLA". In: A. STEINBÜCHEL, Hg. *Biopolymers Online*. Weinheim, DE: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. ISBN 9783527302901.
- [23] G. Gobius du Sart, Process for the preparation of lactide and polylactide mixture, World Intellectual Property Organization, WO 2020002358 A1, 02.01.2020.
- [24] Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., Auras, R., "Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life", in *Advanced drug delivery reviews*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 107, 2016, p. 333-366.
- [25] Köhn, J., Entwicklung eines thermisch stabilen und flexiblen Polymer auf Basis von PLA für medizinische Anwendungen, Berlin, 3. Juni 2015, [Dissertation].
- [26] Total-Corbion, Luminy® PLA neat resins PLA bioplastics for a brighter future (online), 2021, unter: https://www.totalenergies-corbion.com/media/hv5fpt4m/factsheet_luminy-pla-neat-resins_20220324.pdf, [Zugriff: 28. April 2022].
- [27] Total-Corbion., Product Data Sheet Luminy L130, Gorinchem, NL, 2019, [Produktdatenblatt].
- [28] Jacquel, N., Freyermouth, F., Fenouillot, F., Rousseau, A., Pascault, J.P., Fuertes, P., Saint-Loup, R., "Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts", in *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Wiley, Hoboken, Vol. 49/Issue 24, 2011, p. 5301-5312.
- [29] PTT MCC Biochem., BioPBS™ FZ91PM / FZ91PB Technical Data Sheet, Bangkok, TH, 2019, [Produktdatenblatt].
- [30] Morão, A., Bie, F. de, "Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand", in *Journal of Polymers and the Environment*, Springer Nature, Basel, Vol. 27/Issue 11, 2019, p. 2523-2539.
- [31] Benavides, P.T., Lee, U., Zarè-Mehrjerdi, O., "Life cycle greenhouse gas emissions and energy use of polylactic acid, bio-derived polyethylene, and fossil-derived polyethylene", in *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 277, 2020, p. 124010.

-
- [32] Lenges, C., DuPont Biomaterials (online), 2019, unter: <http://mifbi.org/wp-content/uploads/2019/02/christian-DuPont-BioMaterials-MiFBI-2-11-2019.pdf>, [Zugriff: 16. Mai 2022].
- [33] Ehrenstein, G.W., Pongratz, S., Beständigkeit von Kunststoffen, Hanser, München, 2007, 1. Auflage.
- [34] Ehrenstein, G.W., Polymer-Werkstoffe, Hanser, München, 2011, 3. Aufl.
- [35] DIN 50035, Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe (DIN 50035:2012-09).
- [36] Mabey, W., Mill, T., "Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions", in Journal of Physical and Chemical Reference Data, AIP Publishing, Melville, NY, Vol. 7/Issue 2, 1978, p. 383-415.
- [37] Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S., Ngouajio, M., Fernandez, R.T., "Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester", in Polymer Degradation and Stability, Elsevier, Amsterdam, Vol. 95/Issue 12, 2010, p. 2641-2647.
- [38] Dröschner, M., Horlbeck, G., "Einfluß von Struktur und Konzentration der Comonomeren auf die Eigenschaften von Copoly(butylenterephthalat)", in Angewandte Makromolekulare Chemie, Wiley VCH, Heidelberg, Vol. 128/Issue1, 1984, p. 203-213.
- [39] Li, S., "Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids", in Journal of Biomedical Materials Research, Wiley, Hoboken, Vol. 48/Issue 3, 1999, p. 342-353.
- [40] Tsuji, H., "Autocatalytic hydrolysis of amorphous-made polylactides: effects of l-lactide content, tacticity, and enantiomeric polymer blending", in Polymer, Elsevier, Amsterdam, Vol. 43/Issue 6, 2002, p. 1789-1796.
- [41] Jong, S. de, Arias, E., Rijkers, D., van Nostrum, C., Kettenes-van den Bosch, J., Hennink, W., "New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus", in Polymer, Elsevier, Amsterdam, Vol. 42/Issue 7, 2001, p. 2795-2802.
- [42] Chu, C.C., "Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: Tensile strength and crystallinity study", in Journal of Applied Polymer Science, Wiley, Hoboken, Vol. 26/Issue 5, 1981, p. 1727-1734.
- [43] Tsuji, H., Ikada, Y., "Properties and morphology of poly(l-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(l-lactide) in phosphate-buffered solution", in Polymer Degradation and Stability, Elsevier, Amsterdam, Vol. 67/Issue1, 2000, p. 179-189.
- [44] Limsukon, W., Auras, R., Selke, S., "Hydrolytic degradation and lifetime prediction of poly(lactic acid) modified with a multifunctional epoxy-based chain extender", in Polymer Testing, Elsevier, Amsterdam, Vol. 80, 2019, p. 106108.
- [45] Shih, C., "Chain-end scission in acid catalyzed hydrolysis of poly (d,l-lactide) in solution", in Journal of Controlled Release, Elsevier, Amsterdam, Vol. 34/Issue1, 1995, p. 9-15.
- [46] Gleadall, A., Pan, J., Kruft, M.-A., Kellomäki, M., "Degradation mechanisms of bioresorbable polyesters. Part 1. Effects of random scission, end scission and autocatalysis", in Acta biomaterialia, Elsevier, Amsterdam, Vol. 10/Issue 5, 2014, p. 2223-2232.
- [47] Elsayy, M.A., Kim, K.-H., Park, J.-W., Deep, A., "Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites", in Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, Amsterdam, Vol. 79, 2017, p. 1346-1352.

-
- [48] Li, S., Garreau, H., Vert, M., "Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(α -hydroxy acids) in aqueous media", in *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer Science+Business Media B.V., Berlin, Vol. 1/Issue 4, 1990, p. 198-206.
- [49] Vert, M., Mauduit, J., Li, S., "Biodegradation of PLA/GA polymers: increasing complexity", in *Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 15/Issue 15, 1994, p. 1209-1213.
- [50] Grizzi, I., Garreau, H., Li, S., Vert, M., "Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size-dependence", in *Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 16/Issue 4, 1995, p. 305-311.
- [51] Gorrasi, G., Pantani, R., Hydrolysis and Biodegradation of Poly(lactic acid). In: M.L. DI LORENZO und R. ANDROSCH, Hg. *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 119-152. ISBN 978-3-319-64229-1.
- [52] Xu, L., Crawford, K., Gorman, C.B., "Effects of Temperature and pH on the Degradation of Poly(lactic acid) Brushes", in *Macromolecules*, ACS Publishing, Washington, Vol. 44/Issue 12, 2011, p. 4777-4782.
- [53] Rodriguez, E.J., Marcos, B., Huneault, M.A., "Hydrolysis of polylactide in aqueous media", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 133/Issue 44, 2016, p. 433-443.
- [54] Agrawal, C.M., Huang, D., Schmitz, J.P., Athanasiou, K.A., "Elevated Temperature Degradation of a 50:50 Copolymer of PLA-PGA", in *Tissue Engineering*, Mary Ann Liebert Inc., Larchmont, NY, Vol. 3/Issue 4, 1997, p. 345-352.
- [55] Reed, A.M., Gilding, D.K., "Biodegradable polymers for use in surgery — poly(glycolic)/poly(lactic acid) homo and copolymers: 2. In vitro degradation", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 22/Issue 4, 1981, p. 494-498.
- [56] Tham, W.L., Poh, B.T., Ishak, Z.A.M., Chow, W.S., "Characterisation of Water Absorption of Biodegradable Poly(lactic Acid)/Halloysite Nanotube Nanocomposites at Different Temperatures", in *Journal of Engineering Science and Technology*, 2016, Vol. /Issue 12, p. 13-25.
- [57] Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., Bruzard, S., "Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 108, 2014, p. 319-329.
- [58] Siparsky, G.L., Vorhees, K.J., Dorgan, J.R., Schilling, K., "Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/ polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends", in *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, Vol. /Issue 5, p. 125-136.
- [59] Codari, F., Lazzari, S., Soos, M., Storti, G., Morbidelli, M., Moscatelli, D., "Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid)", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 97/Issue 11, 2012, p. 2460-2466.
- [60] Lyu, S., Schley, J., Loy, B., Lind, D., Hobot, C., Sparer, R., Untereker, D., "Kinetics and time-temperature equivalence of polymer degradation", in *Biomacromolecules*, ACS Publishing, Washington, Vol. 8/Issue 7, 2007, p. 2301-2310.
- [61] Finnis, A., Agarwal, S., Gupta, R., "Retarding hydrolytic degradation of polylactic acid: Effect of induced crystallinity and graphene addition", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 133/Issue 43, 2016, p. 338.

-
- [62] Lazzari, S., Codari, F., Storti, G., Morbidelli, M., Moscatelli, D., "Modeling the pH-dependent PLA oligomer degradation kinetics", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 110, 2014, p. 80-90.
- [63] van Nostrum, C.F., Veldhuis, T.F., Bos, G.W., Hennink, W.E., "Hydrolytic degradation of oligo(lactic acid): a kinetic and mechanistic study", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 45/Issue 20, 2004, p. 6779-6787.
- [64] Fukushima, K., Feijoo, J.L., Yang, M.-C., "Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLLA, PCL and partially miscible PDLLA/PCL blend", in *European Polymer Journal*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 49/Issue 3, 2013, p. 706-717.
- [65] Tsuji, H., Ikada, Y., "Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) in phosphate-buffered solution", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 67/Issue 3, 1998, p. 405-415.
- [66] Tsuji, H., Ishizaka, T., "Blends of aliphatic polyesters. VI. Lipase-catalyzed hydrolysis and visualized phase structure of biodegradable blends from poly(ϵ -caprolactone) and poly(l-lactide)", in *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 29/Issue 2, 2001, p. 83-89.
- [67] Duek, E., Zavaglia, C., Belangero, W., "In vitro study of poly(lactic acid) pin degradation", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 40/Issue 23, 1999, p. 6465-6473.
- [68] Tsuji, H., Miyauchi, S., "Poly(l-lactide): VI Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide) without free amorphous region", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 71/Issue 3, 2001, p. 415-424.
- [69] Tsuji, H., Mizuno, A., Ikada, Y., "Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 77/Issue 7, 2000, p. 1452-1464.
- [70] Loo, S.C.J., Ooi, C.P., Wee, S.H.E., Boey, Y.C.F., "Effect of isothermal annealing on the hydrolytic degradation rate of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA)", in *Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 26/Issue 16, 2005, p. 2827-2833.
- [71] Simmons, H., Tiwary, P., Colwell, J.E., Kontopoulou, M., "Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 166, 2019, p. 248-257.
- [72] Gorrasi, G., Pantani, R., "Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 98/Issue 5, 2013, p. 1006-1014.
- [73] Saha, S.K., Tsuji, H., "Effects of molecular weight and small amounts of d-lactide units on hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid)s", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 91/Issue 8, 2006, p. 1665-1673.
- [74] Saha, S.K., Tsuji, H., "Hydrolytic Degradation of Amorphous Films of L-Lactide Copolymers with Glycolide and D-Lactide", in *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley, Hoboken, Vol. 291/Issue 4, 2006, p. 357-368.
- [75] Porfyrus, A., Vasilakos, S., Zotiadis, C., Papaspyrides, C., Moser, K., van der Schueren, L., Buyle, G., Pavlidou, S., Vouyiouka, S., "Accelerated ageing and hydrolytic stabilization of poly(lactic acid) (PLA) under humidity and temperature conditioning", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 68, 2018, p. 315-332.

- [76] Kanemura, C., Nakashima, S., Hotta, A., "Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 97/Issue 6, 2012, p. 972-980.
- [77] Morales-Huerta, J.C., Ciulik, C.B., Ilarduya, A.M. de, Muñoz-Guerra, S., "Fully bio-based aromatic-aliphatic copolyesters: poly(butylene furandicarboxylate-co-succinate)s obtained by ring opening polymerization", in *Polym. Chem.*, Royal Society of Chemistry, London, Vol. 8/Issue 4, 2017, p. 748-760.
- [78] Cho, K., Lee, J., Kwon, K., "Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 79/Issue 6, 2001, p. 1025-1033.
- [79] Jin, T., Zhou, M., Hu, S., Chen, F., Fu, Q., Fu, Y., "Effect of molecular weight on the properties of poly(butylene succinate)", in *Chinese Journal of Polymer Science*, Springer, Berlin, Vol. 32/Issue 7, 2014, p. 953-960.
- [80] Rasselet, D., Ruellan, A., Guinault, A., Miquelard-Garnier, G., Sollogoub, C., Fayolle, B., "Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties", in *European Polymer Journal*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 50/Issue 9, 2014, p. 109-116.
- [81] Kopinke, F.-D., Remmler, M., Mackenzie, K., "Thermal decomposition of biodegradable polyesters—I: Poly(β -hydroxybutyric acid)", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 52/Issue1, 1996, p. 25-38.
- [82] Lee, S.-H., Hyun Kim, S., Han, Y.-K., Kim, Y.H., "Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide", in *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Wiley, Hoboken, Vol. 39/Issue 7, 2001, p. 973-985.
- [83] Gardette, M., Thérias, S., Gardette, J.-L., Murariu, M., Dubois, P., "Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 96/Issue 4, 2011, p. 616-623.
- [84] Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., "Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(β -hydroxybutyric acid)", in *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 40-41, 1997, p. 43-53.
- [85] Aoyagi, Y., Yamashita, K., Doi, Y., "Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 76/Issue1, 2002, p. 53-59.
- [86] Abe, H., Takahashi, N., Kim, K.J., Mochizuki, M., Doi, Y., "Thermal degradation processes of end-capped poly(L-lactide)s in the presence and absence of residual zinc catalyst", in *Biomacromolecules*, ACS Publishing, Washington, Vol. 5/Issue 4, 2004, p. 1606-1614.
- [87] Wachsen, O., Platkowski, K., Reichert, K.-H., "Thermal degradation of poly-l-lactide—studies on kinetics, modelling and melt stabilisation", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 57/Issue1, 1997, p. 87-94.
- [88] Taubner, V., Shishoo, R., "Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 79/Issue 12, 2001, p. 2128-2135.
- [89] Tsuji, H., Fukui, I., "Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 44/Issue 10, 2003, p. 2891-2896.
- [90] Cuadri, A.A., Martín-Alfonso, J.E., "Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal

- properties", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 150, 2018, p. 37-45.
- [91] Amorin, N.S.Q.S., Rosa, G., Alves, J.F., Gonçalves, S.P.C., Franchetti, S.M.M., Fechine, G.J.M., "Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 131/Issue 6, 2014, n/a-n/a.
- [92] Resch-Fauster, K., Klein, A., Bles, E., Feuchter, M., "Mechanical recyclability of technical biopolymers: Potential and limits", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 64, 2017, p. 287-295.
- [93] Georgousopoulou, I.-N., Vouyiouka, S., Dole, P., Papaspyrides, C.D., "Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate)", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 128, 2016, p. 182-192.
- [94] Kim, D.J., Kim, W.S., Lee, D.H., Min, K.E., Park, L.S., Kang, I.K., Jeon, I.R., Seo, K.H., "Modification of poly(butylene succinate) with peroxide: Crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 81/Issue 5, 2001, p. 1115-1124.
- [95] Bikiaris, R.D., Ainali, N.M., Christodoulou, E., Nikolaidis, N., Lambropoulou, D.A., Papageorgiou, G.Z., "Thermal Stability and Decomposition Mechanism of Poly(alkylene succinate)s", in *Macromol*, MDPI, Basel, Vol. 2/Issue1, 2022, p. 58-77.
- [96] Lanxess AG, Versatile hydrolysis stabilization: Stabaxol® (online), 2019, unter: https://www.palmerholland.com/palmerholland/media/library/Resources/LANXESS/LANXESS%20Plastic%20Additives/LANXESS-Plastic-Additives-Stabaxol_versatile_hydrolysis_stabilization_1.pdf, [Zugriff: 29. April 2022].
- [97] Stloukal, P., Jandikova, G., Koutny, M., Sedlařík, V., "Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 54, 2016, p. 19-28.
- [98] Stloukal, P., Kalendova, A., Mattausch, H., Laske, S., Holzer, C., Koutny, M., "The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 41, 2015, p. 124-132.
- [99] Holcapkova, P., Stloukal, P., Kucharczyk, P., Omastova, M., Kovalcik, A., "Anti-hydrolysis effect of aromatic carbodiimide in poly(lactic acid)/wood flour composites", in *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 103, 2017, p. 283-291.
- [100] Kim, H.-S., Kim, H.-J., "Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 93/Issue 8, 2008, p. 1544-1553.
- [101] Kim, H.-S., Kim, H.-J., Cho, D., "Thermal analysis of hydrolysis and degradation of biodegradable polymer and bio-composites", in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer International Publishing, Basel, Vol. 96/Issue1, 2009, p. 211-218.
- [102] Standau, T., Zhao, C., Murillo Castellón, S., Bonten, C., Altstädt, V., "Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA)", in *Polymers*, MDPI, Basel, Vol. 11/Issue 2, 2019.
- [103] Yang, L., Chen, X., Jing, X., "Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 93/Issue 10, 2008, p. 1923-1929.

-
- [104] Teijin, Cyclic Carbodiimide New Concept of Resin Modifier (online), 2018, unter: <https://www.teijin.com/rd/technology/carbodiimide/>, [Zugriff: 2. Mai 2022].
- [105] Takahashi, I., Iida, H., Nakamura, N., Yamazaki, Y., Takeuchi, T., A biodegradable plastic composition, a molded article thereof and a method for controlling biodegradation rate using the same composition, European Patent Application, EP 1418201 B1, 22.08.2007.
- [106] Takahashi, I., Iida, H., Nakamura, N., A carbodiimide composition with suppressed yellowing, a process for its production, a stabilizer against hydrolysis and a thermoplastic resin composition, European Patent Application, EP 1505110 B1, 13.09.2006.
- [107] Shoji, S., Suzuki, H., Method for using cyclic carbodiimide, European Patent Application, EP 2374833 B1, 06.12.2017.
- [108] Matsuno, Y., Mitsunaga, M., Oda, J., Furuki, M., Shoji, S., Kitamura, T., Shibata, Y., Polylactic acid composition, European Patent Application, EP 2527400 B2, 30.03.2016.
- [109] Yuji, K., Kazuo, U., Takehito, S., Yohei, K., Polylactic acid-based resin composition and molded article, United States Patent Application, US 2012/0108720 A1, 03.05.2012.
- [110] Fruth, A., Krug, A., Wiloth, B., Neuartige langlebige, hydrolysestabilisierte biobasierte Kunststoffe auf Basis von Polyhydroxyalkanoat, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, World Intellectual Property Organization, WO 2012/152625 A1, 15.11.2012.
- [111] Hironaka, K., Kondo, F., Ino, K., Masuno, Y., Toyohara, K., Suzuki, H., Nonokawa, R., Matsuda, T., Resin composition, molded article and their production methods, European Patent Application, EP 1983030 B1, 15.10.2014.
- [112] A. Imada, Resin composition and molded article, United States Patent Application, US 2016/0024297 A1, 28.01.2016.
- [113] Meng, X., Shi, G., Wu, C., Chen, W., Xin, Z., Shi, Y., Sheng, Y., "Chain extension and oxidation stabilization of Triphenyl Phosphite (TPP) in PLA", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 124, 2016, p. 112-118.
- [114] Gu, L., Xu, Y., Fahnhorst, G.W., Macosko, C.W., "Star vs long chain branching of poly(lactic acid) with multifunctional aziridine", in *Journal of Rheology*, AIP Publishing, Melville, NY, Vol. 61/Issue 4, 2017, p. 785-796.
- [115] Najafi, N., Heuzey, M.C., Carreau, P.J., Wood-Adams, P.M., "Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 97/Issue 4, 2012, p. 554-565.
- [116] Tuna, B., Ozkoc, G., "Effects of Diisocyanate and Polymeric Epoxidized Chain Extenders on the Properties of Recycled Poly(Lactic Acid)", in *Journal of Polymers and the Environment*, Springer US, New York City, Vol. 25/Issue 4, 2017, p. 983-993.
- [117] Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., Then, Y.Y., Loo, Y.Y., "Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties", in *Molecules* (Basel, Switzerland), MDPI, Basel, Vol. 19/Issue 10, 2014, p. 16024-16038.
- [118] Rathi, S., Coughlin, E., Hsu, S., Golub, C., Ling, G., Tzivanis, M., "Maintaining Structural Stability of Poly(lactic acid): Effects of Multifunctional Epoxy based Reactive Oligomers", in *Polymers*, MDPI, Basel, Vol. 6/Issue 4, 2014, p. 1232-1250.
- [119] Corre, Y.-M., Duchet, J., Reignier, J., Maazouz, A., "Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains", in *Rheologica Acta*, Springer, Berlin, Vol. 50/7-8, 2011, p. 613-629.

-
- [120] Göttermann, S., Standau, T., Weinmann, S., Altstädt, V., Bonten, C., "Effect of chemical modification on the thermal and rheological properties of polylactide", in *Polymer Engineering & Science*, Wiley, Hoboken, 2017.
- [121] Meng, X., Shi, G., Chen, W., Wu, C., Xin, Z., Han, T., Shi, Y., "Structure effect of phosphite on the chain extension in PLA", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 120, 2015, p. 283-289.
- [122] Fan, Y., Nishida, H., Shirai, Y., Endo, T., "Thermal stability of poly (l-lactide): influence of end protection by acetyl group", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 84/Issue1, 2004, p. 143-149.
- [123] Nishida, H., Mori, T., Hoshihara, S., Fan, Y., Shirai, Y., Endo, T., "Effect of tin on poly(l-lactic acid) pyrolysis", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 81/Issue 3, 2003, p. 515-523.
- [124] Li, X., Xia, M., Dong, X., Long, R., Liu, Y., Huang, Y., Long, S., Hu, C., Li, X., "High Mechanical Properties of Stretching Oriented Poly(butylene succinate) with Two-Step Chain Extension", in *Polymers*, MDPI, Basel, Vol. 14/Issue 9, 2022.
- [125] Maier, R.-D., Schiller, M., *Handbuch Kunststoff-Additive*, Hanser, München, 2016, 4., vollständig neu bearbeitete Auflage.
- [126] Frondel, C., "Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups", in *American Mineralogist*, 1941, Vol. /Issue 26, p. 295-315.
- [127] Allmann, R., "Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen", in *Chimia*, 1970, Vol. /Issue 24, p. 99-108.
- [128] Taylor, H., "Crystal structures of some double hydroxide minerals", in *Mineralogical Magazine*, 1973, Vol. 39/Issue 304, p. 377-389.
- [129] Costa, F.R., Abdel-Goad, M., Wagenknecht, U., Heinrich, G., "Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 46/Issue 12, 2005, p. 4447-4453.
- [130] Paredes, S.P., Valenzuela, M.A., Fetter, G., Flores, S.O., "TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation", in *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 72/Issue 8, 2011, p. 914-919.
- [131] François, M., Renaudin, G., Evrard, O., "A Cementitious Compound with Composition 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O", in *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, IUCr Journals, Chester, UK, Vol. 54/Issue 9, 1998, p. 1214-1217.
- [132] Chibwe, K., Jones, W., "Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides", in *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, London, Vol. /Issue 14, 1989, p. 926.
- [133] Puttaswamy, N.S., Vishnu Kamath, P., "Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: a thermogravimetric study", in *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, London, Vol. 7/Issue 9, 1997, p. 1941.
- [134] Chiang, M.-F., Wu, T.-M., "Synthesis and characterization of biodegradable poly(l-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites", in *Composites Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 70/Issue1, 2010, p. 110-115.
- [135] Fan, Y., Nishida, H., Mori, T., Shirai, Y., Endo, T., "Thermal degradation of poly(l-lactide): effect of alkali earth metal oxides for selective l,l-lactide formation", in *Polymer*, Vol. 45/Issue 4, 2004, p. 1197-1205.
- [136] Gerds, N., Katiyar, V., Koch, C.B., Hansen, H.C.B., Plackett, D., Larsen, E.H., Risbo, J., "Degradation of l-polylactide during melt processing with layered double hydroxides", in

-
- Polymer Degradation and Stability, Elsevier, Amsterdam, Vol. 97/Issue 10, 2012, p. 2002-2009.
- [137] Wei, Z., Chen, G., Shi, Y., Song, P., Zhan, M., Zhang, W., "Isothermal crystallization and mechanical properties of poly(butylene succinate)/layered double hydroxide nanocomposites", in *Journal of Polymer Research*, Springer Netherlands, Dordrecht, Vol. 19/Issue 8, 2012, p. 605-704.
- [138] Sisti, L., Totaro, G., Fiorini, M., Celli, A., Coelho, C., Hennous, M., Verney, V., Leroux, F., "Poly(butylene succinate)/layered double hydroxide bionanocomposites: Relationships between chemical structure of LDH anion, delamination strategy, and final properties", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 130/Issue 3, 2013, p. 1931-1940.
- [139] Carlino, S., "The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods", in *Solid State Ionics*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 98/1-2, 1997, p. 73-84.
- [140] Pérez Amaro, L., Cicogna, F., Passaglia, E., Morici, E., Oberhauser, W., Al-Malaika, S., Dintcheva, N.T., Coiai, S., "Thermo-oxidative stabilization of poly(lactic acid) with antioxidant intercalated layered double hydroxides", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 133, 2016, p. 92-100.
- [141] Coelho, C., Hennous, M., Verney, V., Leroux, F., "Functionalisation of polybutylene succinate nanocomposites: from structure to reinforcement of UV-absorbing and mechanical properties", in *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, London, Vol. 2/Issue 12, 2012, p. 5430.
- [142] Valentina, I., Haroutioun, A., Fabrice, L., Vincent, V., Roberto, P., "Poly(Lactic Acid)-Based Nanobiocomposites with Modulated Degradation Rates", in *Materials* (Basel, Switzerland), MDPI, Basel, Vol. 11/Issue 10, 2018.
- [143] Valentina, I., Haroutioun, A., Fabrice, L., Vincent, V., Roberto, P., (Hg.), Tuning the hydrolytic degradation rate of poly-lactic acid (PLA) to more durable applications, Author(s), 2017, AIP Conference Proceedings.
- [144] Spektrum Akademischer Verlag, LEXIKON DER ERNÄHRUNG: Säureregulatoren (online), 2001, unter: <https://www.spektrum.de/lexikon/ernaehrung/saeureregulatoren/7866>, [Zugriff: 3. Mai 2022].
- [145] Europäische Union, VERORDNUNG (EG) Nr. 1333/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe (online), 2008, unter: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:02008R1333-20200702#tocId44>, [Zugriff: 3. Mai 2022].
- [146] Heidemann, W., Jeschkeit, S., Ruffieux, K., Fischer, J.H., Wagner, M., Krüger, G., Wintermantel, E., Gerlach, K.L., "Degradation of poly(d,l)lactide implants with or without addition of calciumphosphates in vivo", in *Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 22/Issue 17, 2001, p. 2371-2381.
- [147] Heidemann, W., Jeschkeit, S., Ruffieux, K., Fischer, J. H., Wintermantel, E., Gerlach, K. L., "The effect of an addition of sodiumhydrogenphosphat to poly(D,L)lactide - results of in vivo-examinations", in *Biomedizinische Technik*, 2001, Vol. 46, p. 236-240.
- [148] Imai, Y., Nagai, M., Watanabe, M., "Degradation of composite materials composed of tricalcium phosphate and a new type of block polyester containing a poly(L-lactic acid)

- segment", in *Journal of biomaterials science. Polymer edition*, Taylor & Francis, London, Vol. 10/Issue 4, 1999, p. 421-432.
- [149] Imai, Y., Fukuzawa, A., Watanabe, M., "Effect of blending tricalcium phosphate on hydrolytic degradation of a block polyester containing poly(L-lactic acid) segment", in *Journal of biomaterials science. Polymer edition*, Taylor & Francis, London, Vol. 10/Issue 7, 1999, p. 773-786.
- [150] Verheyen, C.C., Wijn, J.R. de, van Blitterswijk, C.A., Groot, K. de, "Evaluation of hydroxylapatite/poly(L-lactide) composites: mechanical behavior", in *Journal of Biomedical Materials Research*, Wiley, Hoboken, Vol. 26/Issue 10, 1992, p. 1277-1296.
- [151] Tsunoda, M., "Degradation of poly (DL-lactic acid-co-glycolic acid) containing calcium carbonate and hydroxyapatite fillers--effect of size and shape of the fillers--", in *Dental materials journal*, Japanese Society for Dental Materials and Devices, Tokyo, Vol. 22/Issue 3, 2003, p. 371-382.
- [152] Yamamura, G., Kojima, H., Kimura, M., Lai, Z., Liu, B., Qiu, R., Xia, T., Polylactic acid composition, and film comprising the same, European Patent Application, EP 2258775 B1, 23.09.2015.
- [153] Yamamura, G., Kojima, H., Kimura, M., Lai, Z., Liu, B., Qiu, R., Xia, T., Kono, S., Polylactic acid composition and film comprising the same, United States Patent Application, US 8575254 B2, 05.11.2013.
- [154] Takahashi, Y., Naotsuka, T., Tachibana, Y., Ome, H., Polylactic acid resin composition and method for producing molded article and polylactic resin composition, European Patent Application, EP 2907849 A1, 19.08.2015.
- [155] Polidar, M., Pfaendner, R., Metzsch-Zilligen, E., Verwendung von Hydroxycarbonsäuresalzen zur Stabilisierung von thermoplastischen Kondensationspolymeren, stabilisierte Formmasse und hieraus hergestellte Formmassen und Formteile, Deutsches Patentamt, DE 102020205096 A1, 28.10.2021.
- [156] Polidar, M., Pfaendner, R., Metzsch-Zilligen, E., Additivzusammensetzung sowie deren Verwendung, Kondensationspolymerzusammensetzung, Formmasse und hieraus hergestellte Formmassen und Formteile und deren Verwendung, Deutsches Patentamt, DE 102020205094 A1, 28.10.2021.
- [157] Benali, S., Aouadi, S., Dechief, A.-L., Murariu, M., Dubois, P., "Key factors for tuning hydrolytic degradation of polylactide/zinc oxide nanocomposites", in *Nanocomposites*, Taylor & Francis, London, Vol. Vol.1/Issue1, 2015, p. 51-61.
- [158] Luo, Y.-B., Wang, X.-L., Wang, Y.-Z., "Effect of TiO₂ nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 97/Issue 5, 2012, p. 721-728.
- [159] Li, S., Vert, M., "Hydrolytic degradation of the coral/poly(DL-lactic acid) bioresorbable material", in *Journal of biomaterials science. Polymer edition*, Taylor & Francis, London, Vol. 7/Issue 9, 1996, p. 817-827.
- [160] Ara, M., Watanabe, M., Imai, Y., "Effect of blending calcium compounds on hydrolytic degradation of poly(dl-lactic acid-co-glycolic acid)", in *Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 23/Issue 12, 2002, p. 2479-2483.
- [161] Agrawal, C.M., Athanasiou, K.A., "Technique to control pH in vicinity of biodegrading PLA-PGA implants", in *Journal of Biomedical Materials Research*, Wiley, Hoboken, Vol. 38/Issue 2, 1997, p. 105-114.

-
- [162] Lutz, W., "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited", in *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, London, Vol. 2014, 2014, p. 1-20.
- [163] Smart, L., Moore, E., *Solid state chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2020, 5th Edition.
- [164] Pires, M., Murariu, M., Cardoso, A.M., Bonnaud, L., Dubois, P., "Thermal degradation of poly(lactic acid)–zeolite composites produced by melt-blending", in *Polymer Bulletin*, Springer, Berlin, Vol. 4/Issue 2, 2019, p. 835.
- [165] Yuzay, I.E., Auras, R., Soto-Valdez, H., Selke, S., "Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 95/Issue 9, 2010, p. 1769-1777.
- [166] Yuzay, I.E., Auras, R., Selke, S., "Poly(lactic acid) and zeolite composites prepared by melt processing: Morphological and physical-mechanical properties", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 115/Issue 4, 2010, p. 2262-2270.
- [167] Bendahou, D., Bendahou, A., Grohens, Y., Kaddami, H., "New nanocomposite design from zeolite and poly(lactic acid)", in *Industrial Crops and Products*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 72, 2015, p. 107-118.
- [168] Eck, H., Von Waldbränden, *Polymeren und der Chemie in Babywindeln* (online), 2013, unter: https://static.uni-graz.at/fileadmin/nawi-institute/Chemie/RFDZ/Bilder/veranstaltungen/Superabsorber__Automatisch_gespeichert__Schreibgesch%C3%BCtzt_.pdf, [Zugriff: 5. Mai 2022].
- [169] Sartore, L., Pandini, S., Baldi, F., Bignotti, F., Di Landro, L., "Biocomposites based on poly(lactic acid) and superabsorbent sodium polyacrylate", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 134/Issue 48, 2017, p. 45655.
- [170] Sartore, L., Pandini, S., Baldi, F., Bignotti, F., (Hg.), *Superabsorbent biphasic system based on poly(lactic acid) and poly(acrylic acid)*, Author(s), 2016, AIP Conference Proceedings.
- [171] Sinharay, S., Bousmina, M., "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world", in *Progress in Materials Science*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 50/Issue 8, 2005, p. 962-1079.
- [172] Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J.M., Miesbauer, O., Bianchin, A., Hankin, S., Bölz, U., Pérez, G., Jesdinszki, M., Lindner, M., Scheuerer, Z., Castelló, S., Schmid, M., "Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields", in *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), MDPI, Basel, Vol. 7/Issue 4, 2017.
- [173] Paul, M.-A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degée, P., Monteverde, F., Dubois, P., "Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 87/Issue 3, 2005, p. 535-542.
- [174] Lee, S.-R., Park, H.-M., Lim, H., Kang, T., Li, X., Cho, W.-J., Ha, C.-S., "Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 43/Issue 8, 2002, p. 2495-2500.
- [175] Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., Camino, G., "Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 94/Issue 10, 2009, p. 1646-1655.

-
- [176] Zhou, Q., Xanthos, M., "Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 93/Issue 8, 2008, p. 1450-1459.
- [177] Phua, Y.J., Chow, W.S., Mohd Ishak, Z.A., "The hydrolytic effect of moisture and hydrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 96/Issue 7, 2011, p. 1194-1203.
- [178] Sanchez-Garcia, M.D., Lagaron, J.M., "On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid", in *Cellulose*, Springer Science+Business Media B.V., Luxemburg, Vol. 17/Issue 5, 2010, p. 987-1004.
- [179] Luiz de Paula, E., Mano, V., Pereira, F.V., "Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide)", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 96/Issue 9, 2011, p. 1631-1638.
- [180] Neri, C., Costanzi, S., Riva, R.M., Farris, R., Colombo, R., "Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilisation", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 49/Issue1, 1995, p. 65-69.
- [181] Malík, J., Kröhnke, C., "Polymer stabilization: present status and possible future trends", in *Comptes Rendus Chimie*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 9/11-12, 2006, p. 1330-1337.
- [182] Fischer, J., *Synthese und Evaluierung neuer bifunktioneller Antioxidantien zur thermo-oxidativen Langzeit-Stabilisierung von Polypropylen*, 19. Oktober 2020, [Dissertation].
- [183] Sirisinha, K., Samana, K., "Improvement of melt stability and degradation efficiency of poly (lactic acid) by using phosphite", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 138/Issue 10, 2021, p. 49951.
- [184] Cicero, J.A., Dorgan, J.R., Dec, S.F., Knauss, D.M., "Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 78/Issue1, 2002, p. 95-105.
- [185] Menges, G., *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Hanser, Carl, München, 2011, 6., vollständig überarbeitete Auflage.
- [186] Saeidlou, S., Huneault, M.A., Li, H., Park, C.B., "Poly(lactic acid) crystallization", in *Progress in Polymer Science*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 37/Issue 12, 2012, p. 1657-1677.
- [187] Huang, J., Lisowski, M.S., Runt, J., Hall, E.S., Kean, R.T., Buehler, N., Lin, J.S., "Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers", in *Macromolecules*, ACS Publishing, Washington, Vol. 31/Issue 8, 1998, p. 2593-2599.
- [188] Baratian, S., Hall, E.S., Lin, J.S., Xu, R., Runt, J., "Crystallization and Solid-State Structure of Random Polylactide Copolymers: Poly(l-lactide-co-d-lactide)s", in *Macromolecules*, ACS Publishing, Washington, Vol. 34/Issue 14, 2001, p. 4857-4864.
- [189] Feng, Y., Ma, P., Xu, P., Wang, R., Dong, W., Chen, M., Joziassé, C., "The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents", in *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 106, 2018, p. 955-962.
- [190] Aliotta, L., Cinelli, P., Coltelli, M.B., Righetti, M.C., Gazzano, M., Lazzeri, A., "Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA)", in *European Polymer Journal*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 93, 2017, p. 822-832.
- [191] Shi, X., Zhang, G., Phuong, T.V., Lazzeri, A., "Synergistic effects of nucleating agents and plasticizers on the crystallization behavior of poly(lactic acid)", in *Molecules (Basel, Switzerland)*, MDPI, Basel, Vol. 20/Issue1, 2015, p. 1579-1593.

-
- [192] Walther, H., Untersuchungen zur Einstellung des Kristallinitätsgrades von Polymilchsäure unter besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung im Spritzgussprozess und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die sich ausbildende Morphologie", in Masterthesis, Vol. 2013.
- [193] Jongpanya-Ngam, P., Khankrua, R., Seadan, M., Suttiruengwong, S., "Effect of synthesized sulfonate derivatives as nucleating agents on crystallization behavior of poly(lactic acid)", in *Designed Monomers and Polymers*, Taylor & Francis, London, Vol. 25/Issue1, 2022, p. 115-127.
- [194] Wang, Y., He, D., Wang, X., Cao, W., Li, Q., Shen, C., "Crystallization of poly(lactic acid) enhanced by phthalhydrazide as nucleating agent", in *Polymer Bulletin*, Springer, Berlin, Vol. 70/Issue 10, 2013, p. 2911-2922.
- [195] Kawamoto, N., Sakai, A., Horikoshi, T., Urushihara, T., Tobita, E., "Nucleating agent for poly(L-lactic acid)—An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 103/Issue1, 2007, p. 198-203.
- [196] Shen, T., Xu, Y., Cai, X., Ma, P., Dong, W., Chen, M., "Enhanced crystallization kinetics of poly(lactide) with oxalamide compounds as nucleators: effect of spacer length between the oxalamide moieties", in *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, London, Vol. 6/Issue 54, 2016, p. 48365-48374.
- [197] Ma, P., Xu, Y., Shen, T., Dong, W., Chen, M., Lemstra, P.J., "Tailoring the crystallization behavior of poly(L-lactide) with self-assembly-type oxalamide compounds as nucleators: 1. Effect of terminal configuration of the nucleators", in *European Polymer Journal*, Vol. 70, 2015, p. 400-411.
- [198] Ma, P., Xu, Y., Wang, D., Dong, W., Chen, M., "Rapid Crystallization of Poly(lactic acid) by Using Tailor-Made Oxalamide Derivatives as Novel Soluble-Type Nucleating Agents", in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publishing, Washington DC, Vol. 53/Issue 32, 2014, p. 12888-12892.
- [199] Bai, H., Zhang, W., Deng, H., Zhang, Q., Fu, Q., "Control of Crystal Morphology in Poly(L-lactide) by Adding Nucleating Agent", in *Macromolecules*, ACS Publishing, Washington DC, Vol. 44/Issue 6, 2011, p. 1233-1237.
- [200] Bai, H., Huang, C., Xiu, H., Zhang, Q., Deng, H., Wang, K., Chen, F., Fu, Q., "Significantly improving oxygen barrier properties of polylactide via constructing parallel-aligned shish-kebab-like crystals with well-interlocked boundaries", in *Biomacromolecules*, ACS Publishing, Washington, Vol. 15/Issue 4, 2014, p. 1507-1514.
- [201] Nakajima, H., Takahashi, M., Kimura, Y., "Induced Crystallization of PLLA in the Presence of 1,3,5-Benzenetricarboxylamide Derivatives as Nucleators: Preparation of Haze-Free Crystalline PLLA Materials", in *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley VCH, Weinheim, Vol. 295/Issue 5, 2010, p. 460-468.
- [202] Xu, T., Wang, Y., Han, Q., He, D., Li, Q., Shen, C., "Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid) Nucleated with a Multiamide Nucleating Agent", in *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Taylor & Francis, London, Vol. 53/Issue 10, 2014, p. 1680-1694.
- [203] Gui, Z., Lu, C., Cheng, S., "Comparison of the effects of commercial nucleation agents on the crystallization and melting behaviour of polylactide", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 32/Issue1, 2013, p. 15-21.

-
- [204] Salač, J., Šerá, J., Jurča, M., Verney, V., Marek, A.A., Koutný, M., "Photodegradation and Biodegradation of Poly(Lactic) Acid Containing Orotic Acid as a Nucleation Agent", in *Materials* (Basel, Switzerland), MDPI, Basel, Vol. 12/Issue 3, 2019, p. 481-492.
- [205] Qiu, Z., Li, Z., "Effect of Orotic Acid on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(L-lactide) as an Efficient Nucleating Agent", in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publishing, Washington DC, Vol. 50/Issue 21, 2011, p. 12299-12303.
- [206] Pan, P., Yang, J., Shan, G., Bao, Y., Weng, Z., Inoue, Y., "Nucleation Effects of Nucleobases on the Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide)", in *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley VCH, Weinheim, Vol. 297/Issue 7, 2012, p. 670-679.
- [207] Pan, P., Liang, Z., Nakamura, N., Miyagawa, T., Inoue, Y., "Uracil as nucleating agent for bacterial poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyhexanoate) copolymers", in *Macromolecular bioscience*, Vol. 9/Issue 6, 2009, p. 585-595.
- [208] He, D., Wang, Y., Shao, C., Zheng, G., Li, Q., Shen, C., "Effect of phthalimide as an efficient nucleating agent on the crystallization kinetics of poly(lactic acid)", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 32/Issue 6, 2013, p. 1088-1093.
- [209] Li, J., Chen, D., Gui, B., Gu, M., Ren, J., "Crystallization morphology and crystallization kinetics of poly(lactic acid): effect of N-Aminophthalimide as nucleating agent", in *Polymer Bulletin*, Springer, Berlin, Vol. 67/Issue 5, 2011, p. 775-791.
- [210] Harris, A.M., Lee, E.C., "Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 107/Issue 4, 2008, p. 2246-2255.
- [211] Kovalcik, A., Pérez-Camargo, R.A., Fürst, C., Kucharczyk, P., Müller, A.J., "Nucleating efficiency and thermal stability of industrial non-purified lignins and ultrafine talc in poly(lactic acid) (PLA)", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 142, 2017, p. 244-254.
- [212] Piekarska, K., Piorkowska, E., Bojda, J., "The influence of matrix crystallinity, filler grain size and modification on properties of PLA/calcium carbonate composites", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 62, 2017, p. 203-209.
- [213] Nomai, J., Suksut, B., Karl Schlarb, A., "Crystallization Behavior of Poly(lactic acid)/Titanium Dioxide Nanocomposites", in *International Journal of Applied Science and Technology*, KMUTNB, Bangkok, Vol. 8/Issue 4, 2015, p. 1-8.
- [214] Saiprasit, P., Schlarb, A.K., "The effect of nanoparticle content and size on the morphology and crystallization behavior of poly(lactic acid)/silica nanocomposites", in *Zeitschrift Kunststofftechnik*, Carl Hanser Verlag, München, Vol. Vol.1, 2019, p. 335-352.
- [215] Bindhu, B., Renisha, R., Roberts, L., Varghese, T.O., "Boron Nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: Preparation and properties", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 66, 2018, p. 172-177.
- [216] Wang, G., Zhang, D., Li, B., Wan, G., Zhao, G., Zhang, A., "Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment", in *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 129, 2019, p. 448-459.
- [217] Mercier, J.P., "Nucleation in polymer crystallization: A physical or a chemical mechanism?", in *Polymer Engineering & Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 30/Issue 5, 1990, p. 270-278.

-
- [218] Penco, M., Spagnoli, G., Peroni, I., Rahman, M.A., Frediani, M., Oberhauser, W., Lazzeri, A., "Effect of nucleating agents on the molar mass distribution and its correlation with the isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid)", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 122/Issue 6, 2011, p. 3528-3536.
- [219] Yamane, H., Sasai, K., "Effect of the addition of poly(D-lactic acid) on the thermal property of poly(L-lactic acid)", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 44/Issue 8, 2003, p. 2569-2575.
- [220] Schmidt, S.C., Hillmyer, M.A., "Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide", in *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, Hoboken, Vol. 39/Issue 3, 2001, p. 300-313.
- [221] Zou, G., Qu, X., Zhao, C., He, Y., Li, J., "Self-Nucleation Efficiency of PDLA in PLAs: Crystallization Behavior and Morphology", in *Polymer Science, Series A, Pleiades Publishing*, New York City, Vol. 60/Issue 2, 2018, p. 206-214.
- [222] Ji, N., Hu, G., Li, J., Ren, J., "Influence of poly(lactide) stereocomplexes as nucleating agents on the crystallization behavior of poly(lactide)s", in *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, London, Vol. 9/Issue 11, 2019, p. 6221-6227.
- [223] Ma, B., Zhang, H., Wang, K., Xu, H., He, Y., Wang, X., "Influence of scPLA microsphere on the crystallization behavior of PLLA/PDLA composites", in *Composites Communications*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 21, 2020, p. 100380.
- [224] Polidar, M., Pfaendner, R., Metzsch-Zilligen, E., Verwendung einer Additivzusammensetzung zum kontrollierten beschleunigten Abbau von Kondensationspolymeren, Deutsches Patentamt, DE 10 2019 200 596 A1, 23.07.2020.
- [225] Polidar, M., Metzsch-Zilligen, E., Pfaendner, R., "Controlled and Accelerated Hydrolysis of Polylactide (PLA) through Pentaerythritol Phosphites with Acid Scavengers", in *Polymers*, MDPI, Basel, Vol. 14/Issue 19, 2022, p. 4237.
- [226] Berry, G.C., Fox, T., The viscosity of polymers and their concentrated solutions. In: J.D. FERRY, C.G. OVERBERGER, G.V. SCHULZ, A.J. STAVERMAN und H.A. STUART, Hg. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1968, S. 261-357. ISBN 3-540-04032-3.
- [227] Pinheiro, L.A., Chinelatto, M.A., Canevarolo, S.V., "The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 86/Issue 3, 2004, p. 445-453.
- [228] Rizzarelli, P., Carroccio, S., "Thermo-oxidative processes in biodegradable poly(butylene succinate)", in *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 94/Issue 10, 2009, p. 1825-1838.
- [229] Hallstein, J., Gomoll, A., Lieske, A., Büsse, T., Balko, J., Brüll, R., Malz, F., Metzsch-Zilligen, E., Pfaendner, R., Zehm, D., "Unraveling the cause for the unusual processing behavior of commercial partially bio-based poly(butylene succinates) and their stabilization", in *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, Hoboken, Vol. 10, 2021, p. 50669.
- [230] Paci, M., Crescenzi, V., Supino, N., Campana, F., "Structural Characterization of Unsaturated Polyesters", in *Die Makromolekulare Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, Vol. 183/Issue 2, 1982, p. 377-387.
- [231] Aoshima, T., Hoshino, T., Uyeda, T., Miki, Y., Aliphatic Polyester and process for production thereof, European Patent Application, EP 1640397 B1, 13.04.2016.

-
- [232] Scheirs, J., Long, T.E., *Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, 2004, 1st ed.
- [233] Engel Austria GmbH, iQ weight control: Prozessschwankungen intelligent ausgleichen (online), 2018, unter:
https://www.engelglobal.com/fileadmin/master/Downloads/Broschueren/iQWeightControl_de.pdf, [Zugriff: 2. Juni 2022].
- [234] Pfaendner, R., Melz, T., Biogene Kunststoff-Additive. In: R. NEUGEBAUER, Hg. *Biologische Transformation*, 2019, S. 165-182. ISBN 978-3-662-58242-8.
- [235] Gülçin, İ., Huyut, Z., Elmastaş, M., Aboul-Enein, H.Y., "Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid", in *Arabian Journal of Chemistry*, King Saud University, Riad, Vol. 3/Issue1, 2010, p. 43-53.
- [236] Pfaendner, R., Metzsch-Zilligen, E., Verfahren zur Stabilisierung von halogenfreien thermoplastischen Kunststoffzyklaten sowie stabilisierte Kunststoffzusammensetzungen und hieraus hergestellte Formmassen und Formteile, World Intellectual Property Organization, WO 2019/063550 A1, 04.04.2019.
- [237] Kazuhiro, M., Yoshiharu, S., Kazuya, K., Naoya, M., Yoshiaki, M., Takeshi, T., Manufacturing method for polybutylene succinate, Japanese Patent Office, JP 2018-150453 A, 27.09.2018.
- [238] Ahle, M., Einfluss von metallischen Verunreinigungen und deren Stabilisierung durch Polyalkohole im Zusammenhang der Additivierung von Kunststoffzyklaten, Darmstadt, 2021, [Masterthesis].
- [239] Oliveira, M., Santos, E., Araújo, A., Fehine, G.J., Machado, A.V., Botelho, G., "The role of shear and stabilizer on PLA degradation", in *Polymer Testing*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 51, 2016, p. 109-116.
- [240] Hübner, A., Beschleunigter hydrolytischer Abbau von Polybutylensuccinat, Darmstadt, 15. Juli 2021, [Masterthesis].
- [241] Su, S., Kopitzky, R., Tolga, S., Kabasci, S., "Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review", in *Polymers*, MDPI, Basel, Vol. 11/Issue 7, 2019, p. 1193-1213.
- [242] Wang, Y., Xiao, Y., Duan, J., Yang, J., Wang, Y., Zhang, C., "Accelerated hydrolytic degradation of poly(lactic acid) achieved by adding poly(butylene succinate)", in *Polymer Bulletin*, Springer, Berlin, Vol. 73/Issue 4, 2016, p. 1067-1083.
- [243] Shibata, M., Inoue, Y., Miyoshi, M., "Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate)", in *Polymer*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 47/Issue 10, 2006, p. 3557-3564.
- [244] Clark, E.J., *Molecular and Microstructural Factors Affecting Mechanical Properties of Polymeric Cover Plate Materials*, Gaithersburg, MD, 1985, [Technischer Bericht].
- [245] Polidar, M., Katalytischer hydrolytischer Abbau von PLA durch Additivsysteme, Darmstadt, 1. November 2018, [Masterthesis].
- [246] Lanxess AG., *Versatile hydrolysis stabilization Stabaxol*, Köln, 2019, [Produktbroschüre].
- [247] Dorgan, J.R., Williams, J.S., Lewis, D.N., "Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects", in *Journal of Rheology*, AIP Publishing, Melville, NY, Vol. 43/Issue 5, 1999, p. 1141-1155.
- [248] Roesler, R., "Tris-3-(1-aziridino)propionates and their use in formulated products", in *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 50/Issue1, 2004, p. 1-27.

-
- [249] Groos, B., Antinukleierung von Polyamiden, Darmstadt, 25. Juli 2017, [Dissertation].
- [250] Menadiona, Performance Products (online), 2021, unter:
<https://www.menadiona.com/performance-products/>, [Zugriff: 16. Mai 2022].
- [251] Duan, X., Evans, D.G., Layered Double Hydroxides, Springer, Berlin, 2006.
- [252] DIN EN ISO 1133-1, Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten - Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren (ISO 1133-1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 1133-1:2011.
- [253] Gaines, G.L., "Acceleration of hydrolysis of bisphenol A polycarbonate by hindered amines", in Polymer Degradation and Stability, Elsevier, Amsterdam, Vol. 27/Issue1, 1990, p. 13-18.
- [254] Gert Blumenthal, Dietmar Linke, Siegfried Vieth, 2. Gruppe (II. Hauptgruppe) Erdalkalimetalle Beryllium Be, Magnesium Mg, Calcium Ca, Strontium Sr, Barium Ba, Radium Ra. In: BLUMENTHAL, G., LINKE, D., VIETH, S., Hg. *Chemie*. Wiesbaden: Teubner, 2006, S. 231-236. ISBN 978-3-519-03551-0.
- [255] TU Chemnitz, Professur Strukturleichtbau und Kunststoff-verarbeitung., Verbundvorhaben: Nachhaltige Verwertungsstrategien für Produkte und Abfälle aus biobasierten Kunststoffen, Chemnitz, November 2017, [Abschlussbericht].
- [256] Laufer, W., Neuwald, B., Bienmüller, M., Zusammensetzungen enthaltend polymeres Carbodiimid, Epoxid und Polyester-basierte Polymere, deren Herstellung und Verwendung, World Intellectual Property Organization, WO 2019/016143 A1, 24.01.2019.
- [257] Espartero, J.L., Rashkov, I., Li, S.M., Manolova, N., Vert, M., "NMR Analysis of Low Molecular Weight Poly(lactic acid)s", in Macromolecules, ACS Publishing, Washington, Vol. 29/Issue 10, 1996, p. 3535-3539.
- [258] Dechy-Cabaret, O., Martin-Vaca, B., Bourissou, D., "Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide", in Chemical reviews, ACS Publishing, Washington DC, Vol. 104/Issue 12, 2004, p. 6147-6176.
- [259] Yu, F., Liu, T., Zhao, X., Yu, X., Lu, A., Wang, J., "Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide", in Journal of Applied Polymer Science, Wiley, Hoboken, Vol. 125/S2, 2012, E99-E109.
- [260] Kaynak, C., Erdogan, A.R., "Mechanical and thermal properties of polylactide/talc microcomposites: before and after accelerated weathering", in Polymers for Advanced Technologies, Wiley, Hoboken, Vol. 27/Issue 6, 2016, p. 812-822.
- [261] Lee, C., Pang, M.M., Koay, S.C., Choo, H.L., Tshai, K.Y., "Talc filled polylactic-acid biobased polymer composites: tensile, thermal and morphological properties", in SN Applied Sciences, Springer Nature Switzerland, Berlin, Vol. 2/Issue 3, 2020.
- [262] Tolga, S., Kabasci, S., Duhme, M., "Progress of Disintegration of Polylactide (PLA)/Poly(Butylene Succinate) (PBS) Blends Containing Talc and Chalk Inorganic Fillers under Industrial Composting Conditions", in Polymers, MDPI, Basel, Vol. 13/Issue1, 2020.
- [263] Souza, D.H.S., Andrade, C.T., Dias, M.L., "Effect of synthetic mica on the thermal properties of poly(lactic acid)", in Polímeros Ciência e Tecnologia, ABPol, Sao Carlos, Vol. 24/ESP, 2014, p. 20-24.
- [264] Vidović, E., Faraguna, F., Jukić, A., "Influence of inorganic fillers on PLA crystallinity and thermal properties", in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Budapest, Vol. 127/Issue1, 2017, p. 371-380.

-
- [265] Saravana, S., Kandaswamy, R., "Investigation on the Mechanical and Thermal Properties of PLA/Calcium Silicate Biocomposites for Injection Molding Applications", in *Silicon*, Springer Nature BV, Dordrecht, Vol. 11/Issue 2, 2019, p. 1143-1150.
- [266] Amraoui, O., Einfluss mineralischer Füllstoffe auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Polylactid (PLA), Darmstadt, DE, 9. Mai 2022, [Bachelorthesis].
- [267] Kärtner Montanindustrie, Phlogopite MICA HLP (online), 2021, unter: <https://kmi.at/de/produktuebersicht/phlogopite-mica-hlp>, [Zugriff: 11. Mai 2022].
- [268] Kärtner Montanindustrie, Wollastonite (online), 2021, unter: <https://kmi.at/de/produktuebersicht/wollastonite>, [Zugriff: 11. Mai 2022].
- [269] Imerys., Product Data Sheet Steamic® T1 C A, Paris, 2021, [Produktdatenblatt].
- [270] Menges, G., Geisbüsch, P., "Die Glasfaserorientierung und ihr Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Spritzgießteile — Eine Abschätzmethode", in *Colloid and Polymer Science*, Springer Nature Switzerland, Basel, Vol. 260/Issue1, 1982, p. 73-81.
- [271] Ahmed, S., Jones, F.R., "A review of particulate reinforcement theories for polymer composites", in *Journal of Materials Science*, Springer Nature Switzerland, Basel, Vol. 25/Issue 12, 1990, p. 4933-4942.
- [272] Bückmann, A.J.P., Chen, Q., Overbeek, G.C., Stals, P.J.M., van der Zwaag, D., "Polymeric aziridines as benign crosslinkers for water-based coating applications", in *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer Nature Switzerland, Basel, 2022.
- [273] Xplore, Micro Compounders (online), 2019, unter: <https://www.xplore-together.com/products/micro-compounders>, [Zugriff: 30. Oktober 2019].

7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zuordnung der Biokunststoffe (in Anlehnung an ^[6, 9])	3
Abbildung 2: Flächen- und Wasserverbrauch versch. Biokunststoffe (Daten aus ^[11]).....	4
Abbildung 3: Thermische Eigenschaften versch. PLA Konfigurationen (nach ^[25, 26])	8
Abbildung 4: GWP verschiedener Kunststoffe (Daten aus ^[4, 30, 31])	10
Abbildung 5: Degradationskonstante gegen den pH-Wert ^[62] (Daten aus ^[59, 41, 63]).....	14
Abbildung 6: Beispielhafte Darstellung der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen PLA-Typen (nach ^[26])	15
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Hydrotalcit-Kristallstruktur (aus ^[129] und ^[130])	25
Abbildung 8: Degradationsrate als Funktion des pH-Werts ausgewählter wässriger Calciumsalzlösungen (aus ^[160])	28
Abbildung 9: Zeolith Typ A (li.) und Typ X/Y (re.) (aus ^[162])	29
Abbildung 10: Behinderung der Feuchtediffusion durch plättchenförmige Füllstoffe (in Anlehnung an ^[172]).....	30
Abbildung 11: Einsatzbereich verschiedener Antioxidantien (nach ^[125])	33
Abbildung 12: Kristallisationsgeschwindigkeit und kristalline Überstrukturen (nach ^[34] (a); nach ^[185] (b))	34
Abbildung 13: Materialeigenschaften von PLA über den gesamten Produktlebenszyklus.....	39
Abbildung 14: Methodisches Vorgehen.....	44
Abbildung 15: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion (210 °C) mit versch. Stabilisatoren	46
Abbildung 16: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion bei versch. Temperaturen	49
Abbildung 17: Molekulargewichtsverteilung von PBS und nach 5, 10 und 30-minütiger Extrusion.....	50
Abbildung 18: ¹ H-Spektrum des PBS 1 Rohmaterials	51
Abbildung 19: Postulierte Verzweigungsreaktion für das kommerzielle PBS und ¹ H-Spektrum des PBS vor (o.) und nach (u.) der 30-minütigen Verarbeitung	52
Abbildung 20: ¹ H-NMR-Spektren vor (l.), nach 2,5 (m.) und nach 5 (r.) Minuten Verarbeitung	53
Abbildung 21: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit versch. Antioxidantien.....	54
Abbildung 22: Molekulargewichtsverteilung und ¹ H-Spektrum des stabilisierten PBS (30 min)	55

Abbildung 23: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit biobasierten Antioxidantien	56
Abbildung 24: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit versch. Erythrit Konzentrationen.....	57
Abbildung 25: ¹ H Spektren vor (l.), nach 2,5 (m.) und nach 30 (r.) Minuten Verarbeitung mit 1 % Erythrit	58
Abbildung 26: Kraftverläufe (normiert) während der Langzeitextrusion mit versch. Metalldesaktivatoren.....	59
Abbildung 27: Kraftverläufe (normiert) versch. Blends während der Langzeitextrusion bei 190 °C	61
Abbildung 28: Kraftänderung in Abhängigkeit des PBS-Gehalts.....	61
Abbildung 29: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLA + Inhibitoren)	64
Abbildung 30: Molekulargewichtsverteilung der mit Inhibitoren stabilisierten PLLA Compounds.....	67
Abbildung 31: Verhältnis von MVR zu M _w und M _n	68
Abbildung 32: ¹ H-NMR Spektrum des PolyU	71
Abbildung 33: Veränderung der ¹ H-NMR Signale des PolyU während der Hydrolyse	73
Abbildung 34: ¹ H-NMR Signale des teilhydrolysierten PolyU	74
Abbildung 35: Veränderung der ¹ H-NMR Signale der funktionellen Gruppen (li.: COOH - Stearinsäure; re.: N-(CH ₂) ₂ - PolyU) während der Reaktion	76
Abbildung 36: Abkühlkurven (10 K/min) der PLA Compounds mit Hydrolyseinhibitoren	77
Abbildung 37: 2. Aufheizkurven (10 k/min) der PLA Compounds mit Hydrolyseinhibitoren	78
Abbildung 38: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLA + versch. Aziridine).....	82
Abbildung 39: TGA-Kurven der eingesetzten aziridinbasierten Inhibitoren und PLLA + Aziridin Compounds.....	83
Abbildung 40: ¹ H-NMR Spektrum des HDU-P	85
Abbildung 41: Zeitaufgelöste Entwicklung (alle 3 Stunden) der ¹ H-NMR Signale des HDU-P während der Hydrolyse	87
Abbildung 42: Veränderung der ¹ H-NMR Signale der funktionellen Gruppen (l: Stearinsäure; r: HDU-P) während der Reaktion	88
Abbildung 43: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Na-Salze)	89
Abbildung 44: Molekulargewichtsverteilung der mit Natriumsalzen stabilisierten PLLA Compounds.....	91
Abbildung 45: 1. Abkühlkurve der mit Na-Salzen stabilisierten PLLA Compounds	92

Abbildung 46: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Oxide/Carbonate)	93
Abbildung 47: Molekulargewichtsverteilung der mit HTC 1 stabilisierten PLLA Compounds	95
Abbildung 48: Änderung des MVR-Werts über den pH-Wert	96
Abbildung 49: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + versch. Feuchteregeulatoren)	97
Abbildung 50: Molekulargewichtsverteilung der mit Zeolith 13X stabilisierten PLLA Compounds	99
Abbildung 51: Einfluss des Zeolith-Gehalts auf die Feuchtaufnahme der PLLA Compounds	100
Abbildung 52: TGA-Kurve eines konditionierten Zeolith 13X	101
Abbildung 53: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + HSK)	102
Abbildung 54: Molekulargewichtsverteilung der mit HSK stabilisierten PLLA Compounds	104
Abbildung 55: Kraftverläufe (normiert) mit verschiedenen Inhibitoren stabilisierter Compounds	105
Abbildung 56: Abkühlkurven (10 K/min) der PLA Compounds mit Inhibitor(-kombination)	106
Abbildung 57: Veränderung der Hydrolyse des PolyU bei 60 °C in Abhängigkeit des pH-Werts (li. pH:7; re. pH:2,1)	107
Abbildung 58: Einfluss des Additivgehalts auf den MVR-Anstieg	109
Abbildung 59: Einfluss des HTC 1 Anteils an der stabilisierenden Wirkung von 0,5 % PolyU	110
Abbildung 60: Molekulargewichtsverteilung im Verlauf der 7-wöchigen Wasserlagerung (60°C)	111
Abbildung 61: Einfluss des PolyU Anteils bei Zugabe von 0,5 % HTC 1	112
Abbildung 62: Einfluss des Additivgehalts bei 1:1 Verhältnis von PolyU und HTC	113
Abbildung 63: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + HSK (versch. HTC))	115
Abbildung 64: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLLA + HSK (versch. Carbonate))	117
Abbildung 65: Änderung des MVR-Werts über den pH-Wert des Additivs	118
Abbildung 66: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Mehrfachextrusion)	119
Abbildung 67: MVR-Werte während der Wasserlagerung (PLA-Rezyklat)	122
Abbildung 68: Molekulargewichtsverteilung der stabilisierten rPLA Compounds	124

Abbildung 69: ¹ H-Spektrum von PLLA und rPLA im Bereich der Methyl-Seitengruppe	125
Abbildung 70: MVR-Werte während der Wasserlagerung stabilisierter PBS Compounds	126
Abbildung 71: Molekulargewichtsverteilungen der gealterten PBS-Compounds	128
Abbildung 72: 1. Aufheiz- (5 K/min) (li.) und 1. Abkühlkurve (10 K/min) (re.) der PBS 2 Compounds mit und ohne PolyU	129
Abbildung 73: DSC-Tiegel nach 2 Zyklen (li. PBS 2; re. 2,0 % PolyU)	129
Abbildung 74: MVR-Werte während der Wasserlagerung stabilisierter PLA/PBS Blends	131
Abbildung 75: DSC-Kurven (1. Abkühlen) der nukleierten bzw. hydrolysestabilisierten Compounds	135
Abbildung 76: MVR-Werte während der Wasserlagerung von nukleiertem/stabilisierten PLLA	136
Abbildung 77: Molekulargewichtsverteilungen der nukleierten/stabilisierten Compounds..	137
Abbildung 78: Änderung des MVR-Werts während Lagerung bei 150 °C	138
Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilung (li.) und ¹ H-NMR-Spektren der gealterten Proben	139
Abbildung 80: MVR-Werte während der Wasserlagerung von langzeitstabilisiertem PLLA ..	140
Abbildung 81: Veränderung des MVR im Verlauf der Ofenalterung bei 100 °C	141
Abbildung 82: Gewichtsverlust von unstabilisiertem PLLA während der Ofenalterung	143
Abbildung 83: TGA-Kurven der gefüllten PLLA Compounds (Daten aus ^[266])	146
Abbildung 84: MVR-Werte der gefüllten PLLA Compounds während der Wasserlagerung (Daten aus ^[266])	148
Abbildung 85: Molekulargewichtsverteilung der PLLA Compounds (gefüllt) während der Alterung	149
Abbildung 86: Veränderung des MVR im Verlauf der Ofenalterung bei 100 °C (PLLA gefüllt)	150
Abbildung 87: Beispielhafte Darstellung des Mikrocompounders und des Messprinzips zur Bestimmung der Kraft ^[273]	160
Abbildung 88: Schneckenkonfiguration des Thermo Process 11 Mini-Extruder	161
Abbildung 89: Hydrolysealterung im Wärmeschrank	162

7.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Innere und äußere Alterungsvorgänge nach ^[34]	11
Tabelle 2: Liste der in der EU zugelassenen Säureregulatoren ^[145]	26
Tabelle 3: Übersicht versch. Nukleierungsmittel in PLA bzw. Biokunststoffen	36
Tabelle 4: Thermische Eigenschaften der Compounds vor (oben) und nach (unten) der Hydrolysealterung (14 Tage).....	79
Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften der Compounds (PLA + Inhibitoren)	80
Tabelle 6: Übersicht versch. kommerziell verfügbarer polyfunktioneller Aziridine (PFA)	81
Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der Compounds mit Säureregulator	92
Tabelle 8: Molekulargewichte der PLA/PBS Blends nach der Wasserlagerung.....	132
Tabelle 9: Kristallisationsverhalten von nukleiertem PLLA (10 K/min Kühlrate)	133
Tabelle 10: PLLA-Feuchtegehalt bei verschiedenen Umgebungsbedingungen.....	142
Tabelle 11: Kristallisationsverhalten bei der 1. Abkühlkurve (10 K/min) der gefüllten Compounds (Daten aus ^[266])	145
Tabelle 12: Mechanische Kennwerte der gefüllten Compounds (Daten aus ^[266])	147
Tabelle 13: Verwendete Kunststoffe.....	157
Tabelle 14: Verwendete Additive	157
Tabelle 15: Übersicht Hydrolysestabilisatorkombinationen (HSK)	159
Tabelle 16: Übersicht verwendete mineralische Füllstoffe.....	160
Tabelle 17: Temperaturprofil für die PLA, PLA/PBS-Blend (oben) und die PBS (unten) Verarbeitung	161
Tabelle 18: Prüftemperatur und Prüfgewicht für die MVR-Messungen	163

7.4. Schemaverzeichnis

Schema 1: Umwandlung von Glucose zu Milchsäure (nach ^[13, 14])	6
Schema 2: Verschiedene Syntheserouten für hochmolekulares PLA (nach ^[18]).....	7
Schema 3: Syntheseroute für PBS (nach ^[28])	9
Schema 4: Sauer katalysierte Ester-Hydrolyse am Beispiel von PLA	12
Schema 5: Mechanismen der thermischen Degradation von PLA (nach ^[13, 24, 80, 81]).....	17
Schema 6: Mechanismen der thermischen Degradation von PBS (nach ^[95]).....	19
Schema 7: Postulierte Stabilisierungsmechanismen der Carbodiimide (nach ^[96, 103]).....	20
Schema 8: Zersetzung der Carbodiimide zu Isocyanaten (nach ^[104]).....	21
Schema 9: Endgruppenreaktionen verschiedener funktioneller Additive ^[13, 75, 113, 114]	22
Schema 10: Stabilisierungsmechanismen primärer und sekundärer Antioxidantien (nach ^[125, 180])	32
Schema 11: Mögliche Reaktion von PolyU mit Feuchtigkeit.....	70
Schema 12: Mögliche Reaktion von PolyU mit PLA.....	71
Schema 13: Syntheseroute der bifunktionellen Aziridinderivate	83
Schema 14: Mögliche Reaktion zwischen HDU-P und Feuchtigkeit	86

8. Anhang

Anhang 1: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 29)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	12,9 ± 0,8	39,8 ± 0,4	114,24 ± 1,1	396,9 ± 3,1	---
2,0 % mCDI	11,4 ± 0,1	17,7 ± 0,7	25,9 ± 0,6	57,0 ± 1,4	300,0 ± 0
2,0 % pCDI	10,1 ± 0,5	12,1 ± 0,2	15,9 ± 0,1	20,2 ± 0,7	41,61 ± 0,9
2,0 % KV	3,85 ± 0,5	7,8 ± 0,2	26,7 ± 0,5	104,5 ± 1,3	800 ± 0
2,0 % ESBO	11,9 ± 0,4	24,0 ± 0,6	50,8 ± 0,6	174,6 ± 1,5	400 ± 0
2,0 % PolyU	14,9 ± 0,6	14,5 ± 0,02	14,5 ± 0,02	14,6 ± 0,2	19,7 ± 0,9

Anhang 2: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 38)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PLLA	9,65 ± 0,6	22,12 ± 0,03	56,8 ± 2,1	---	---
2,0 % HDU-P	26,4 ± 0,2	60,9 ± 1,0	90,4 ± 2,5	290,9 ± 6,7	---
1,67 % HDU-P	22,9 ± 1,7	45,13 ± 0,2	59,1 ± 0,8	214,63 ± 0,6	---
2,0 % PolyU	10,88 ± 0,2	15,2 ± 0,02	16,2 ± 0,03	26,0 ± 0,5	60,6 ± 0,6

Anhang 3: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 43)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	12,9 ± 0,8	39,8 ± 0,4	114,24 ± 1,1	396,9 ± 3,1	---
2,0 % Na-Oxa.	10,9 ± 0,3	36,8 ± 0,2	116,8 ± 2,5	251,2 ± 0,5	---
2,0 % Na-Suc.	12,8 ± 0,1	19,6 ± 0	26,7 ± 2,4	34,8 ± 2,0	76,1 ± 1,4
2,0 % Na-tar.	10,3 ± 0,01	19,4 ± 0,1	24,5 ± 1,0	33,5 ± 0,3	83,7 ± 3,5

2,0 % Na-Fum.	11,0 ± 0,1	19,5 ± 0	28,7 ± 0,1	37,9 ± 2,4	116,2 ± 1,9
2,0 % Na-Cit.	9,28 ± 0,04	17,5 ± 0,2	19,9 ± 0,7	27,5 ± 1,2	53,7 ± 2,4
2,0 % Na-Phy.	13,2 ± 0,5	17,5 ± 0,04	23,1 ± 0,1	26,3 ± 0,3	52,6 ± 1,4

Anhang 4: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 46)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm³/10 min]				
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	9,26 ± 0,5	57,3 ± 2,6	73,8 ± 0,4	105,6 ± 10,2	---
2,0 % CaO	18,5 ± 2,4	12,1 ± 0,2	14,3 ± 0,04	18,3 ± 0,5	54,0 ± 0,2
2,0 % MgO	7,03 ± 0,02	13,9 ± 0,9	14,4 ± 0,01	17,3 ± 0,2	37,2 ± 0,9
2,0 % CaCO₃	7,77 ± 0,11	15,0 ± 0,04	15,2 ± 0,2	22,1 ± 0,5	48,0 ± 0,7
2,0 % MgCO₃	6,24 ± 0,01	11,3 ± 0,9	11,4 ± 0,04	15,8 ± 0,3	34,3 ± 0,3
2,0 % HTC 1	10,5 ± 0,2	11,9 ± 0,1	16,0 ± 0,1	19,4 ± 0,1	37,0 ± 0,6

Anhang 5: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 49)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm³/10 min]				
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	12,9 ± 0,8	39,8 ± 0,4	114,24 ± 1,1	396,9 ± 3,1	---
2,0 % Silica	11,5 ± 0,4	35,6 ± 0,3	99,2 ± 1,6	375,0 ± 25,0	---
2,0 % 13X	12,0 ± 0,7	15,1 ± 0,5	22,7 ± 0,7	35,1 ± 0,1	122,8 ± 2,8
2,0 % Zeo381	8,01 ± 0,4	14,8 ± 0,5	22,3 ± 0,1	34,8 ± 0,2	73,4 ± 4,8

Anhang 6: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 53)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]					
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	10,8 ± 1,3	39,2 ± 2,2	95,9 ± 6,8	400 ± 0	---
2,0 % HSK 1 (1:3)	8,76 ± 0,3	8,91 ± 0,2	9,03 ± 0,2	9,88 ± 0,1	11,3 ± 0,2
2,0 % HSK 1 (1:1)	10,2 ± 0,1	9,41 ± 0,4	9,09 ± 0,5	9,96 ± 0,1	11,5 ± 0,2
2,0 % HSK 2 (1:3)	6,94 ± 0,03	8,69 ± 0,3	10,6 ± 0,1	15,4 ± 0,8	24,8 ± 1,0
2,0 % HSK 2 (1:1)	7,23 ± 0,3	7,96 ± 0,4	8,38 ± 0,2	8,88 ± 0,5	11,4 ± 0,4

Anhang 7: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 58)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]			
	0 Wochen	1 Woche	2 Woche
0,5 % PolyU	8,70 ± 0,2	28,2 ± 0,2	132,3 ± 0,7
1,0 % PolyU	10,6 ± 1,2	12,6 ± 0,02	31,0 ± 0,1
2,0 % PolyU	14,9 ± 0,6	14,6 ± 0,2	19,7 ± 0,9
1,0 % HTC 1	9,20 ± 0,2	21,7 ± 0,4	27,7 ± 0,01
2,0 % HTC 1	10,5 ± 0,2	19,4 ± 0,1	37,0 ± 0,6
4,0 % HTC 1	6,40 ± 0,3	11,7 ± 0,0	19,3 ± 0,6

Anhang 8: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 59, Abbildung 61, Abbildung 62)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]					
	0 Tage	1 Woche	3 Wochen	5 Wochen	7 Wochen
0,5 % PolyU + 0,5 % HTC 1	9,66 ± 0,65	10,7 ± 0,2	13,4 ± 0,1	20,6 ± 0,3	39,8 ± 0,3
0,5 % PolyU + 1,0 % HTC 1	9,79 ± 0,1	10,7 ± 0,04	12,6 ± 0,03	17,2 ± 0,6	27,9 ± 0,2

0,5 % PolyU + 1,5 % HTC 1	9,63 ± 0,1	9,91 ± 0,1	11,5 ± 0,1	15,4 ± 0,03	22,6 ± 0,2
0,5 % PolyU + 3,0 % HTC 1	9,01 ± 0,5	9,65 ± 0,1	11,3 ± 0,0	15,0 ± 0,04	21,2 ± 0,2
1,0 % PolyU + 0,5 % HTC 1	10,2 ± 0,04	12,3 ± 0,1	15,5 ± 0,2	25,9 ± 0,2	59,0 ± 0,4
2,0 % PolyU + 0,5 % HTC 1	10,8 ± 0,2	16,0 ± 0,5	24,9 ± 0,6	54,8 ± 0,2	229,7 ± 6,9
1,0 % PolyU + 1,0 % HTC 1	10,3 ± 0,0	11,9 ± 0,04	14,6 ± 0,1	21,2 ± 0,4	42,7 ± 0,1
2,0 % PolyU + 2,0 % HTC 1	10,5 ± 0,1	13,3 ± 0,2	16,5 ± 0,1	26,7 ± 0,2	51,3 ± 2,2

Anhang 9: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 63)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm³/10 min]				
	0 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PLLA	9,65 ± 0,6	22,2 ± 0,03	56,8 ± 2,1	---	---
2,0 % HSK 1 (1:3)	10,71 ± 0,1	21,0 ± 0,3	23,5 ± 0,8	29,6 ± 0,4	40,1 ± 0,9
2,0 % HSK 3 (1:3)	12,25 ± 0,3	10,2 ± 0,03	11,1 ± 0,2	13,9 ± 0,1	16,2 ± 0,01
2,0 % HSK 4 (1:3)	16,7 ± 0,5	18,8 ± 0,3	23,4 ± 0,2	27,2 ± 0,5	31,3 ± 0,0
2,0 % HSK 5 (1:3)	10,1 ± 0,3	11,6 ± 0,1	11,9 ± 0,1	16,5 ± 0,1	16,7 ± 0,3
2,0 % HSK 6 (1:3)	10,9 ± 0,4	15,9 ± 0,2	18,9 ± 0,04	22,5 ± 0,1	23,4 ± 0,1
2,0 % HSK 7 (1:3)	11,4 ± 0,5	17,6 ± 0,3	22,3 ± 0,1	25,1 ± 0,3	33,6 ± 1,5

Anhang 10: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 64)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	9,26 ± 0,5	73,8 ± 0,4	105,6 ± 10,2	---
2,0 % HSK 8 (1:3)	7,78 ± 0,1	8,56 ± 0,2	9,28 ± 0,1	11,5 ± 0,2
2,0 % HSK 9 (1:3)	7,65 ± 0,2	9,49 ± 0,2	11,7 ± 0,1	14,3 ± 0,3
2,0 % HSK 10 (1:3)	9,88 ± 0,2	11,2 ± 0,04	12,0 ± 0,0	13,8 ± 0,02

Anhang 11: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 66)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]					
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA (1)	13,2 ± 0,2	42,2 ± 0,6	97,7 ± 2,3	309,4 ± 7,9	---
PLLA (2)	15,1 ± 1,0	44,0 ± 0,2	98,7 ± 1,7	273,9 ± 0,4	---
PLLA (3)	15,8 ± 0,4	43,6 ± 0,1	90,9 ± 5,2	336,0 ± 20,7	---
PLLA (4)	16,1 ± 0,7	44,6 ± 0,9	77,9 ± 7,3	339,6 ± 11,7	---
PLLA (5)	16,5 ± 0,6	41,6 ± 0,5	83,8 ± 0,3	274,1 ± 1,0	---
2,0 % HSK 1 (1:3) (1)	10,2 ± 0,2	11,1 ± 0,2	10,7 ± 0,2	11,6 ± 0,1	15,9 ± 0,3
2,0 % HSK 1 (1:3) (2)	10,8 ± 0,3	11,1 ± 0,2	12,7 ± 0,1	13,4 ± 0,1	17,6 ± 0,6
2,0 % HSK 1 (1:1) (3)	10,7 ± 0,1	11,9 ± 0,3	13,8 ± 0,9	14,1 ± 0,3	18,1 ± 0,4
2,0 % HSK 1 (1:3) (4)	10,8 ± 0,1	11,8 ± 0,2	12,3 ± 0,3	14,3 ± 0,2	18,4 ± 0,2
2,0 % HSK 1 (1:1) (5)	11,7 ± 0,3	12,4 ± 0,3	13,1 ± 0,1	14,3 ± 0,3	19,0 ± 0,1

Anhang 12: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 67)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
rPLA	14,8 ± 0,6	45,3 ± 0,1	74,5 ± 2,5	300 ± 0	---
2,0 % PolyU	25,7 ± 1,6	19,3 ± 0,6	19,1 ± 0,1	23,0 ± 0,3	45,3 ± 0,0
2,0 % HTC 1	17,4 ± 2,0	42,6 ± 0,8	43,6 ± 1,3	220,5 ± 30,5	---
2,0 % 13X	15,9 ± 2,6	38,9 ± 0,9	55,0 ± 0,5	290 ± 10	---
2,0 % pCDI	11,3 ± 0,4	11,1 ± 0,03	11,0 ± 0,3	11,8 ± 0,3	12,8 ± 0,4
2,0 % HSK 1 (1:3)	13,0 ± 1,2	22,5 ± 0,1	29,1 ± 0,6	74,63 ± 4,6	575 ± 75
2,0 % HSK 1 (1:3) + 1,0 % KV	7,89 ± 0,6	10,4 ± 0,5	10,7 ± 0,2	20,1 ± 3,0	93,2 ± 6,5
2,0 % HSK 2 (1:1)	11,4 ± 2,0	22,8 ± 2,4	30,7 ± 0,2	90,8 ± 11,9	---
2,0 % HSK 2 (1:3) + 1,0 % KV	4,94 ± 1,1	6,82 ± 0,1	8,38 ± 0,04	21,62 ± 6,0	186,7 ± 23,7

Anhang 13: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 70)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (150°C / 10,0 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PBS 2	22,0 ± 0,2	39,5 ± 4,3	63,9 ± 0,1	189,2 ± 0,6	570,9 ± 58,0
2,0 % pCDI	13,0 ± 0,1	18,7 ± 0,03	25,2 ± 0,1	47,0 ± 0,3	82,47 ± 0,9
2,0 % HTC 1	20,1 ± 0,3	60,8 ± 1,6	97,5 ± 1,1	247,1 ± 5,0	537,2 ± 53
2,0 % CaCO ₃	20,8 ± 0,4	39,4 ± 0,8	57,1 ± 1,4	161,0 ± 2,6	471,9 ± 40
2,0 % HSK 1 (1:3)	6,46 ± 0,0	6,77 ± 0,3	11,1 ± 0,8	25,0 ± 0,4	51,8 ± 1,3
2,0 % HSK 8 (1:3)	2,71 ± 0,6	6,59 ± 0,0	9,39 ± 0,0	25,4 ± 0,01	61,0 ± 3,8

Anhang 14: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 74)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 3,80 kg) [cm ³ /10 min]					
	0 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PLLA/PBS 2 (3:1)	23,3 ± 2,1	141,8 ± 5,2	277,2 ± 15,5	434,4 ± 11,3	---
2,0 % pCDI	13,2 ± 0,3	22,7 ± 0,6	31,5 ± 0,4	65,8 ± 0,3	175,0 ± 5,2
2,0 % PolyU	10,3 ± 0,3	9,58 ± 0,0	10,8 ± 0,3	17,5 ± 0,4	47,2 ± 0,1
2,0 % HTC 1	16,2 ± 0,2	29,8 ± 0,3	37,8 ± 0,5	73,7 ± 0,1	173,71 ± 4,0
2,0 % CaCO₃	16,5 ± 0,02	32,4 ± 0,03	44,2 ± 0,7	87,3 ± 0,4	191,1 ± 0,04
2,0 % HSK 1 (1:3)	13,5 ± 0,1	16,9 ± 0,4	19,0 ± 0,2	29,0 ± 0,3	46,3 ± 0,02
2,0 % HSK 8 (1:3)	13,8 ± 0,04	17,6 ± 0,1	21,1 ± 0,3	32,6 ± 0,3	46,7 ± 6,3

Anhang 15: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 76)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PLLA	14,5 ± 0,4	300 ± 0	---	---
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 3	9,78 ± 0,3	10,3 ± 0,04	13,5 ± 0,1	18,7 ± 0,3
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4	9,85 ± 0,2	11,1 ± 0,04	14,0 ± 0,2	19,9 ± 0,01
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 8	9,57 ± 0,5	9,95 ± 0,2	12,9 ± 0,2	16,6 ± 0,3

Anhang 16: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 78)

MVR-Werte im Verlauf der 150°C Ofenalterung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]		
Stunden	PLLA	2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4
0	11,1	9,00
24	34,8	-
48	160,8	18,25
72	128,6	22,3
96	272,6	25,6
168	97,8	40,9
240	125,5	69,5

Anhang 17: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 80)

MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PLLA	10,8 ± 0,1	70,1 ± 1,5	---	---
2,0 % HSK 1 (1:3)	12,4 ± 0,3	11,8 ± 0,1	13,7 ± 0,3	15,2 ± 0,3
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4	11,2 ± 0,2	11,5 ± 0,1	14,0 ± 0,2	16,9 ± 0,1
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,2 % LZWS 1	11,2 ± 0,0	11,3 ± 0,3	14,1 ± 0,1	16,0 ± 0,03
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,2 % LZWS 2	11,0 ± 0,4	11,7 ± 0,0	14,0 ± 0,03	16,5 ± 0,1
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,2 % LZWS 3	11,8 ± 0,03	11,8 ± 0,4	14,0 ± 0,02	16,5 ± 0,3
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,1 % LZWS 1 + 0,1 % LZWS 2	11,7 ± 0,04	11,2 ± 0,1	14,2 ± 0,2	15,9 ± 0,1

2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,1 % LZWS 1 + 0,1 % LZWS 3	11,8 ± 0,5	11,8 ± 0,0	14,3 ± 0,1	16,3 ± 0,2
--	------------	------------	------------	------------

Anhang 18: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 81)

Stunden	MVR-Werte im Verlauf der 100°C Ofenalterung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]						
	PLLA	0,5 % NKM 4	0,2 % LZWS 1	0,2 % LZWS 2	0,2 % LZWS 3	0,1 % LZWS 1 + 0,1 % LZWS 2	0,1 % LZWS 1 + 0,1 % LZWS 3
0	11,8	10,7	10,6	11,0	11,9	11,2	10,9
48	12,0	12,4	11,6	33,8	12,1	18,4	12,2
96	13,2	12,4	12,8	65,5	13,3	33,4	13,3
216	16,2	15,0	16,0	158,8	16,9	73,7	16,7
360	24,2	20,2	23,5	---	24,5	200,5	24,9
504	30,9	24,6	30,4	---	32,8	310,3	35,4
600	37,0	29,1	37,2	---	40,4	384,4	40,0
744	60,2	43,0	54,6	---	64,61	---	63,5
840	81,3	58,0	80,7	---	89,5	---	90,3
1008	137,6	94,4	135,1	---	157,9	---	157,8
1248	269,5	208,0	240,8	---	342,1	---	342,8
1512	---	417,0	---	---	---	---	314,4
1752	---	---	---	---	---	---	---
2016	---	---	---	---	---	---	---

Anhang 19: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 81)

Stunden	MVR-Werte im Verlauf der 100°C Ofenalterung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]							
	PLLA	2,0 % HSK 1 (1:3)	2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4	2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,2 % LZWS 1	2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,2 % LZWS 2	2,0 % HSK 1 (1:3) +0,5 % NKM 4 + 0,2 % LZWS 3	2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,1 % LZWS 1 + 0,1 % LZWS 2	2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % NKM 4 + 0,1 % LZWS 1 + 0,1 % LZWS 3
0	11,8	12,4	11,2	11,2	11,0	11,8	11,7	11,8
48	12,0	12,7	11,1	12,4	11,5	11,6	11,1	11,1
96	13,2	12,2	10,4	10,8	11,3	11,4	11,5	11,3
216	16,2	13,6	11,5	11,1	12,7	12,0	11,5	11,6
360	24,2	13,1	11,7	11,8	12,2	14,3	12,1	13,1
504	30,9	14,8	12,1	12,1	12,6	12,3	12,0	12,1
600	37,0	14,0	11,6	11,8	12,7	13,0	12,8	12,7
744	60,2	14,2	12,0	11,8	12,5	12,7	11,9	12,5
840	81,3	14,7	12,4	12,5	13,1	12,9	13,7	13,1
1008	137,6	15,4	13,0	13,0	14,0	13,7	13,3	14,1
1248	269,5	16,2	14,0	14,5	15,0	14,8	13,9	14,5
1512	---	19,8	15,6	18,2	17,4	16,9	17,0	17,7
1752	---	21,3	20,5	20,5	20,9	20,0	20,2	22,6
2016	---	30,1	23,4	23,7	25,6	23,6	23,8	24,9

Anhang 20: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 84)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 3,80 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage
PLLA	10,9 ± 0,02	16,6 ± 0,3	33,6 ± 0,3	93,6 ± 3,0	430 ± 50
0,5 % Talk	10,5 ± 0,1	15,8 ± 0,03	28,6 ± 0,4	73,9 ± 0,4	246,3 ± 53
1,0 % HLP 1	10,4 ± 0,2	14,1 ± 0,1	22,0 ± 0,6	40,1 ± 1,1	178,6 ± 7,6
1,0 % HLP 2	104 ± 0,2	15,2 ± 0,1	27,3 ± 0,6	65,1 ± 1,2	355,2 ± 75
1,0 % WST	10,3 ± 0,1	12,2 ± 0,1	13,8 ± 0,1	16,0 ± 0,2	22,5 ± 0,2
20,0 % Talk	6,59 ± 0,2	7,11 ± 0,02	7,3 ± 0,04	8,21 ± 0,2	11,5 ± 0,1
20,0 % HLP 1	7,18 ± 0,03	8,1 ± 0,4	8,20 ± 0,1	9,25 ± 0,1	13,7 ± 0,1
20,0 % HLP 2	6,11 ± 0,03	7,12 ± 0,0	7,62 ± 0,1	9,15 ± 0,0	16,0 ± 0,2
20,0 % WST	7,62 ± 0,1	8,97 ± 0,03	9,66 ± 0,11	11,6 ± 0,4	15,5 ± 0,5

Anhang 21: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 84)

	MVR-Werte im Verlauf der 60°C Wasserlagerung (190°C / 3,80 kg) [cm ³ /10 min]				
	0 Tage	4 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
PLLA	10,9 ± 0,02	16,6 ± 0,3	33,6 ± 0,3	93,6 ± 3,0	430 ± 50
2,0 % HSK 1 (1:3) + 0,5 % Talk	12,3 ± 1,4	11,4 ± 0,1	11,9 ± 0,3	13,4 ± 0,2	15,2 ± 0,4
2,0 % HSK 1 (1:3) + 1,0 % HLP 1	10,6 ± 0,2	11,7 ± 0,5	11,6 ± 0,3	13,4 ± 0,3	14,4 ± 0,3
2,0 % HSK 1 (1:3) + 1,0 % HLP 2	11,1 ± 0,2	11,5 ± 0,4	11,3 ± 0,3	12,7 ± 0,2	13,7 ± 0,2
2,0 % HSK 1 (1:3) + 20,0 % Talk	6,38 ± 0,1	6,07 ± 0,1	6,17 ± 0,1	7,95 ± 0,1	9,74 ± 0,2
2,0 % HSK 1 (1:3) + 20,0 % HLP 1	7,78 ± 0,02	7,72 ± 0,2	8,82 ± 0,2	11,9 ± 0,2	13,8 ± 0,2

2,0 % HSK 1 (1:3) + 20,0 % HLP 2	7,93 ± 0,2	6,57 ± 0,1	6,58 ± 0,1	7,6 ± 0,1	8,77 ± 0,1
2,0 % HSK 1 (1:3)	12,0 ± 0,1	11,7 ± 0,3	11,69 ± 0,2	13,2 ± 0,3	14,2 ± 0,3

Anhang 22: MVR-Werte während der Wasserlagerung (Abbildung 86)

Stunden	MVR-Werte im Verlauf der 100°C Ofenalterung (190°C / 2,16 kg) [cm ³ /10 min]							
	PLLA	20,0 % Talk	20,0 % HLP 1	20,0 % HLP 2	2,0 % HSK 1 (1:3) + 20,0 % Talk	2,0 % HSK 1 (1:3) + 20,0 % HLP 1	2,0 % HSK 1 (1:3) + 20,0 % HLP 2	2,0 % HSK 1 (1:3)
0	11,8	6,59	7,18	6,11	6,38	7,78	7,93	12,4
48	12,0	6,13	7,07	6,23	5,67	6,84	6,37	12,7
96	13,2	6,49	7,06	6,18	6,68	7,19	6,28	12,2
216	16,2	7,15	7,80	7,28	6,23	7,48	6,66	13,6
360	24,2	9,00	9,91	9,56	6,41	7,91	7,00	13,1
504	30,9	9,39	11,7	11,4	6,06	7,96	6,67	14,8
600	37,0	10,4	12,2	13,5	6,29	8,76	7,33	14,0
744	60,2	14,3	17,4	19,2	6,80	10,8	7,07	14,2
840	81,3	17,0	21,7	22,9	6,85	10,1	7,09	14,7
1008	137,6	23,3	33,9	32,6	7,26	11,6	7,34	15,4
1248	269,5	45,7	65,9	65,9	8,23	16,8	8,09	16,2
1512	---	95,4	128,5	141,55	10,0	26,4	9,49	19,8
1752	---	202,8	262,9	311,9	14,3	47,3	10,8	21,3
2016	---	375,0	---	---	20,0	100,2	15,5	30,1

Erklärungen

§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 vorherigen 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 Hallstein